

П-1336

3

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

УСПЕХИ  
НАУЧНОЙ  
ФОТОГРАФИИ

III

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР





778,3  
У-781

Редакционная коллегия:

член-корр. АН СССР *К. В. Чибисов* (отв. редактор),  
проф. *Ю. Н. Гороховский* (зам. отв. редактора),  
член-корр. АН СССР *Т. П. Кравец*, проф. *Е. М. Голдовский*,  
проф. *И. В. Козлов*, канд. техн. наук *В. Я. Михайлов*,  
проф. *И. Г. Тавер*, проф. *Г. П. Фаерман*,  
канд. хим. наук *В. И. Шеберстов*

94931.  
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
А. Н. Киргивской ССР

ОТ РЕДАКЦИИ

В настоящий том III «Успехов научной фотографии» входят переработанные доклады, читавшиеся на Совещании по основным проблемам научной фотографии, которое состоялось в Одессе в 1951 г.

Это совещание является шестым всесоюзным совещанием по научной фотографии. Следует напомнить историю предыдущих совещаний. Три из них были созваны до Великой Отечественной войны и три — после ее окончания. Первое совещание было создано в ноябре 1932 г. в Ленинграде Государственным оптическим институтом. Это совещание было посвящено всему комплексу проблем научной фотографии и кинофото-промышленности. Второе совещание было организовано в Москве в октябре 1937 г. химической группой Отделения технических наук Академии Наук СССР; оно рассматривало вопросы химико-фотографической промышленности. Третье довоенное совещание, созванное снова Государственным оптическим институтом, проходило в апреле 1941 г. в Ленинграде и имело своей целью рассмотрение научно-прикладных проблем светочувствительности фотографических материалов.

Три послевоенных совещания были организованы Комиссией по научной фотографии и кинематографии Академии Наук СССР, которая была создана в 1948 г. при Отделении химических наук Академии Наук СССР по инициативе академика С. И. Вавилова. Одно из них (четвертое) происходило в Москве в 1949 г. и было посвящено рассмотрению научно-технических применений фотографии и кинематографии, другое (пятое) состоялось в 1950 г. также в Москве; на этом совещании обсуждался широкий круг вопросов, относящихся к комплексной цветофотографической проблеме. Наконец, на шестом совещании, созванном в Одессе, в стенах Одесского государственного университета имени И. И. Мечникова, обсуждались основные проблемы научной фотографии, на которых зиждется вся техника фотографического метода, включая кинематографию. К таким основным проблемам относятся: природа светочувствительности и скрытого фотографического изображения, оптическая сенсibilизация фотографических слоев и процесс проявления.

Из приведенного краткого обзора истории совещаний по научной фотографии легко видеть, что круг вопросов, обсуждавшихся на каждом следующем совещании, постепенно суживался. Это объясняется тем, что за последние 25 лет фотографическая наука, опираясь на современные, весьма крупные достижения в области физики и химии, сделала столь большие успехи, что стало невозможным на одном совещании рассмотреть все стороны этой области знания. Приходится проводить совещания по отдельным проблемам с тем, чтобы иметь возможность подвергнуть их более глубокой дискуссии. Как раз в области тех проблем, которым посвящено VI Всесоюзное совещание в Одессе, имеется ряд принципиальных вопросов, требующих детального обсуждения.



В капиталистических странах перечисленные проблемы изучаются в отрыве от процессов, протекающих при получении фотографических эмульсий. В результате этого получаемые научные выводы носят неполный, абстрактный, а иногда даже метафизический характер. Для подтверждения сказанного достаточно указать на теорию центров светочувствительности, которая до последнего времени не могла стать ведущей теорией, способствовать прогрессу фотоэмульсионного дела и разрешать основные трудности практики.

По другому пути развивается фотографическая наука в Советском государстве. Следуя традициям советской науки, которая ставит непременным условием связь теории с практикой, в лабораториях трех научно-фотографических центров Советского Союза: в Москве, Ленинграде и Одессе, а также в научно-исследовательских лабораториях киноплёночных фабрик и киностудий, исследовательские работы в области указанных проблем всегда имели отношение к тем или иным сторонам фотографической техники.

Выбор г. Одессы местом совещания был вызван тем, что Научно-исследовательский институт физики при Одесском государственном университете имени И. И. Мечникова является одним из научных центров в области фотографии. Основой этого центра являются труды одного из старейших советских физиков — проф. Е. А. Кириллова, создавшего научную школу и в течение 25 лет непрерывно возглавляющего указанный институт. Работы Е. А. Кириллова и его учеников в области электронных процессов в реальных кристаллах в связи с образованием скрытого фотографического изображения представляют весьма большой интерес и имеют принципиальное значение для понимания механизма действия света и природы светочувствительности фотографических слоёв.

### Часть первая

## ПРИРОДА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И СКРЫТОЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ



Е. А. КИРИЛЛОВ

## НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО АБСОРБЦИИ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ГАЛОИДНОМ СЕРЕБРЕ

В настоящей статье кратко сообщается о новых работах по тонкой структуре спектра абсорбции фотохимической окраски, скрытого изображения и первичных центров в галоидном серебре. Работы выполнены научными сотрудниками З. М. Вирник (раздел 1 и 3) и Е. А. Нестеровской (раздел 2).

### 1. К вопросу о спектре фотохимической окраски и скрытого изображения в галоидном серебре

Исследования М. В. Савостьяновой [1], а также Гильша и Поля [2] показали, что в спектре абсорбции кристаллических слоев хлористого и бромистого серебра под действием света возникает новая полоса с максимумом в области длин волн, больших, чем граница собственного поглощения кристалла; эта полоса связывается обыкновенно с коллоидными частицами металлического серебра. С. И. Голуб и Е. А. Кириллов [3], применив дифференциальный метод, обнаружили в окрашенных светом кристаллах бромосеребряной эмульсии второй максимум в области собственного поглощения, недалеко от его границы. К аналогичным результатам пришли также П. В. Мейкляр и Е. К. Пуцейко [4], работавшие с плавленными кристаллическими слоями.

Автор с сотрудниками [5], исследуя очень тонкие и притом слабо окрашенные слои хлористого и бромистого серебра, нашел, что в этих условиях спектр фотохимической окраски обнаруживает гораздо более сложную структуру: при достаточной чувствительности установки наблюдается ряд максимумов, интенсивности которых меняются в широких пределах в зависимости от препарата, освещения и времени, тогда как положения максимумов по спектру остаются в пределах ошибок неизменными. Можно было проследить эту структуру на всем протяжении более подробно исследованной области — от 350 до 260 м $\mu$ . Т. Я. Сёра [6] мог констатировать наличие ее для AgCl и в области 248—450 м $\mu$ . Аналогичные результаты получили К. В. Шалимова и А. В. Белкина [7] в спектре поглощения сублимат-фосфоров AgCl—Ag в интервале 240—450 м $\mu$ .

Тонкая структура выступает тем отчетливее, чем слабее окраска и чем тоньше слой. С. Я. Плотичер [8], работавшая с тонкими слоями бромосеребряной эмульсии, показала, что с увеличением плотности окраски тонкая структура сглаживается и спектральная кривая приближается к обычному виду.

Тонкая структура связана, повидимому, с серебряными центрами небольших размеров, расположенными главным образом на поверхности



кристалла [5]. С увеличением экспозиции и ростом числа центров возможных их коагуляции и образованием крупных коллоидных частиц, спектрально характеризующихся кривыми Мн. Сглаживание структуры

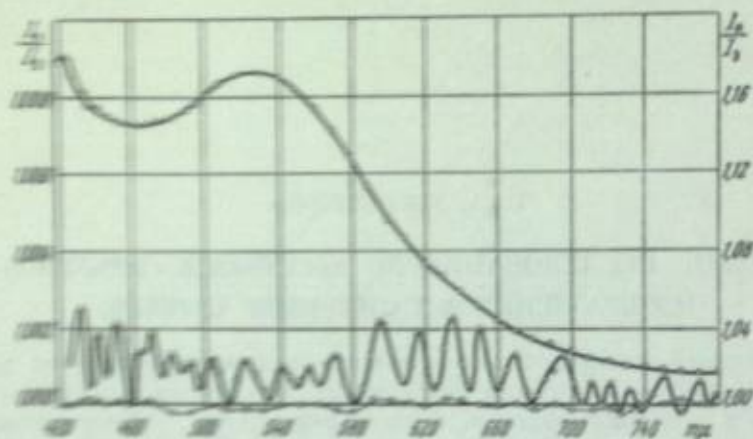


Рис. 1. Спектр поглощения скрытого изображения и видимой фотохимической окраски в AgBr.

может быть вызвано также просто расширением полос вследствие увеличения числа поглощающих центров.

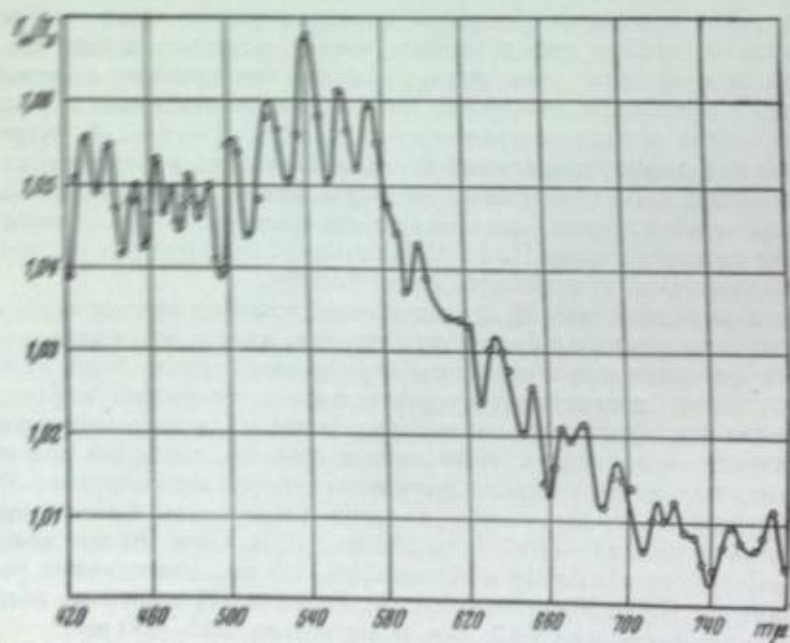


Рис. 2. Спектр поглощения фотохимической окраски в AgBr при разбавлении эмульсии в 10 раз.

Для выяснения вопроса нами были поставлены следующие опыты. Пластика с бромо- или хлоросеребряной эмульсией типа динимановской засвечивалась на одной и той же стороне дважды: сперва при экспозиции, подобранной так, чтобы эффект оставался в области скрытого изо-

бражения, затем вторично — до появления густой окраски. После каждой засветки измерялась абсорбция засвеченной части пластинки по отношению к незасвеченной. Результаты одной из серий опытов для бромистого серебра представлены на рис. 1. Здесь, как и на остальных рисунках, по оси ординат отложены отношения  $I_n/I_s$  — пропусканий незасвеченного и засвеченного полей пластинки; средняя кривая (масштаб слева) с ясно выраженной структурой получена после первой засветки, верхняя (масштаб справа), практически лишенная структуры, — после второй; нижняя контрольная кривая снята с чистой стеклянной пластинки.

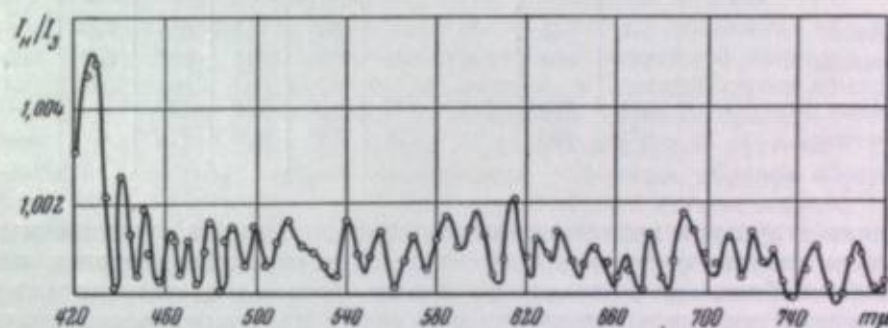


Рис. 3. Спектр поглощения фотохимической окраски в AgCl при разбавлении эмульсии в 100 раз.

Такой же экспозиции, как при второй засветке, подвергались пластинки, политые той же эмульсией, но разбавленной перед поливом в 10 раз раствором желатинной соответствующей концентрации. В этих условиях количество энергии, пришедшее на долю каждого кристалла, оставалось по порядку величины тем же. Следовательно, концентрация и состав центров в каждом отдельном кристалле должны были быть приблизительно такими же, как и в неразбавленной эмульсии, тогда как поглощение слоя в целом должно было соответственно уменьшиться. Если сглаживание структуры вызывается в основном расширением полос, то с уменьшением концентрации кристаллов структура должна вновь стать доступной наблюдению.

Опыт показывает, что это действительно имеет место: на полученной в этих условиях кривой рис. 2, структура выступает чрезвычайно отчетливо, выходя далеко за пределы ошибок измерения.

Аналогичные результаты получаются и для хлористого серебра.

В опытах с хлористым серебром исследовались также слои с концентрацией кристаллов, в 100 раз меньшей нормальной. Эффект такого разбавления показывает кривая рис. 3.

На кривой рис. 3 обращает на себя внимание сходство с кривыми для нормальных концентраций, но малых экспозиций, при которых плотность окраски не выходит за пределы скрытого изображения.

В табл. 1 сопоставлены спектральные положения максимумов в разбавленной и нормальной бромосеребряной эмульсии. Расхождения не превышают ошибок измерений.

Для хлоросеребряной эмульсии получены аналогичные результаты.

Таким образом, центры, с которыми связана тонкая структура спектра поглощения, играют существенную роль в поглощении света кристаллами засвеченной эмульсии как при малых экспозициях, соответствующих образованию скрытого изображения, так и при засветках, вызывающих интенсивную окраску слоев.



Таблица 1

Максимумы поглощения в разбавленной и нормальной бромосеребряной эмульсии

Эмульсия	Максимумы, мμ								
Нормальная . . . . .	431	441	450	463	471	480	490	500	521
Разбавленная . . . . .	430	440	451	463	470	480	490	502	522
Нормальная . . . . .	541	555	570	—	595	615	635	650	—
Разбавленная . . . . .	540	555	570	585	596	615	634	650	665
Нормальная . . . . .	671	695	710	720	730	750	770	—	—
Разбавленная . . . . .	675	693	712	720	730	750	770	—	—

Тонкая структура является, следовательно, одним из существенных признаков спектра фотохимической окраски и скрытого изображения. Условия ее наблюдаемости сводятся главным образом к достаточно малой концентрации центров в кристаллах или самих кристаллов в поглощающем слое при соответствующей точности измерений и густоте спектральных точек. Благоприятную роль в выделении тонкой структуры играет также высокая степень дисперсности галогидного серебра, так как центры, связанные с структурой, располагаются преимущественно на поверхности эмульсионных кристаллов.

Что касается коллоидных частиц или центров иного рода, то в условиях наших опытов (тонкие слои, низкая концентрация) они, по видимому, не улавливаются.

## 2. Спектр внутренних центров фотохимической окраски в кристаллах липпмановской эмульсии с бромистым и хлористым серебром

Возникновение фотохимической окраски и скрытого изображения связано, как известно, с образованием центров, представляющих собой элементарное серебро, выделяющееся как на поверхности, так и в глубине кристаллов галогидного серебра. Центры, расположенные на поверхности, принято называть внешними, глубинные — внутренними.

Внутренние центры, обычно не проявляемые, играют значительную роль в ряде фотографических явлений, связанных с нарушением закона взаимозаместимости; они также оказывают заметное влияние на светочувствительность фотографических слоев.

Исследование внутренних центров велось до сих пор фотографическими методами, давшими ряд ценных и интересных результатов. Однако, чтобы сделать эти центры доступными для проявления, приходится воздействовать на самый эмульсионный кристалл, изменяя этим топографию центров. Это обстоятельство не играет существенной роли, если задачей исследования является распределение центров на поверхности и в глубине кристалла; но если речь идет о структурных особенностях внутренних и внешних центров, то более предпочтительными были бы методы, при которых топография центров по возможности не нарушалась. Этому условию может удовлетворить оптический метод, состоящий в спектральном исследовании поглощения света в кристаллах, освобожденных со-

ответствующей обработкой от наружных центров, и сопоставлении спектров поглощения таких кристаллов и кристаллов необработанных, в которых преобладающую роль играют, как известно, поверхностные центры.

Оптический метод был применен нами к исследованию внутренних центров в кристаллах липпмановских эмульсий с бромистым и хлористым серебром. Измерения проводились дифференциальным методом на установке, описанной в предыдущих работах [5]. Поглощение центров исследовалось в области видимого спектра от 425 до 780 мμ через 3—5 мμ. Точность измерений составляла в среднем около 0,03% измеряемой величины. Ошибка в определении положения максимума не превышала 1—2 мμ.

Методика исследования состояла в следующем. Половина пластинки размером 8 × 8 см<sup>2</sup> засвечивалась под ртутной кварцевой лампой с фильтром, отсекающим видимую часть спектра; в каждой серии измерений одна из пластинок освещалась до появления окраски средней густоты, вторая — до более слабой, третья — до значительной густоты.

После засветки сперва измерялась обычным образом абсорбция засвеченной половины пластинки относительно незасвеченной. Получающийся в результате спектр поглощения принадлежит как внешним, так и внутренним центрам, с преобладающим влиянием внешних. Затем внешние центры разрушались соответствующей химической обработкой и проводилось вторичное измерение, дающее спектр внутренних центров.

Для устранения внешних центров применялся обычно 0,1—0,2%-ный раствор двуххромовокислого калия с серной кислотой, с последующей промывкой в 1%-ном растворе азотнокислого калия и в дистиллированной воде. Для пластинки с хлористым серебром применялся также 0,2%-ный раствор сулемы. При погружении в раствор пластинки обесцвечивались почти мгновенно; однако для большей уверенности они выдерживались в ванне около 2 мин.

Второе измерение следовало сейчас же после обработки пластинки, чтобы не возникли новые поверхностные центры под действием желатинны. Из тех же соображений при обработке сулемой пластинка промывалась лишь короткое время, чтобы сохранить в слое следы сулемы. Впрочем, при достаточной однородности слоя вновь образующиеся внешние центры должны распределяться практически равномерно по всей поверхности пластинки и, следовательно, не могут заметно исказить спектральную кривую внутренних центров. Те же соображения относятся и к возможному влиянию измерительного света.

Результаты двух серий измерений, для хлористого и бромистого серебра, при средней степени засветки показаны на рис. 4 и 5, на которых нижняя кривая соответствует измерению до обработки, верхняя — после удаления внешних центров.

Как показывают рисунки, спектральные кривые внутренних центров характеризуются системой максимумов, расположенных на тех же местах, что и в обычном спектре фотохимической окраски, в котором преобладающую роль играют внешние центры; однако распределение интенсивности оказывается иным. В средней части спектра отчетливо выделяется группа максимумов, интенсивности которых резко повышены по сравнению с остальными. Красная граница группы в AgCl и AgBr проходит соответственно около 610 и 650 мμ; границы с другой стороны лежат в пределах 490—510 мμ в AgCl и 460—480 мμ в AgBr. Таким образом, группа в бромистом серебре несколько сдвинута, по сравнению с хлористым, в сторону более длинных волн. В соответствии с этим наиболее интенсивными максимумами в хлористом серебре оказываются 520, 540 и



570  $\text{m}\mu$ , а в бромистом серебре — 600 и 620  $\text{m}\mu$ . Ширина группы в бромистом серебре, по видимому, несколько больше.

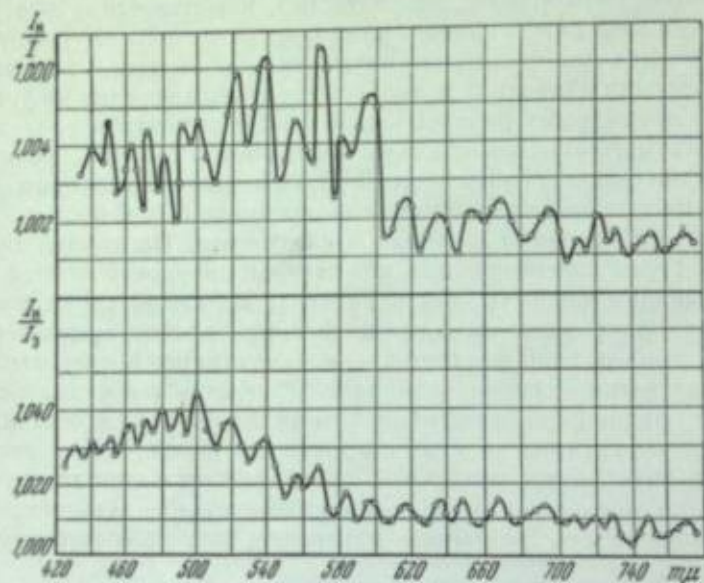


Рис. 4. Спектр абсорбции внутренних центров в  $\text{AgCl}$ . Нижняя кривая до обработки, верхняя — после обработки.

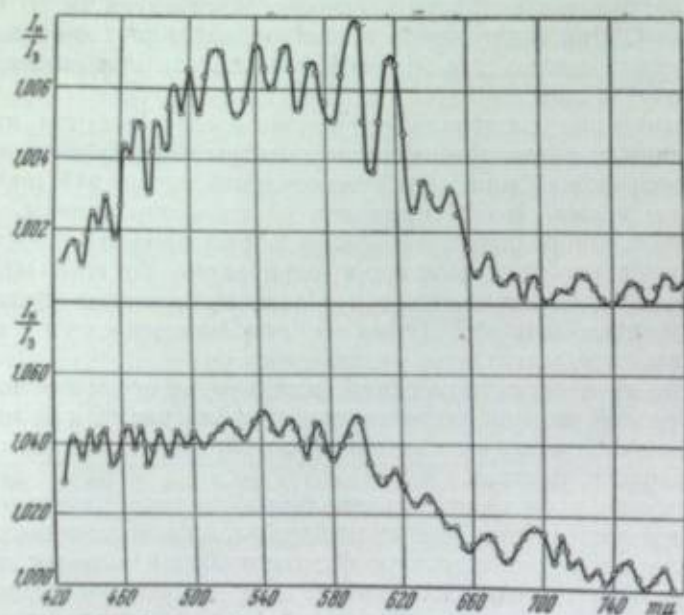


Рис. 5. Спектр абсорбции внутренних центров в  $\text{AgBr}$ . Нижняя кривая—до обработки, верхняя — после обработки.

Аналогичные результаты получаются как для более интенсивных (рис. 6), так и для более слабых первоначальных окрасок.

При истолковании наших результатов следует иметь в виду, что в настоящее время приходится различать глубоко расположенные внутрен-

ние центры и подповерхностные, находящиеся на глубине, не превышающей десяти межатомных расстояний [9].

Судя по новым литературным данным [10], обработка применявшимся нами раствором удаляет полностью внешние центры и частично подповерхностные. Если это верно, то наши спектральные кривые следует рассматривать как результат наложения спектров внутренних и подповерхностных центров. Естественно было сделать попытку устранить подповерхност-

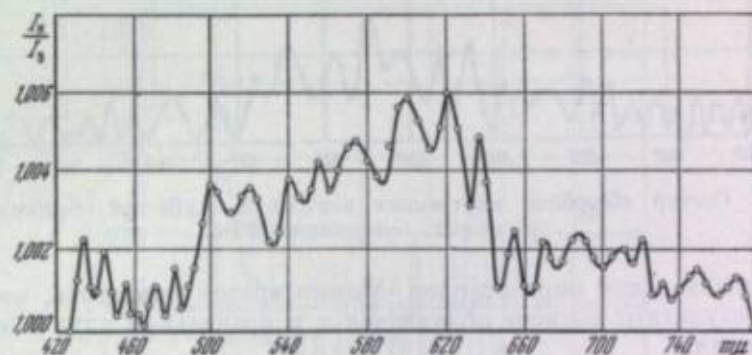


Рис. 6. Спектр абсорбции внутренних центров в  $\text{AgBr}$  при более значительной первоначальной плотности окраски.

ные центры более полно. По тем же данным [10], эта цель может быть достигнута введением в окисляющий раствор небольшого количества ионов брома. Поэтому в последней серии опытов в окисляющий раствор был добавлен 0,01%  $\text{KBr}$ . Однако, как показывают рис. 7 и 8, характер кривой

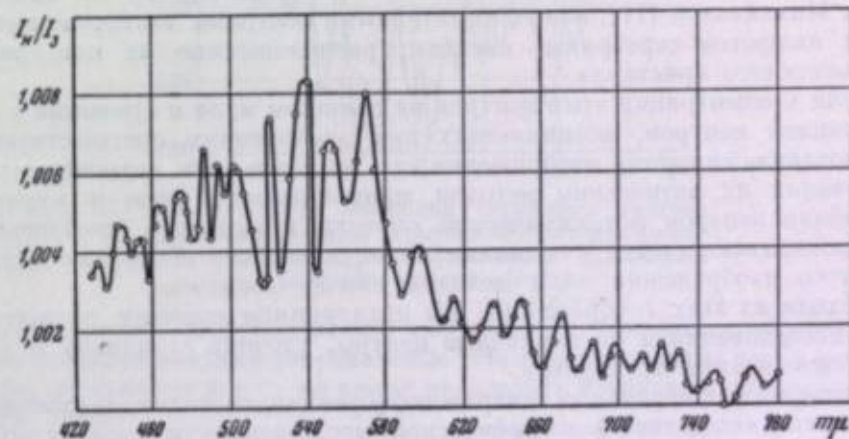


Рис. 7. Спектр абсорбции внутренних центров в  $\text{AgCl}$  при обработке слоя раствором, содержащим  $\text{KBr}$ .

остается прежним: можно, следовательно, считать, что наблюдавшийся нами спектр действительно принадлежит внутренним центрам.

Таким образом, действительно, внутренние центры в мелкодисперсных эмульсиях отличаются в спектральном отношении от внешних в основном лишь распределением интенсивностей полос тонкой структуры. Строго говоря, наши исследования относятся непосредственно лишь к центрам видимой фотохимической окраски; однако, как мы видели,



одни и те же частицы играют основную роль в абсорбции кристаллов как при интенсивной окраске, так и при невидимой. К этому следует добавить, что характер спектра внутренних центров, как было уже отмечено, остается неизменным при переходе от едва заметной до интенсив-

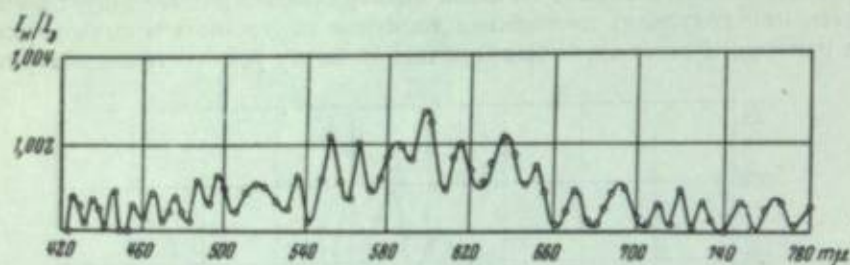


Рис. 8. Спектр абсорбции внутренних центров в AgBr при обработке слоя раствором, содержащим KBr.

ной первоначальной окраски слоя. Можно поэтому полагать, что аналогичные результаты должны получиться и в предельном случае скрытого изображения.

### 3. Абсорбция первичных центров в кристаллах липмановских эмульсий с бромистым и хлористым серебром

Первичные центры, возникающие в кристаллах галоидного серебра во время образования эмульсии, ее созревания и хранения в темноте, играют существенную роль в теории светочувствительности фотографических слоев. По исследованиям К. В. Чибисова, А. А. Титова и А. А. Михайловой [11], наиболее активными центрами светочувствительности являются серебряные частицы, расположенные на поверхности эмульсионного кристалла.

Если концентрация этих центров не слишком мала и сравнима с концентрацией центров, возникающих при экспозициях, соответствующих образованию скрытого изображения, то не исключена возможность исследования их оптическим методом, применявшимся нами к изучению абсорбции центров фотохимической окраски и скрытого изображения. Как показывают опыты, описанные выше, измерение абсорбции центров скрытого изображения этим методом вполне возможно.

Исходя из этих соображений, мы предприняли попытку распространить исследования и на первичные центры, уточнив установку и улучшив светозащиту препаратов.

Применение к первичным центрам дифференциального метода становится возможным вследствие фотографической неоднородности слоя, довольно значительной при лабораторном изготовлении пластинок. Всегда можно подобрать сравниваемые участки так, чтобы получался хотя бы небольшой, но вполне измеримый эффект.

Исследованию подвергались липмановские пластинки с бромистым и хлористым серебром в спектральной области от 350 до 780 мμ.

В первых сериях измерений на каждой пластинке снимался только спектр первичных центров, причем для фотографически активной области спектра пластинка десенсибилизировалась пинакриптолом зеленым в концентрации 1 : 10 000 для AgBr и 1 : 5000 для AgCl. Отсутствие химической вуали, принципиально важное при спектральном изучении первичных центров, проверялось для каждой серии на отдельных препаратах.

Отсутствие световой вуали и действие измерительного света контролировалось проявлением пластинки после измерений. Однако опыт показал, что и без десенсибилизации измерительный свет не оказывает заметного влияния на исследуемый спектр, в частности было проверено, что результаты измерения практически не зависят от того, в каком порядке идут измерения: от фиолетового края спектра к красному, или наоборот. Поэтому в дальнейшем на каждой пластинке измерялся сперва спектр первичных

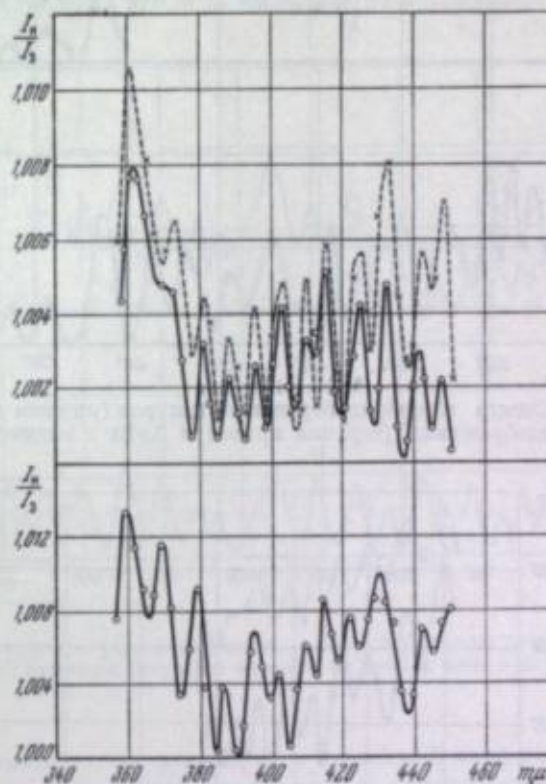


Рис. 9. Спектр абсорбции первичных центров (нижняя кривая) и скрытого изображения (верхняя кривая) в AgBr в фиолетовой и близкой ультрафиолетовой области.

центров, а затем спектр скрытого изображения. Сравнение обоих спектров позволяло с большей уверенностью установить основные черты спектра первичных центров и в то же время проследить изменения, вносимые действием света.

После первого измерения один из сравниваемых участков, именно, более богатый центрами, засвечивался в самой установке светом области около 425 мμ в случае стеклянной оптики и 365 мμ — для кварцевой оптики. Экспозиция подбиралась с таким расчетом, чтобы после контрольного проявления, завершавшего серию измерения, получалась средняя для этого ряда пластинок оптическая плотность почернения.

Спектры поглощения первичных центров и центров скрытого изображения в близком ультрафиолетовом и видимом участках спектра для бромосеребряной эмульсии представлены на рис. 9 и 10.

На рис. 9 нижняя кривая принадлежит первичным центрам десенсибилизированного слоя; на верхней половине рисунка сплошная кривая



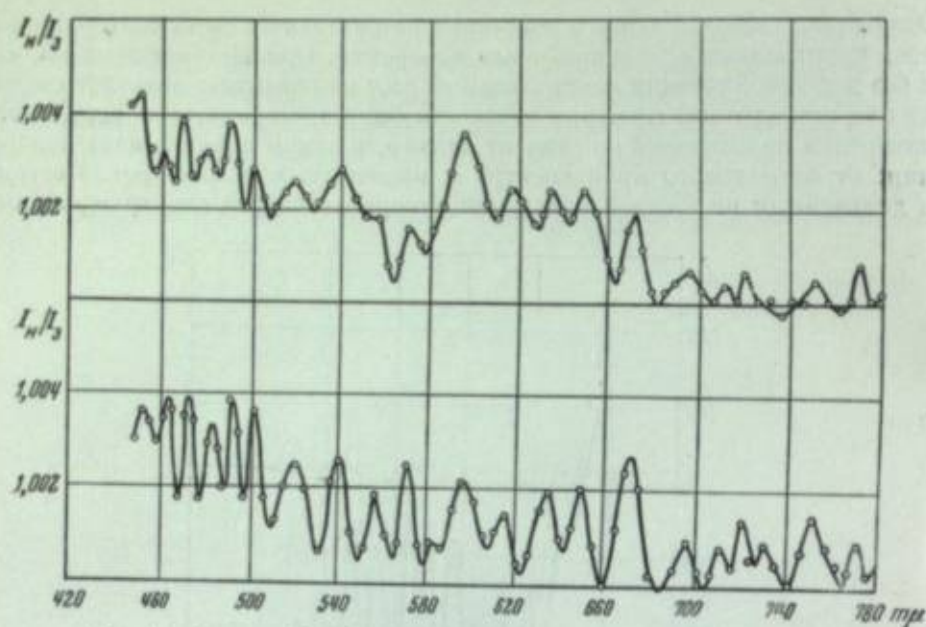


Рис. 10. Спектр абсорбции первичных центров (нижняя кривая) и скрытого изображения (верхняя кривая) в AgBr в видимой области.

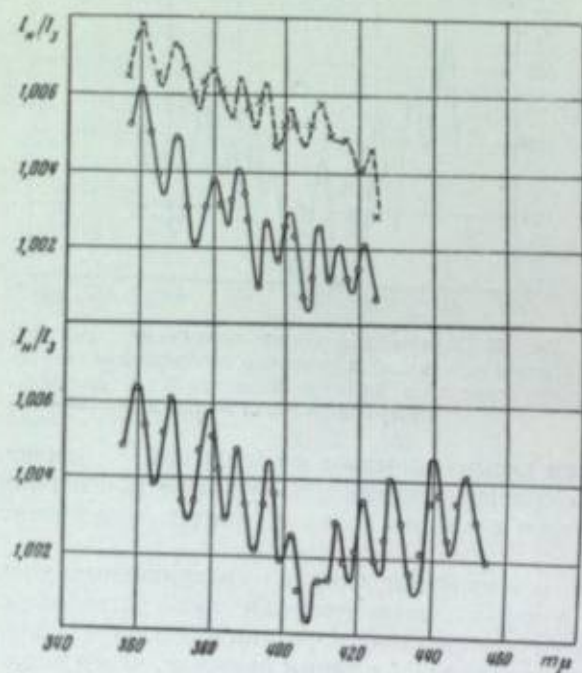


Рис. 11. Спектр абсорбции первичных центров (нижняя кривая) и скрытого изображения (верхняя кривая) в AgCl в фиолетовой и близкой ультрафиолетовой области.

принадлежит первичным центрам, а пунктирная — скрытому изображению, на одной и той же недесенсибилизированной пластинке. На рис. 10 нижняя кривая соответствует спектру первичных центров, а верхняя — спектру скрытого изображения, снятым на одной и той же пластинке.

Сопоставление спектральных кривых первичных центров и центров скрытого изображения в AgBr приводит к следующему выводу: спектр первичных центров в исследованной до сих пор области характеризуется той же системой полос, что и в скрытом изображении. Действие света

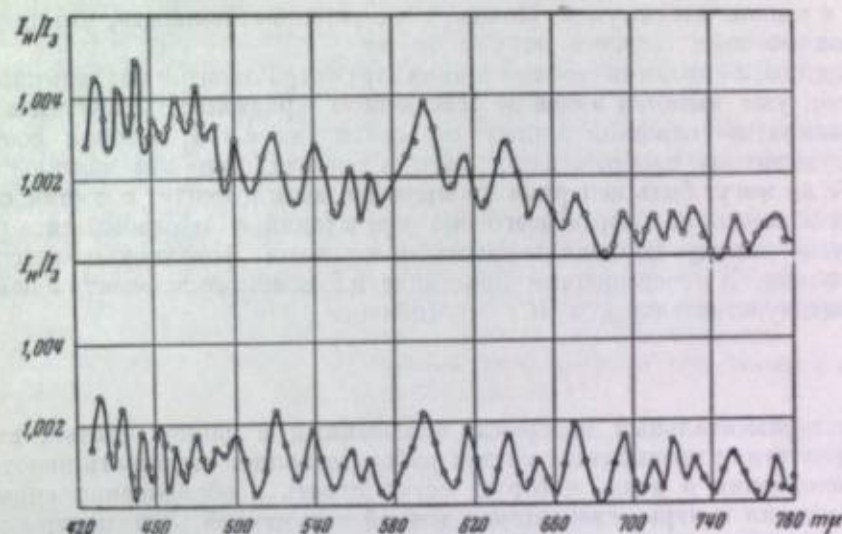


Рис. 12. Спектр абсорбции первичных центров (нижняя кривая) и скрытого изображения (верхняя кривая) в AgCl в видимой области.

сводится к усилению полос, носящему в известной мере избирательный характер; так, например, выделяется группа максимумов у 595, 615 и 635 мμ. Иногда наблюдается ослабление некоторых максимумов, например: у 670, 720 и 770 мμ.

Аналогичные результаты получаются и для AgCl. На рис. 11 и 12 показаны кривые, в точности соответствующие таким же кривым на рис. 9 и 10.

Таблица 2

Максимумы поглощения первичных центров в AgCl и AgBr между 350—780 мμ

AgCl . . .	360	370	382	390	397	402	411	415	422	430	440
AgBr . . .	360	370	380	388	395	402	410	415	422	431	441
AgCl . . .	450	460	470	480	490	500	520	540	560	570	595
AgBr . . .	450	463	471	480	490	500	521	541	555	570	595
AgCl . . .	616	635	650	670	695	710	720	730	750	770	
AgBr . . .	615	635	650	671	695	710	720	730	750	770	



При сравнении спектров AgCl и AgBr подтверждается отмеченное ранее [5] совпадение максимумов у обоих спектров, и притом более точное, благодаря лучшему разрешению полос и большей точности измерений.

В табл. 2 в первой строке даны положения максимумов первичных центров у AgCl, во второй — у AgBr. Расхождения не превышают ошибки в определении положения максимума (1—2 м $\mu$ ), за исключением максимумов 560 м $\mu$  (AgCl) и 555 м $\mu$  (AgBr).

Таким образом, различие в спектрах первичных центров, центров скрытого изображения и фотохимической окраски выражается практически лишь в высоте максимумов. Можно, следовательно, полагать, что природа центров во всех случаях одна и та же.

Частицы, с которыми связана тонкая структура спектра фотохимической окраски, уже имеются в еще не освещенном кристалле, и притом в концентрациях, не слишком малых по сравнению с той, которая соответствует скрытому изображению. Отсюда следует, что эти частицы сами по себе не могут быть центрами проявления, хотя и входят в состав скрытого изображения. Скорее всего они представляют образования, промежуточные между первоначальными продуктами фотолиза и центрами проявления. В неосвещенном кристалле их можно сопоставить с центрами светочувствительности К. В. Чибисова.

Экспериментальный материал, изложенный в данной статье, вместе с результатами предыдущих наших работ позволяет высказать некоторые предположения о роли, которую могут играть в образовании скрытого изображения центры, связанные с тонкой структурой. Эти центры представляют собой серебряные частицы, состоящие из небольшого числа атомов, слабо связанных с кристаллом галоидного серебра и расположенных главным образом на его поверхности. Такие частицы имеются уже в неосвещенном кристалле; при образовании скрытого изображения число их возрастает сравнительно незначительно, но при переходе к видимой окраске увеличивается во много раз.

Можно допустить, что эти частицы являются первым, сравнительно устойчивым, продуктом процесса, начинающегося образованием F-центров, простых и затем, быть может, сложных [12], или результатом другого, чисто химического процесса, вызывающего образование центра в неосвещенном кристалле.

Далее естественно предположить, что новые частицы, возникающие под действием света, локализируются преимущественно по соседству с уже имеющимися частицами, играющими роль центров светочувствительности. Концентрация частиц в этих местах должна расти значительно быстрее, чем на остальной поверхности кристалла, в результате чего образуются группы с повышенной концентрацией центров. Когда концентрация в группе достигнет некоторой предельной величины, может произойти самопроизвольная перестройка группы, в результате которой возникает металлическая частица со свойствами нормального металла.

Такая частица является вторым устойчивым продуктом фотохимической реакции; частица же, достаточно близкая к ней, будет играть роль проявляемого центра скрытого изображения.

С физической точки зрения дело сводится к комплексу явлений, протекающих в тонком серебряном слое, находящемся в соприкосновении с поверхностью кристалла и растущем, при известных условиях, за счет приходящих с нее элементарных частиц серебра.

Перестройка аморфного металлического слоя с образованием нормальной металлической структуры, по видимому, действительно наблюдалась при исследовании тонких металлических слоев как в результате нагревания, так часто и спонтанно [13].

Предлагаемая картина не является, конечно, единственной; ее подробное обоснование не входит в задачи данной статьи.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние плотности фотохимической окраски на характер ее спектра абсорбции. Показано наличие центров тонкой структуры при значительной плотности видимой окраски.

2. Получен спектр абсорбции внутренних центров и установлено, что в основном спектры внутренних и внешних центров различаются лишь распределением высот максимумов.

3. Сделана попытка измерить спектр абсорбции центров в неосвещенном кристалле эмульсии и сопоставить его с спектром скрытого изображения. Опыты приводят к заключению, что в области от 360 до 780 м $\mu$  действие света сводится в основном к усилению максимумов тонкой структуры, сопровождающемуся, по видимому, местным их ослаблением.

Объектом исследования служили во всех случаях пластинки с мелкодисперсной эмульсией типа липпмановской.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Savostianova. Nature, 1930, 126, 399.
2. H. Hilsch, R. W. Pohl. ZS f. Physik, 1930, 64, 606.
3. С. И. Голуб, Е. А. Кириллов. Труды Одесского гос. ун-та. Физика, 1940, 2, 5.
4. П. В. Мейкляр, Е. К. Пудейко. ДАН СССР, 1950, 73, 63.
5. Е. А. Кириллов. Изв. АН СССР, серия физ., 1948, 12, 533.
6. Т. Я. Сёра. Труды Одесского гос. ун-та, 1951, 13, 21.
7. Е. В. Шалимова, А. В. Белкина. ЖЭТФ, 1951, 21, 326.
8. С. Я. Плотичер. Труды Одесского гос. ун-та, 1951, 13, 27.
9. В. Ф. Берг. Успехи химии, 1949, 18, 578.
10. W. W. Stevens. Science Ind phot., 1951, 22, 1751.
11. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ЖФХ, 1947, 21, 643.
12. J. W. Mitchell. Journées Intern. de Science Photographique, 1950, 1, 58.
13. А. Т. Ащеулов. Успехи физ. наук, 1938, 20, 490.



Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

## ОБ ОКРАШИВАЮЩИХ ЦЕНТРАХ В КРИСТАЛЛАХ

## ВВЕДЕНИЕ

Все свойства кристаллов могут быть разделены, как известно, на два класса.

К одному классу принадлежат так называемые «структурно-устойчивые» свойства, обусловленные строго периодической структурой кристалла. При интерпретации этих свойств можно исходить из представления идеальной кристаллической решетки; учет структурных дефектов, неизбежных во всякой реальной решетке, является несущественной поправкой.

К другому классу относятся так называемые «структурно-чувствительные» свойства, которые, наоборот, определяются именно локальными нарушениями в периодической структуре решетки. При теоретической интерпретации этих свойств учет дефектов имеет принципиальное значение.

Таким образом, в кристалле действуют два противоположных фактора: фактор «порядка» и фактор «беспорядка». Первый из них определяет структурно-устойчивые свойства кристалла. Вторым обуславливаются структурно-чувствительные свойства.

К какому же из этих двух классов свойств принадлежит поглощение света кристаллом?

Спектр поглощения кристалла состоит из отдельных полос поглощения, которые иногда перекрываются друг с другом. Среди этих полос мы имеем как «структурно-устойчивые», так и «структурно-чувствительные» полосы.

Структурно-устойчивые полосы (так называемые полосы «собственного» поглощения) лежат в коротковолновой части спектра. Они характеризуются значительной интенсивностью. Введение примесей, изменение степени беспорядка в кристалле не сказывается на их интенсивности и положении. Центрами поглощения в данном случае являются собственные (регулярные) атомы или ионы кристалла.

Структурно-чувствительные полосы, которые можно было бы назвать «примесными» полосами в широком смысле этого слова, лежат в длинноволновой части спектра. Они отличаются сравнительно слабой интенсивностью. Они резко реагируют на введение посторонних примесей и на всякие изменения беспорядка в решетке. Эти полосы могут возникать и исчезать и превращаться друг в друга в результате внешних воздействий на кристалл. Центрами поглощения в данном случае являются дефекты в решетке или те из собственных ионов решетки, которые находятся в поле этих дефектов (т. е. вблизи дефектов).

Дефекты, присутствующие в решетке, могут быть различных сортов [1]. Примерами таких микроскопических дефектов, нарушающих строго периодическую структуру решетки, являются (в ионной решетке типа  $M_mR_r$ ):

- а) пустые металлические или металлоидные узлы;
- б) собственные металлические или металлоидные ионы кристалла, расположенные в междоузельном пространстве;
- в) чужеродные атомы или ионы, внедренные в междоузелье или помещенные в узлы решетки, т. е. замещающие собой собственные ионы кристалла, и др.

Микроскопические дефекты, независимо от их конкретной природы, обладают рядом общих свойств:

1. Они обладают некоторой подвижностью, т. е. способны блуждать по кристаллу. Эта подвижность дефектов есть следствие самой периодической структуры решетки. Перемещение дефектов требует некоторой энергии активации, и потому подвижность дефектов возрастает с температурой.

2. Они взаимодействуют друг с другом. Это взаимодействие проявляется при сближении дефектов. Так, например, в ионной решетке типа  $M_mR_r$  пустой металлический узел притягивается к междоузельному металлическому иону, но отталкивается от другого пустого металлического узла.

3. Они способны соединяться друг с другом, образуя таким образом дефекты нового сорта. Мы имеем в кристалле своеобразную «химию дефектов», т. е. «реакции» между дефектами, в результате которых дефекты одних сортов превращаются в дефекты других сортов [2]. При заданной температуре и прочих заданных условиях существует определенная равновесная концентрация для дефектов каждого данного сорта.

Наличие дефектов в решетке имеет свое отражение в энергетическом спектре кристалла. Дефекты характеризуются так называемыми «локальными уровнями». Положение локального уровня в энергетическом спектре определяется прежде всего конкретной природой дефекта.

Локальные уровни могут быть «акценторами» или «донорами», т. е. могут захватывать свободные электроны или свободные дырки, играя роль «ловушек» для электронов или для дырок. Иначе говоря, дефекты могут быть электроположительными (акценторы) или электроотрицательными (доноры). Пустой металлоидный узел является примером электроположительного дефекта, пустой металлический узел — примером электроотрицательного дефекта.

При поглощении света в области структурно-чувствительных полос именно эти локальные уровни играют роль. Они участвуют в тех электронных переходах, которые ответственны за это поглощение.

В ионных кристаллах, являющихся диэлектриками, структурно-чувствительные полосы лежат в видимой части спектра. Поэтому возникновение таких полос означает окрашивание кристалла, их исчезновение — обесцвечивание кристалла, а превращение их друг в друга свидетельствует об изменении окраски кристалла.

За каждую структурно-чувствительную полосу поглощения ответствен определен сорт дефектов в решетке. Задача заключается в том, чтобы идентифицировать каждую данную полосу с определенным конкретным сортом дефектов. Если это сделано, то это означает, что выяснено происхождение данной полосы, т. е. раскрыта природа центров поглощения, обуславливающих данную полосу. Путь к решению этой задачи заключается в анализе свойств различных полос поглощения (эти



свойства определяются экспериментально) и в одновременном анализе свойств различных сортов дефектов (эти свойства устанавливаются теоретически). Обычно решение этой задачи не бывает однозначным. Решить эту задачу — значит построить теорию окрашивания кристаллов.

### 1. Собственное поглощение

Обратимся прежде всего к собственным полосам поглощения, т. е. к структурно-устойчивым полосам. Эти полосы характеризуются, как правило, отсутствием фотоэлектрической активности (во всяком случае в щелочногалогенидных кристаллах). Это значит, что поглощение света в области этих полос не приводит к внутреннему фотоэффекту. П. С. Тартаковский [3] наблюдал в некоторых щелочногалогенидных кристаллах слабую фотоактивность, но лишь на красном хвосте собственной полосы поглощения.

Поглощение света в области собственных полос обычно приписывают экситонный механизм.

Что это значит?

Представление об экситоне было введено, как известно, Я. И. Френкелем [4] применительно к гомеополлярным кристаллам. Это представление как раз и было введено для объяснения фотоэлектрически неактивного поглощения света в кристаллах.

В случае ионного кристалла экситон представляет собой пару аномальных ионов решетки с противоположными избыточными зарядами, расположенных в непосредственном соседстве друг с другом и сцепленных силами кулоновского притяжения. В решетке типа MR, построенной из ионов  $M^+$  и  $R^-$  (как, например, NaCl или AgBr), экситон представляет собой пару нейтральных атомов M и R, связанных друг с другом. Такое образование может возникать под действием света в результате пересаживания электрона с иона  $R^-$  на ион  $M^+$ .

Именно таким пересаживанием электрона с отрицательного металлоидного на соседний положительный металлический ион обуславливается, как принято считать, поглощение света кристаллами в области собственных полос. Это представление, высказанное еще в 1928 г. Вольфом и Герцфельдом [5], было затем уточнено в расчете Клемма [6], который учел поляризацию решетки, возникающую вокруг такого образования. Результаты расчета Клемма находятся в согласии с экспериментально полученными данными. На современном языке такой механизм поглощения света называется экситонным механизмом.

Экситон представляет собой электрически нейтральное образование, которое, странствуя по кристаллу, не переносит тока<sup>1</sup>.

Энергетический спектр экситона представляет собой систему дискретных уровней, постепенно сближающихся и переходящих в сплошной спектр. Этим различным энергетическим состояниям экситона соответствует различная степень раздвижения компонентов в паре M—R. Переход к сплошному спектру означает диссоциацию экситона на независимые M и R, т. е., иначе говоря, на свободные электрон и дырку.

Таким образом, если, как принято считать, первый максимум собственной полосы соответствует экситону в нормальном состоянии (и, следовательно, является фотоэлектрически неактивным), то где-то в области более коротких волн, т. е. в глубине собственного поглощения мы

<sup>1</sup> Существование экситонов недавно было экспериментально доказано Гроссом и Карлевым (ДАН, 1952, 84, 261, 471), исследовавшими собственное поглощение кристаллов  $Sr_2O$ .

обязательно должны иметь дело с диссоциацией экситона и должны наблюдать фотоэлектрическую активность. Действительно, Фергюсон [7] в 1944 г. обнаружил фотоэлектрическую активность у NaCl в коротко-волновой части собственной полосы поглощения.

### 2. F-центры

Обратимся теперь к структурно-чувствительным полосам; их — несколько. Ограничимся рассмотрением только двух из них: так называемой F-полосы, лежащей в случае щелочногалогенидных кристаллов в видимой области спектра, и F'-полосы, несколько более красной, чем F-полоса.

Эти две полосы обладают свойством превращаться одна в другую. При поглощении света, принадлежащего F-полосе, эта полоса постепенно разрушается и за счет нее возникает более длинноволновая F'-полоса. И, наоборот, при поглощении света в F'-полосе возникает F-полоса за счет разрушения F'-полосы. При этом имеет место замечательное соотношение: исчезновение одного F'-центра приводит к образованию двух F-центров, и, наоборот, при исчезновении двух F-центров возникает один F'-центр [8]. Это соотношение должно быть учтено при построении модели F- и F'-центра. Оно является одним из основных критериев правильности или неправильности теоретической модели.

Предлагался целый ряд моделей F-центра. Наиболее распространенной в настоящее время является модель де-Бура [9]. Этой моделью пользуется Мотт в ряде теоретических исследований. Согласно де-Буру, F-центр отождествляется со следующим структурным дефектом в решетке. Представим себе, что из соответствующего узла решетки удаляется металлоидный ион, который, уходя, оставляет на своем месте свой электрон. Это и есть F-центр. Действительно, пустой металлоидный узел является акцентором. Когда этот акцентор захватывает электрон, образуется F-центр. Таким образом, наличие в решетке пустых металлоидных узлов является необходимым условием того, чтобы данная решетка вообще могла быть окрашена.

В последние годы теория F-центров, основанная на модели де-Бура, была развита в работах С. И. Пекара, М. Ф. Дейгена, Ю. Е. Перлина и других [10, 11, 12, 13]. В этих работах принимается во внимание поляризация решетки, вызванная локализованным электроном. (Заметим между прочим, что поляризационные эффекты в известной мере уже учитывались в работе Тиббса [14], посвященной количественному расчету де-буровской модели.)

Итак, модель де-Бура основана на предположении, что кристалл с самого начала содержит в себе пустые металлоидные узлы. При этом предполагается [15], что он содержит в себе также дефекты другого сорта: пустые металлические узлы, которыми обеспечивается электрическая нейтральность решетки. Число дефектов того и другого сорта должно быть одинаково, если в кристалле соблюдается стехиометрическое соотношение (в случае кристаллов типа MR).

Если же стехиометрическое соотношение нарушено, то это значит, что число дефектов одного сорта преобладает над числом дефектов другого. При стехиометрическом избытке металла число пустых металлоидных узлов преобладает над числом пустых металлических узлов, при стехиометрическом недостатке металла — наоборот. При этом в случае нарушенной стехиометрии кристалл должен содержать еще некоторое число «лишних» электронов или «лишних» дырок, которыми компенсируется электрический заряд, возникающий в результате преобладания



числа пустых узлов одного сорта над числом пустых узлов другого сорта.

Предполагается, что пустые узлы образуются в основном за счет выхода соответствующих ионов на поверхность кристалла [15]. Пустые узлы, рождающиеся в поверхностном слое, диффундируют вглубь кристалла. Их число возрастает с температурой. Ими обуславливается ионная проводимость кристалла.

Такова исходная модель кристалла. Пока пустые металлоидные узлы действительно остаются пустыми, т. е. не содержат локализованных на них электронов, мы имеем дело с неокрашенным кристаллом. Процесс окрашивания заключается в снабжении кристалла электронами, которые захватываются пустыми металлоидными узлами и локализируются на этих пустых узлах. Эти электроны могут доставляться в кристалл извне (аддитивное окрашивание) или могут заимствоваться из собственных ресурсов кристалла (фотохимическое окрашивание).

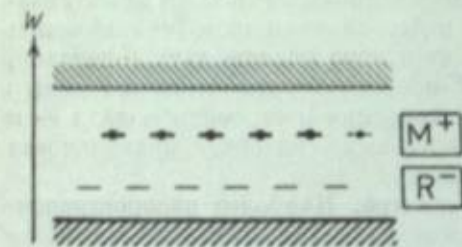


Рис. 1. Энергетическая схема кристалла.

На энергетической схеме кристалла (рис. 1) пустые металлоидные узлы изображаются уровнями-акцепторами, а пустые металлические узлы — уровнями-донорами. При этом легко убедиться простым оценочным расчетом, что уровни-доноры оказываются расположенными выше уровней-акцепторов. Это значит, что наша исходная модель неокрашенного кристалла

соответствует возбужденному метастабильному состоянию системы.

Следовательно, система постепенно будет переходить в нормальное состояние, т. е. электроны будут постепенно перекачиваться с уровней-доноров на уровни-акцепторы. Этот процесс приводит к понижению энергии системы. Это перекачивание будет происходить через зону проводимости. Иначе говоря, переход из возбужденного состояния в нормальное требует энергии активации. Поэтому мы и называем это возбужденное состояние метастабильным. Эта энергия активации в случае щелочно-галогенидных кристаллов достаточно велика. Поэтому переход к нормальному состоянию будет происходить в данном случае достаточно медленно.

Все же, кристалл, предоставленный самому себе на достаточно длительное время, будет постепенно возвращаться к нормальному состоянию. Уровни-доноры будут освобождаться от электронов, а уровни-акцепторы будут заполняться электронами. Это значит, что неокрашенный кристалл, предоставленный самому себе и не подвергаемый каким-либо внешним воздействиям, будет постепенно самопроизвольно окрашиваться. Самопроизвольное окрашивание будет происходить медленно, но оно не может не происходить, если только принять нашу исходную модель. Повышение температуры будет, конечно, ускорить самопроизвольное окрашивание.

Вместе с тем кристалл будет терять свою электропроводность. Действительно, пересаживание электрона с уровня-донора на нижележащий уровень-акцептор означает появление электрона в пустом металлоидном узле и появление дырки в пустом металлическом узле. При этом эти пустые узлы превращаются в электрически нейтральные образования и выпадают из игры в качестве носителей тока.

Описанные процессы, являющиеся следствием той исходной модели кристалла, на которой основана де-буровская теория  $F$ -центров, в действительности, однако, не наблюдаются. Это свидетельствует против де-буровского представления об  $F$ -центрах. В какой мере могут быть

сохранены эти представления и как при этом должна быть изменена исходная модель неокрашенного кристалла, — этот вопрос оставим пока открытым.

Другая модель  $F$ -центра была предложена Я. И. Френкелем [16], Гильшем и Полем [17]. Она основана на представлении Френкеля [18] о диссоциации ионов решетки из узлов в междоузлия и о существовании в решетке междоузельных ионов. Металлический междоузельный ион представляет собой дефект, принадлежащий к типу акцепторов. Такой дефект, равно как и пустой металлоидный узел, способен захватывать электрон. Когда на междоузельном металлическом ионе, или около него, локализуется электрон, мы получаем  $F$ -центр. Такова модель Гильша—Поля—Френкеля.

Против этой модели высказываются некоторые возражения. Мы не имеем здесь возможности и не ставим себе задачей перечислять и анализировать все то, что приводилось за и против каждой из двух моделей  $F$ -центра. Нам кажется, что модель де-Бура—Мотта—Пекара и модель Гильша—Поля—Френкеля в настоящее время должны рассматриваться как две конкурирующие модели.

Конечно, в кристалле возможны и осуществляются дефекты и того и другого типа. Вопрос заключается лишь в том, какие из них ответственны за  $F$ -полосу поглощения?

Этот вопрос решается различными авторами на основании тех или иных теоретических критериев. Все экспериментальные факты, что надо особо подчеркнуть, одинаково хорошо укладываются как в ту, так и в другую модель.

Было бы весьма важно поставить такой эксперимент, — если это вообще принципиально возможно, — который заставил бы сделать однозначный выбор между этими двумя конкурирующими моделями.

### 3. $F'$ -центры

Обратимся теперь к так называемой  $F'$ -полосе поглощения.

О природе  $F'$ -центров, т. е. о природе дефектов, ответственных за  $F'$ -поглощение, также высказывались различные предположения.

В. В. Антоновым-Романовским [19] была высказана мысль, что  $F'$ -центр представляет собой электрон на регулярном металлическом ионе решетки, т. е. на ионе, расположенном в соответствующем узле. Эта точка зрения должна быть сразу же и категорически отвергнута.

Действительно, электрон на регулярном металлическом ионе есть электрон, который мы обычно называем «свободным». Это тот электрон, который движется по зоне проводимости, если выражаться обычным языком зонной теории. Такой электрон, сидящий на регулярном ионе, нельзя считать локализованным на данном ионе. Он равномерно размазан по всей решетке. Его волновая функция имеет периодический, а не затухающий характер. Иначе говоря, для такого электрона все металлические ионы решетки равнозначны; равновероятно встретить его на любом из этих ионов. Свободный электрон (электрон проводимости) не может рассматриваться как центр окраски.

Другая модель была предложена Моттом и Герни [20]. Согласно этим авторам,  $F'$ -центр есть электрон, осевший на  $F$ -центре. Иначе говоря, это есть пустой металлоидный узел с локализованными около него двумя электронами. Если один из них увести, то  $F'$ -центр превратится в  $F$ -центр.



Механизм захвата второго электрона обуславливается поляризационным эффектом, вызванным первым электроном.

Действительно, электрон, локализованный в пустом металлондном узле, иначе говоря  $F$ -центр, поляризует кристалл, создавая дополнительную поляризационную яму, в которую попадает второй электрон. Таким образом, захват второго электрона делается возможным вследствие той деформации решетки, которую вызывает вокруг себя первый электрон.

Эта модель Мотта и Герни была количественно рассчитана С. И. Пекаром, Ю. Е. Перлиным и О. Ф. Томасевич [12, 21]. В работах этих авторов рассматривается задача о поведении двух электронов в поле точечного положительного заряда в кристалле. Пустой металлондный узел является таким точечным положительным зарядом. Таким образом, де-Буровская модель  $F$ -центра хотя и принимается в этих работах, но не является для этих работ обязательной. Все расчеты сохраняют силу и в случае френкелевской модели  $F$ -центра, в которой роль точечного положительного заряда играет междоузельный металлический ион. Расчет проводится в рамках метода эффективной массы, при котором смазывается периодический потенциал решетки.

Мною была рассмотрена задача, решение которой приводит к иному представлению о природе  $F'$ -центра.

Представим себе решетку, построенную из положительных и отрицательных ионов. Пусть в решетке имеется междоузельный металлический ион, на котором локализован электрон. Пусть, кроме того, в решетке имеется второй электрон. Решается задача о поведении этого второго электрона.

Иначе говоря, рассматривается решетка, содержащая френкелевский  $F$ -центр и, кроме того, второй электрон.

Задача решается как двухэлектронная. Кулоновское взаимодействие между обоими электронами, конечно, учитывается. Это выводит нашу задачу за рамки обычной зонной теории. Однако для простоты расчета потенциал взаимодействия аппроксимируется: взаимодействие учитывается, когда второй электрон находится на регулярном металлическом ионе решетки, непосредственно примыкающем к  $F$ -центру. При больших расстояниях между электронами потенциал взаимодействия полагается равным нулю. Такой обрыв потенциала взаимодействия не имеет, конечно, принципиального значения.

Для второго электрона, поведение которого нас интересует, оказываются возможными два типа состояний:

1. Состояния, описываемые волновыми функциями, модули которых периодичны с периодом решетки. Таким состояниям соответствует сплошной энергетический спектр. Наш электрон в этом случае является «свободным» электроном, т. е. электроном, странствующим по зоне проводимости.

2. Кроме того, оказывается возможным состояние другого типа, описываемое волновой функцией, быстро спадающей по мере удаления нашего второго электрона от первого электрона, т. е., иначе говоря, от  $F$ -центра. В этом случае наш второй электрон оказывается локализованным на регулярных металлических ионах, непосредственно окружающих  $F$ -центр. Иначе говоря, наш второй электрон в этом случае оказывается захваченным  $F$ -центром. Этому состоянию соответствует дискретный энергетический уровень, расположенный под зоной проводимости. Иными словами, это состояние оказывается энергетически более выгодным, чем состояние первого типа.

Привязывание второго электрона к первому электрону обусловлено обменными силами, возникающими между электронами, когда они оказываются расположенными на соседних металлических ионах.

Действительно, первый электрон, сидящий на междоузельном металлическом ионе, делает этот ион нейтральным атомом. Второй электрон, сидящий на соседнем регулярном металлическом ионе, также превращает этот ион в нейтральный атом. Мы имеем два нейтральных состояния, которые оказываются связанными силами обменного характера, т. е. силами той же природы, которые связывают два атома в двухатомную молекулу.

Такое образование можно рассматривать как  $F'$ -центр. Как и в теории Мотта—Пекара, наш  $F'$ -центр представляет собой, следовательно, электрон, локализованный около  $F$ -центра.

Однако между нашей задачей и задачей Мотта—Пекара есть глубокая разница. Эта разница заключается не только и не столько в выборе исходной модели  $F$ -центра, сколько в природе того механизма, которым обуславливается захват второго электрона.

В теории Мотта—Пекара этот захват имеет поляризационное происхождение. Если все регулярные ионы, окружающие  $F$ -центр, жестко закрепить в соответствующих узлах, т. е., иначе говоря, если пренебречь деформацией решетки, вызываемой  $F$ -центром, то при таком приближении  $F$ -центр потеряет свои акценторные свойства и второй электрон не будет удерживаться около  $F$ -центра.

В нашей задаче захват второго электрона первым электроном, т. е.  $F$ -центром, имеет обменное происхождение. Этот захват обусловлен силами «химической» природы. Поляризационные эффекты в этом механизме не играют решающей роли. В расчете, ради упрощения расчета, деформация решетки вообще игнорировалась. Расчет проводился в предположении, что все регулярные ионы при внедрении междоузельного атома остаются на своих местах. Такое приближение допустимо не потому, что деформация решетки (сдвиги ионов из их нормальных положений) мала: она, конечно, вполне заметна, а потому, что эта деформация не имеет принципиального значения в рассматриваемой задаче. Учет этой деформации приводит лишь к тому, что локальный уровень оказывается несколько сдвинутым, что не меняет существа дела.

Задача, постановка которой и решение которой были сейчас описаны, органически связана с другой задачей, которая некоторое время назад была решена В. Л. Бонч-Бруевичем совместно со мною [22].

Мы рассматривали поведение двух электронов в идеальной ионной решетке. Задача решалась вне рамок зонной теории, т. е. как многоэлектронная задача (метод Гейтлера—Лондона—Гейзенберга).

Было получено два типа решений (два типа состояний системы):

1. Решения блоховского типа, соответствующие разделенным (независимым между собой) электронам, когда положение в решетке одного электрона никак не предопределяет положения другого.

2. Кроме того, были получены решения существенно иного типа, соответствующие спаренным электронам, когда два электрона, сидящие на двух соседних ионах решетки, оказываются жестко связанными между собой и движутся по решетке как одно целое. Иначе говоря, волновая функция системы имеет максимум при минимальном расстоянии между электронами и спадает по мере увеличения этого расстояния.

Соединение двух электронов в пару обусловлено взаимодействием между ними, которое, наряду с кулоновским взаимодействием, включает



в себя еще обменное взаимодействие совершенно такого же типа, какое имеет место, например, в молекуле водорода.

Такую пару электронов, связанных обменным взаимодействием, мы назвали «дублоном».

Заметим, что зонная теория не дает и, конечно, не может дать по самому характеру содержащихся в ней приближений дублонных состояний для электронов в решетке. Такие состояния появляются при рассмотрении кристалла как многоэлектронной проблемы. Если пренебречь обменным взаимодействием, то дублонные состояния исчезают.

Дублон в идеальной решетке можно рассматривать как «химическую связь», служащую по кристаллу. Действительно, в решетке, построенной из ионов  $M^+$  и  $R^-$ , наличие двух электронов означает наличие двух нейтральных состояний  $M$  и  $M$ . Дублон представляет собой два такие нейтральные состояния, сцепленные друг с другом, подобно двум нейтральным атомам, сцепленным в двухатомную молекулу.

Возвратимся теперь от идеальной ионной решетки к нашей реальной решетке, которая в качестве дефекта содержит междоузельный металлический ион.

Если электрон, захваченный таким дефектом, может рассматриваться как  $F$ -центр (модель Френкеля), то дублон, локализованный на таком дефекте, является  $F'$ -центром. Такова предлагаемая модель.

#### ВЫВОДЫ

Окрашивающие центры обнаружены и исследованы на щелочногалонидных кристаллах. Их наличие, однако, не является специфической особенностью именно щелочногалонидных кристаллов. Подобные «окрашивающие центры», т. е. дефекты подобных сортов, могут существовать и в других кристаллах.

Поэтому обнаружение  $F$ -центров П. В. Мейкляром и Е. К. Пуцейко [23] в кристаллах галонидных солей серебра и таллия с теоретической точки зрения не представляется ни неожиданным, ни удивительным. Удивительным мог бы казаться противоположный результат: если бы было показано, что в этих кристаллах  $F$ -центры заведомо не могут осуществляться.

«Окрашивающие центры» могут существовать и должны существовать также и в кристаллах, принадлежащих к классу полупроводников.

Действительно, полупроводники и щелочногалонидные кристаллы описываются одной и той же схемой энергетических уровней; различие между ними сводится лишь к масштабу, принятому на этой схеме.

Все оптические и фотоэлектрические свойства щелочногалонидных кристаллов должны повторяться и в полупроводниках, но должны быть при этом сдвинуты в красную и инфракрасную области спектра.

Структурно-чувствительные полосы поглощения у полупроводников лежат в красной и инфракрасной частях спектра, труднодоступных экспериментальному исследованию. Те же самые полосы, т. е. полосы того же самого происхождения, в случае щелочногалонидных кристаллов оказываются расположенными в видимой и даже в ультрафиолетовой части спектра.

Это обстоятельство и является причиной, и притом единственной, того, почему при исследовании окрашивающих центров (их природы и их свойств) объектом исследования обычно являются именно щелочногалонидные кристаллы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн. Успехи физ. наук, 1946, 28, 389.
2. Ф. Ф. Волькенштейн. Сборник «Проблемы кинетики и катализа», т. VII, 1949, Изд. АН СССР, стр. 360.
3. П. С. Тартаковский. Внутренний фотоэффект в диэлектриках. ГТТИ, 1940.
4. J. Frenkel. Sow. Phys., 1936, 9, 158.
5. K. L. Wolf, K. F. Herzfeld. Handbuch d. Physik, 1928, 20, 632.
6. W. Klemm. Z. f. Physik, 1933, 82, 529.
7. J. N. Ferguson. Phys. Rev., 1944, 66, 220.
8. H. Pick. Ann. d. Phys., 1938, 31, 365.
9. De Boer. Rec. Trav. Chim. de Pays-Bas, 1937, 56, 301.
10. С. И. Пекар. ЖЭТФ, 1947, 17, 868.
11. С. И. Пекар, М. Ф. Дейген. ЖЭТФ, 1948, 18, 481.
12. С. И. Пекар, Ю. Е. Перлин. ЖЭТФ, 1950, 20, 271.
13. Ю. Е. Перлин. ЖЭТФ, 1950, 20, 274.
14. S. R. Tibbs. Trans. Far. Soc., 1939, 35, 1471.
15. F. Seitz. Rev. mod. Phys., 1946, 18, 384.
16. Я. И. Френкель. Sow. Phys., 1934, 5, 911.
17. R. Hilsch, R. Pohl. Gött. Nachr., 1933, 11, № 46.
18. J. Frenkel. Z. f. Physik, 1926, 35, 652.
19. В. В. Антонов-Романовский. Труды ФИАН, 1942, 2, 157.
20. Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ, 1950, стр. 150.
21. С. И. Пекар, О. Ф. Томасевич. ЖЭТФ, 1951, 21, 1218.
22. Ф. Ф. Волькенштейн, В. Л. Бонч-Бруевич. ЖЭТФ, 1950, 20, 624.
23. П. В. Мейкляр, Е. К. Пуцейко. ДАН СССР, 1950, 73, 63; ЖЭТФ, 1951, 21, 441.



М. Е. ФОНКИЧ

## О СПЕКТРАХ АБСОРБЦИИ АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Исследованию природы и оптических свойств мельчайших частиц металла, образующихся в кристаллической решетке щелочногалогенидных и серебряногалогенидных солей при их окрашивании, посвящено значительное число работ. Среди них важнейшее значение имеют работы Т. П. Кравца, М. В. Савостьяновой, А. С. Топорца и С. В. Чердынцева [1-3]. Эти работы показали, что при фотохимическом окрашивании щелочногалогенидных и серебряногалогенидных солей новая полоса абсорбции возникает вследствие образования в решетке коллоидных частиц металла, ход кривой и положение максимума абсорбции для коллоидных частиц разных размеров могут быть вычислены по теории Ми-Ганса и что результаты таких расчетов хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Коллоидные частицы металла могут образоваться также при конденсации на поверхности стекла или кварца термически распыленных в вакууме серебра, золота и других металлов. По данным А. Т. Ащеулова [4], П. М. Морозова и М. М. Бутелова [5] и других авторов, спектральный ход кривых абсорбции пленок серебра (при толщине  $10^{-6}$  см и меньше), полученный экспериментально, соответствует вычисленному по теории Ми-Ганса.

Непосредственное электронно-микроскопическое фотографирование таких пленок подтвердило правильность представления о их структуре, которое было получено из оптических исследований.

Рядом работ Е. А. Кириллова и его сотрудников было показано, что при достаточно слабом фотохимическом окрашивании галогенидов серебра наряду с коллоидными частицами серебра, дающими известный вид кривых абсорбций, образуются частицы, дающие спектр абсорбции со сложной системой максимумов. Так, для кристаллических слоев это было установлено Е. А. Кирилловым и Т. Я. Сёрой, для эмульсионных слоев — Е. А. Кирилловым и С. Я. Плотицер [6]. Было установлено, что положение максимумов абсорбции в различно приготовленных и различно окрашенных кристаллических и эмульсионных слоях совпадают, хотя интенсивности соответствующих полос могут различаться. Такие частицы, как это следовало из характера кривых абсорбции, не являются коллоидными частицами, оптические свойства которых описываются теорией Ми-Ганса. Как было указано Е. А. Кирилловым, сложная структура спектров абсорбции может обуславливаться серебряными частицами, состоящими из небольшого числа атомов и расположенными главным образом на поверхности кристаллов галогенидного серебра.

В связи с этим значительный интерес представляло исследование возможности образования таких частиц при термическом распылении метал-

ла в вакууме. Указанием на возможность образования таких частиц могут служить данные, полученные в работе Смакула [7]. Им было установлено существование сложной системы максимумов в спектральных кривых абсорбции тонких пленок различных металлов, толщиной  $10^{-6}$  см.

Возможность образования атомных центров металла на поверхности кристаллической решетки следует также из данных, полученных А. Н. Терениным, Ф. Д. Клементом и К. В. Шалимовой при исследовании ими сублимат-фосфоров, в которых активатор наносился на поверхность основания термическим напылением. Такой фосфор мог люминесцировать сразу после изготовления или после обработки его кислородом или путем прогрева. Можно предположить, что в тех случаях, когда нанесение металла-активатора на поверхность основания приводит к непосредственному образованию фосфора, металл-активатор распределяется на основании в виде отдельных атомов или групп атомов.

Исследованные нами тонкие слои галогенидного серебра,  $\sim 10^{-4}-10^{-5}$  см, готовились в высоком вакууме термическим напылением на поверхность зеркального стекла. Окрашивание, которое мы называем «аддитивным», достигалось при конденсации паров серебра, полученных в высоком вакууме при кратковременном нагревании серебряной капли, на поверхности слоя галогенидного серебра.

Следует отметить, что принятый здесь термин «аддитивное окрашивание» не означает, что процессы, исследованные нами, совпадают с процессами, происходящими при аддитивном окрашивании щелочногалогенидных солей.

Поверхностная концентрация слоя серебра в различных препаратах была различной — от 3 до 12 мг/см<sup>2</sup>.

Спектры абсорбции аддитивно окрашенных галогенидов исследовались дифференциальным методом. Определялось отношение интенсивностей света, прошедшего через неокрашенную половину слоя галогенидного серебра и через половину, окрашенную при конденсации на ней паров серебра. При такой методике исключалось влияние возможных примесей и собственного поглощения галогенидного серебра.

Установка состояла из осветителя — кинопроекторной лампы, питаемой от аккумуляторной батареи большой емкости, двойного монохроматора, препаратодержателя, позволявшего попеременно освещать окрашенную и неокрашенную половины препарата, и простого усилителя — фотореле. Чувствительность и устойчивость работы установки позволили проводить измерения с точностью до 0,05% в среднем из 10 отсчетов.

Детально исследованы спектры поглощения аддитивно окрашенных слоев хлористого и бромистого серебра при окраске различной интенсивности и влияние прогрева. В связи с полученными при этом результатами исследованы также спектры абсорбции тонких пленок серебра.

Спектральные кривые абсорбции аддитивно окрашенных галогенидов серебра представляют собой систему полос с максимумами, расположенными около длин волн: 407, 421, 435, 457, 478, 499, 521, 539, 560, 575, 607, 628, 654, 682, 717, 741, 760 мк для хлористого серебра и 410, 427, 439, 450, 473, 499, 522, 540, 563, 585, 600, 618, 640, 668, 689, 720, 747, 769 мк для бромистого серебра.

Положение максимумов абсорбции сохраняется неизменным как в окрашенных одинаково препаратах, так и в препаратах, окрашенных различно. Изменения наблюдаются лишь в интенсивности и резкости полос. Увеличение интенсивности окрашивания приводит к некоторому сглаживанию полос, а при значительной интенсивности окрашивания наблюдается слияние расширившихся, близко расположенных полос, что может



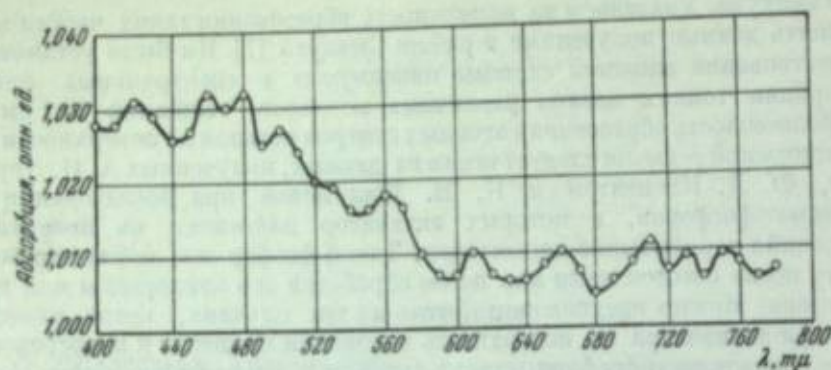


Рис. 1. Спектральная кривая абсорбции аддитивно окрашенного хлористого серебра.

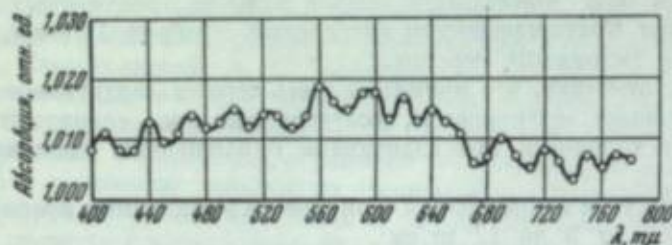


Рис. 2. Спектральная кривая абсорбции аддитивно окрашенного бромистого серебра.

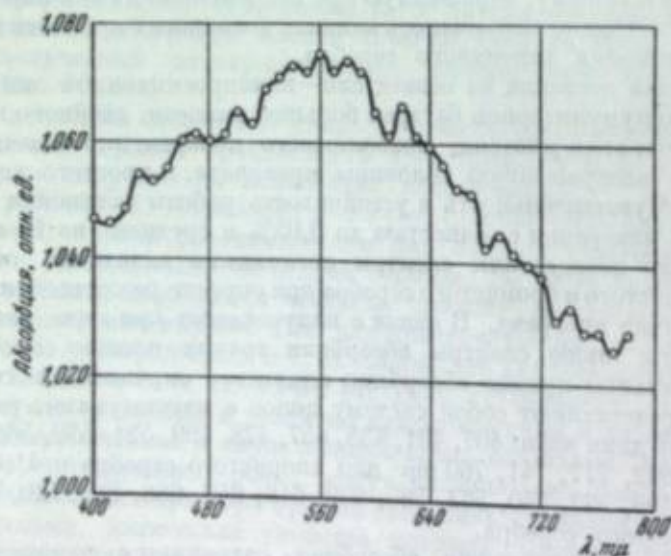


Рис. 3. Спектральная кривая абсорбции при более интенсивном окрашивании бромистого серебра.

быть связано с увеличением концентрации красящих центров. Кривые абсорбции каждого препарата сохраняют, в пределах ошибок наблюдения, свой вид при повторном измерении.

Прогревание до температуры 100—200° не вызывает изменения положения максимумов абсорбции, а приводит лишь к изменению интенсивности отдельных максимумов.

Спектры абсорбции тонких пленок серебра, нанесенных на стекло, подобно спектрам абсорбции аддитивно окрашенных галогенидов серебра, имеют систему максимумов, сохраняющих свое положение в препаратах разной толщины (в исследованном интервале 2—12 мг/см<sup>2</sup>).

Анализ приведенных выше данных позволяет сделать следующие заключения.

1. При аддитивном окрашивании галогенидов серебра могут образоваться коллоидные центры окрашивания. С увеличением интенсивности окрашивания концентрация коллоидных центров увеличивается. Это хорошо видно из характера кривых абсорбции, приведенных на рис. 3. Здесь приведена кривая абсорбции более интенсивно окрашенного слоя бромистого серебра. Кривая имеет вид, подобный известному виду кривой для коллоидных частиц. Однако на ней видна «тонкая структура», которая не может принадлежать коллоидным центрам. Уменьшение интенсивности окрашивания приводит к более четкому выявлению этой структуры.

Неколлоидная природа красящих центров, обуславливающих сложную структуру кривых абсорбции, следует из того, что положение максимумов абсорбции сохраняется в различно приготовленных и различно окрашенных слоях, что не могло бы иметь места в случае коллоидных центров окрашивания. Кроме того, в кривых абсорбции слоев, окрашенных аддитивно, существуют максимумы в области  $\lambda < 475$  мк для AgCl и  $\lambda < 505$  мк для AgBr, где не существует максимумов абсорбции коллоидных частиц серебра в соответствующих средах.

Прогревание фотохимически окрашенных галогенидов серебра, содержащих коллоидные частицы, приводит, как известно, к смещению максимума абсорбции, зависящего от интенсивности окрашивания, времени прогревания и т. п. При аддитивном окрашивании прогревание, как уже указывалось, не изменяет положения максимумов, хотя и приводит к некоторому изменению интенсивности полос, что также свидетельствует о неколлоидной природе центров окрашивания, вызывающих появление этих полос.

2. Максимумы абсорбции аддитивно окрашенных слоев хлористого и бромистого серебра в пределах ошибки наблюдения совпадают с соответствующими максимумами абсорбции фотохимически окрашенных слоев, исследованных Е. А. Кирилловым [6]. Это видно из табл. 1 и 2.

Такое совпадение указывает на подобие центров окрашивания в слоях, окрашенных фотохимически и аддитивно.

Все эти данные позволяют считать в соответствии с выводами, сделанными в ряде работ Е. А. Кириллова и его сотрудников, что центрами абсорбции в фотохимически окрашенных слоях галогенидов серебра, а также в слоях, окрашенных аддитивно, являются, наряду с коллоидными центрами, также центры, состоящие из отдельных атомов или групп атомов серебра, расположенных главным образом на поверхности решетки галогенида серебра.

Следует отметить, что К. В. Чибисовым, А. А. Титовым и А. А. Михайловой также было показано поверхностное распределение центров скрытого изображения.



Таблица 1

Максимумы абсорбции AgCl  
(в мμ)

Фотохимическое окрашивание	Аддитивное окрашивание
407	407
424	421
432	435
440	—
450	457
475	478
500	499
522	521
540	539
—	560
570	—
—	575
610	607
630	628
657	654
682	682
720	717
—	741
750	—
—	760

Таблица 2

Максимумы абсорбции AgBr  
(в мμ)

Фотохимическое окрашивание	Аддитивное окрашивание
410	410
422	427
437	439
450	450
471	473
500	499
524	522
541	540
562	563
585	585
600	600
616	618
642	640
669	668
687	689
720	720
—	747
—	769

## ВЫВОДЫ

1. Спектр поглощения аддитивно окрашенного галогенного серебра представляет собой систему полос. Их максимумы в слоях, окрашенных фотохимически и аддитивно, совпадают.

2. Увеличение количества напыленного серебра в аддитивно окрашенных слоях приводит к такому же изменению спектра поглощения, как и в фотохимически окрашенных слоях при увеличении засветки. Это можно в обоих случаях объяснить ростом числа и размеров коллоидных центров окрашивания.

3. Центрами абсорбции, вызывающими появление системы полос в фотохимически и аддитивно окрашенных слоях галогенного серебра, являются группы из небольшого числа атомов серебра, расположенных главным образом на поверхности галогенного серебра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Савостьянова. Успехи физ. наук, 1931, 11, 45.
2. М. Савостьянова, А. Топорев. ДАН СССР, 1934, 2, 285.
3. С. В. Чердынцев. ЖФХ, 1941, 15, 430.
4. А. Т. Ащеулов. Успехи физ. наук, 1939, 20, 481.
5. П. М. Морозов, М. М. Бугелов. ЖТФ, 1946, 16, 857.
6. Е. А. Кириллов. Изв. АН СССР, серия физ., 1948, 12, 533.
7. A. S t a k u l a. ZS f. Physik, 1933, 86, 185.

Ж. Л. БРОУН и А. Б. ГОЛЬДЕНБЕРГ

К ВОПРОСУ О СУБЛАТЕНТНЫХ ЦЕНТРАХ СКРЫТОГО  
ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Известно, что экспонированный фотографический слой состоит из эмульсионных микрокристаллов, проявляемых и не проявляемых. Последние имеют сублатентные центры и не имеют центров проявления. О наличии сублатентных центров судят по образованию дополнительного к основному потемнения при проявлении микрокристаллов [1].

Сублатентные центры представляют интерес для теории механизма образования скрытого изображения и для фотографической практики. Их изучению посвящен ряд работ [2—5].

Предыдущие работы одного из авторов [4] показали, что, подвергая скрытое изображение, состоящее частично из сублатентных центров, повторной экспозиции монохроматическим активным светом при малой освещенности, соответствующей порогу светочувствительности фотографического материала, можно довести сублатентные центры до центров проявления, т. е. усилить скрытое изображение, не вызывая при этом образования вуали. Было также показано, что спектральное распределение усиления  $\Delta D$  обнаруживает максимумы как в оригинальном (рис. 1, кривая А), так и в приведенном виде (кривая В). Здесь по оси ординат отложены значения логарифма так называемого спектрального коэффициента усиления  $\lg S'_\lambda = \lg \frac{1}{H'_\lambda}$ , где  $H'_\lambda$  представляет приведенную вторую экспозицию, т. е.

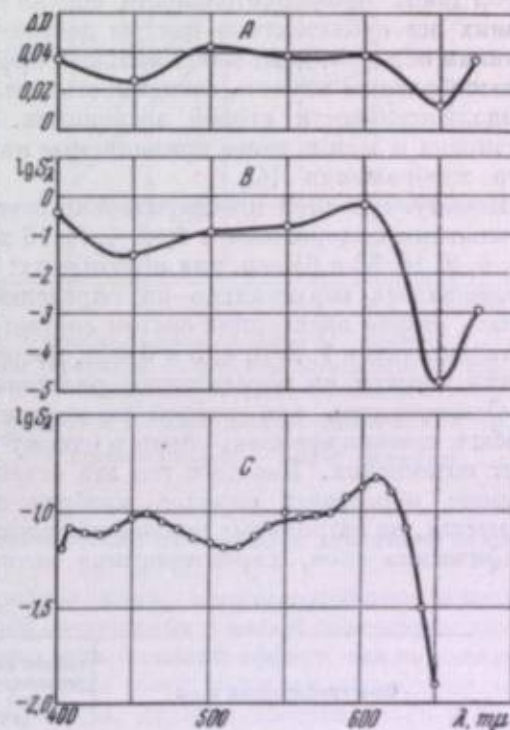


Рис. 1. Кинопленка I. Спектральная чувствительность и распределение эффекта усиления.

А—в оригинальном виде; В—в приведенном виде; С—кривая спектральной чувствительности.



такую, при которой для всех длин волн получается один и тот же прирост потемнения.

Максимумы усиления для сенситизированных слоев в пределах ошибок измерений совпадают с максимумами их спектральной чувствительности (кривая С).

Для несенситизированных материалов, помимо совпадения коротковолнового максимума усиления с максимумом спектральной чувствительности, наблюдаются еще два максимума: 530 и 585 м $\mu$ , которые можно приписать сенситизации фотографического слоя первой экспозицией в результате появления центров, аналогичных тем, которые наблюдали Е. А. Кириллов с сотрудниками [4] для фотохимически окрашенных AgCl и AgBr, а именно у 525 и 585 м $\mu$ . Эти центры, разрушаясь под действием света соответствующих длин волн и освобождая электроны, играют роль своего рода дополнительных центров-доноров фотоэлектронов. Если это предположение о появлении максимумов в длинноволновой части для несенситизированных слоев правильно, то, очевидно, здесь имеет место фотографический эффект Беккереля для скрытого изображения.

В указанных выше спектральных исследованиях продолжительность второй экспозиции для всех длин волн равнялась одному часу. Однако выбор такой продолжительности еще не говорит о том, что при этих условиях все сублатентные центры достраиваются до центров проявления и, таким образом, дают максимальный эффект усиления. Поэтому казалось целесообразным изучить зависимость усиления скрытого изображения от продолжительности второй экспозиции. Для этого были использованы установка и метод, ранее применяемые нами при исследовании сублатентного изображения [4].

Испытуемый слой предварительно освещался белым светом с последовательными выдержками в 1, 2, 4, 8, 16 и 32 сек. для негативных слоев, и 2, 4, 8, 16, 32 и 64 сек. для позитивных; после каждой выдержки кассета перемещалась вертикально на определенное расстояние. Затем проводилась вторая экспозиция светом соответствующей длины волны, продолжительностью в 1, 2, 3, 4, 5 и 6 час., посредством горизонтального перемещения кассеты на определенное расстояние.

Освещенность при второй экспозиции подбиралась таким образом, чтобы в течение времени, равного одному часу, получался некоторый прирост потемнения. Вместе с тем эта освещенность не должна была практически образовать скрытое изображение при выдержке в один час на местах, не затронутых первой экспозицией. Нами были испытаны фотографические слои, характеристика которых дана в табл. 1.

Таблица 1

Фотографический слой	Общая светочувствительность, определенная по точке инерции	Положение максимумов спектральной чувствительности, м $\mu$
Кинонегативная пленка I . . . . .	1100 <sup>o</sup>	470, 650
Кинонегативная пленка II . . . . .	2500 <sup>o</sup>	460, 600
Катушечная пленка III . . . . .	1200 <sup>o</sup>	470, 650
Позитивная кинопленка IV . . . . .	10 <sup>o</sup>	430

Учитывая распределение спектральной чувствительности испытуемых фотографических слоев, вторая экспозиция осуществлялась светом с

длинами волн, соответствующими максимумам их спектральной чувствительности.

Полученные описанным методом на негативных слоях фотографии проявлялись в мелкозернистом проявителе в течение 30 мин., при температуре  $20 \pm 0,5^\circ$ . Фотограммы на позитивном слое проявлялись в стандартных условиях сенситометрическим проявителем.

Результаты представлены в виде кривых зависимости усиления, т. е. прироста оптической плотности  $\Delta D$ , от продолжительности второй экспозиции. На рис. 2 кривая 3 получена в результате вычитания из кривой 1 — суммарного действия обеих экспозиций — кривой 2, соответствующей действию одной второй экспозиции на участках, не подвергшихся первой экспозиции.

Ход кривых показывает, что рассматриваемая зависимость имеет сложный характер. Вначале наблюдается рост усиления за счет достройки субцентров, достигающий максимума при определенной продолжительности второй экспозиции. При дальнейшем увеличении времени освещения при второй экспозиции наблюдается сначала некоторое уменьшение  $\Delta D$ , переходящее затем в рост.

Рост сублатентных центров до состояния центров проявления может быть осуществлен не только с помощью второй экспозиции со слабой освещенностью, но также и действием относительно высокой температуры.

Вместе с тем можно было предположить, что одновременное действие повышенной температуры и второй экспозиции с малой освещенностью на рост сублатентных центров должно дать больший эффект, так как центры, не достраивающиеся при действии только света, под влиянием одновременного действия повышенной температуры, должны достраиваться в связи с увеличением ионной проводимости.

Исследуемые пленки закреплялись в рамках, установленных в термостате обычного типа, и в случае необходимости одновременно с нагреванием засвечивались через смотровое стекло термостата от постоянного источника света (вторая экспозиция). Свет от источника проходил через нейтральные светофильтры, уменьшающие освещенность, и через светофильтр с узкой зоной пропускания, соответствующей максимуму спектральной чувствительности испытуемых пленок.

Первая экспозиция проводилась на сенситометре с вращающимся диском, где одновременно засвечивались две пленки — испытуемая и

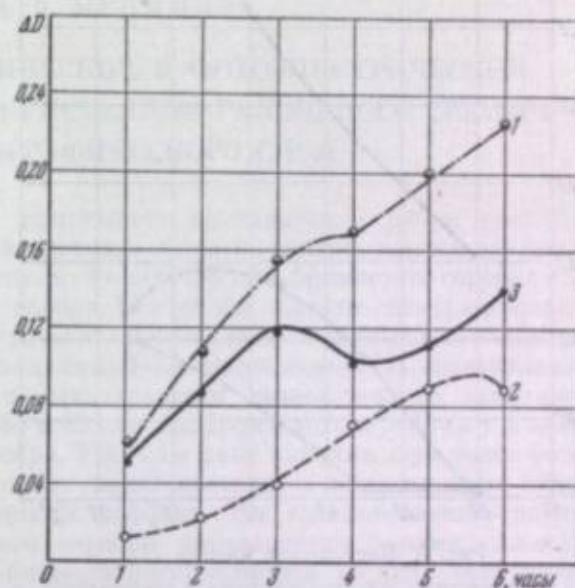


Рис. 2. Кинонегативная пленка II. Зависимость усиления (прироста оптической плотности) от продолжительности второй экспозиции.

1 — суммарное действие двух экспозиций; 2 — действие одной второй экспозиции; 3 — зависимость усиления от продолжительности второй экспозиции.



контрольная. Испытуемая пленка вторично экспонировалась в течение одного часа на описанной установке при освещенности, близкой к порогу светочувствительности, и одновременно нагревалась. Испытания проводились в температурном интервале 20—65°, через каждые 10°. Были также проведены опыты по выяснению действия

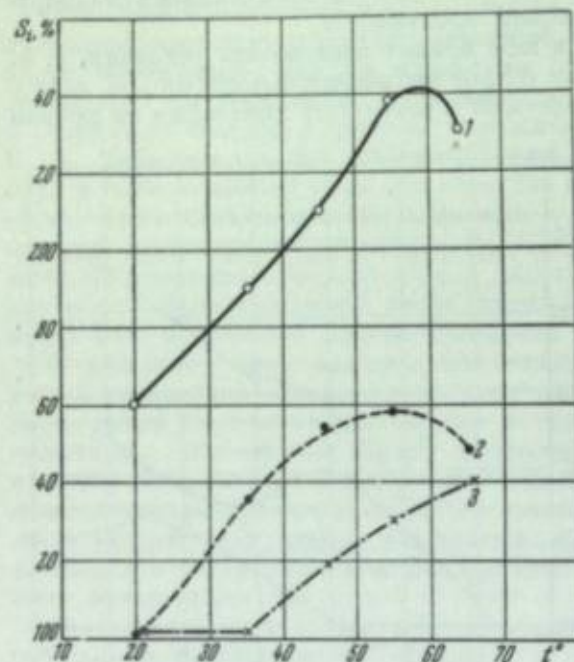


Рис. 3. Катушечная пленка III.

1 — одновременное действие повышенной температуры и второй экспозиции; 2 — действие одной повышенной температуры; 3 — ход изменения нуля.

лишь в пределах ошибок измерений. Следовательно, изучаемый эффект имеет неодинаковый характер для различных сортов пленки. Наши результаты не согласуются полностью с выводами Бертон[1] относительно комбинированного действия повышенной температуры и второй экспозиции на рост сублатентных центров.

Оценивая критически полученные результаты, можно в качестве рабочей гипотезы высказать предположение о возможном участии центров различного рода в процессе усиления и о двойственном характере действия света на возникающие после первой экспозиции центры.

Авторы выражают благодарность Е. А. Кириллову за ценные советы и указания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Burton. Phot. Journ., 1946, 86B, 62.
2. Е. А. Кириллов. Изв. АН СССР, серия физ., 1945, 12, 5, 533.
3. П. В. Мейкляр. ДАН СССР, 1949, 1, 23.
4. Ж. Л. Броун. Успехи научной фотографии, 1, 1951, стр. 235.
5. Р. С. Burton, W. F. Berg. Phot. Journ., 1946, 86B, 2.

П. В. МЕЙКЛЯР

### ПРИРОДА ФОТОХИМИЧЕСКОЙ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА И ФОТОГРАФИЧЕСКОГО СЛОЯ

Собственное поглощение кристаллов галоидного серебра располагается в основном в ультрафиолетовой области спектра, причем его длинноволновый край простирается до  $\lambda = 500$  м $\mu$  для бромистого серебра и до  $\lambda = 400$  м $\mu$  для хлористого серебра. В этой же области спектра располагается и фотоэлектрическая чувствительность незасвеченных или слабо засвеченных кристаллов. Так, по данным Б. А. Барщевского[1], спектральная кривая фотоэлектрической чувствительности незасвеченного кристалла имеет два максимума: у  $\lambda = 365$  и  $430$  м $\mu$  для бромистого серебра и у  $\lambda = 313$  и  $380$  м $\mu$  для хлористого серебра. Уже сам факт наличия двух полос фотоэлектрической чувствительности свидетельствует о наличии двух видов центров, с которых происходит фотоэффект. Так как собственное поглощение кристаллов галоидного серебра определяется ионами галоида, то естественно принять, что более коротковолновая из этих двух полос фотоэлектрической чувствительности определяется фотоэффектом с ионов галоида.

Что касается природы более длинноволновой полосы фотоэлектрической чувствительности, то до последнего времени об этом не было никаких указаний. Во всяком случае наличие полосы фотоэлектрической чувствительности указывало на присутствие в кристалле некоторых центров и, следовательно, нужно было ожидать, что в этой области спектра имеется и их полоса поглощения. Поэтому мы с Е. К. Пуцейко провели тщательное исследование поглощения различных кристаллов в этой области спектра, которое и привело к обнаружению новой полосы поглощения [2]. Обнаруженная нами полоса поглощения мало выражена по сравнению с собственным поглощением кристалла и расположена на длинноволновом краю собственного поглощения. Поэтому обнаружение этой полосы возможно только при сравнительном измерении двух кристаллов с приблизительно одинаковым собственным поглощением (одинаковая толщина), но с разным числом центров, вызывающих дополнительное поглощение. Этого удается достигнуть четырьмя различными способами.

Во-первых, число дополнительных центров зависит от способа изготовления кристалла или, вернее, от температурного режима при его изготовлении.

Во-вторых, число дополнительных центров увеличивается при освещении кристалла. Это иллюстрирует рис. 1, где изображено поглощение засвеченных кристаллов бромистого и хлористого серебра, измеренное по отношению к незасвеченным кристаллам. Здесь видно, что после



освещения кристалла, наряду с давно известной полосой поглощения мельчайших частиц металлического серебра, появляется еще одна дополнительная полоса поглощения.

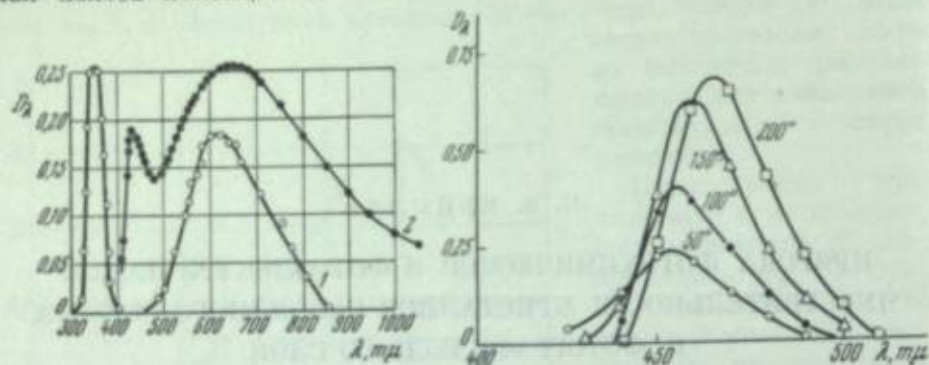


Рис. 1. Кривые поглощения засвеченных кристаллов хлористого серебра (1) и бромистого серебра (2).

Рис. 2. Кривые поглощения бромистого серебра при повышенной температуре.

В-третьих, число дополнительных центров увеличивается при нагревании кристалла. На рис. 2 изображены кривые поглощения кристалла бромистого серебра при повышенной температуре, полученные из изме-

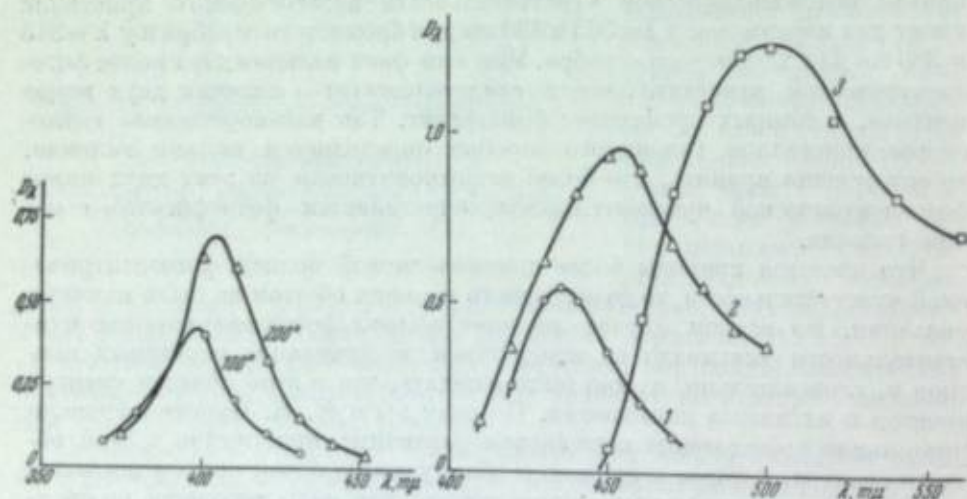


Рис. 3. Кривые поглощения хлористого серебра при повышенной температуре.

Рис. 4. Кривые поглощения бромистого серебра с примесью сернистого серебра.  
1 — AgBr + 0,01% Ag<sub>2</sub>S; 2 — AgBr + 0,05% Ag<sub>2</sub>S;  
3 — AgBr + 0,2% Ag<sub>2</sub>S.

рений относительно такого же ненагреваемого кристалла. На рис. 3 изображены такие же кривые для кристалла хлористого серебра.

В-четвертых, число дополнительных центров может заметно изменяться при введении в кристаллы различных примесей. Введение сернистого серебра или иодистого серебра значительно увеличивает число дополнительных центров [3]. Это видно из рис. 4, где приведены кривые поглощения кристаллов бромистого серебра с примесью различного количества сернистого серебра, и из рис. 5, где приведены кривые поглощения кристал-

лов бромистого серебра с примесью различного количества иодистого серебра. Измерение в обоих случаях проводилось относительно таких же кристаллов без примесей.

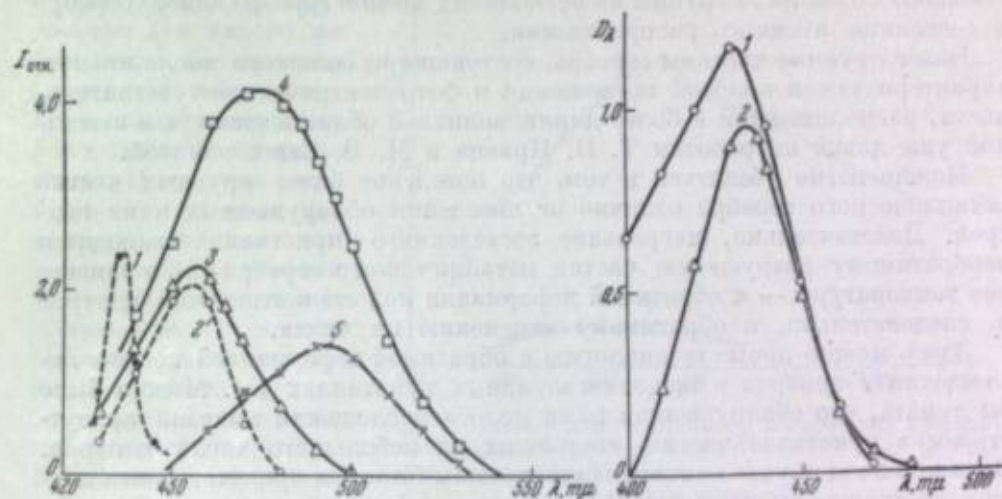


Рис. 5. Кривые поглощения иодистого серебра и бромистого серебра с примесью различного количества иодистого серебра.

1 — AgI; 2 — AgBr; 3 — AgBr : AgI — 98 : 2; 4 — AgBr : AgI — 90 : 10; 5 — AgBr : AgI — 70 : 30.

Рис. 6. Кривые поглощения кристаллов бромистого серебра без примесей по отношению к поглощению бромистого серебра с примесью 1 мол. % CdBr<sub>2</sub> (1) и 1 мол. % PbBr<sub>2</sub> (2).

Введение галогидных солей двухвалентных металлов приводит, наоборот, к значительному уменьшению числа этих центров [4]. Для иллюстра-

ции этого на рис. 6 приведены кривые поглощения кристаллов бромистого серебра без примесей, полученные из измерений относительно кристаллов с примесью 1 мол. % CdBr<sub>2</sub> и 1 мол. % PbBr<sub>2</sub>.

Таковы способы обнаружения интересующей нас полосы поглощения и способы изменения числа центров, вызывающих это поглощение.

Наличие этих центров связано с избытком серебра в кристалле. Действительно, обработка кристаллов в парах галогена приводит к уменьшению числа центров, что обнаруживается по значительному уменьшению поглощения и фотоэлектрической чувствительности [4]. На рис. 7 приведены кривые поглощения кристаллов до обработки в парах брома, полученные из измерений относительно кристаллов после обработки. Здесь

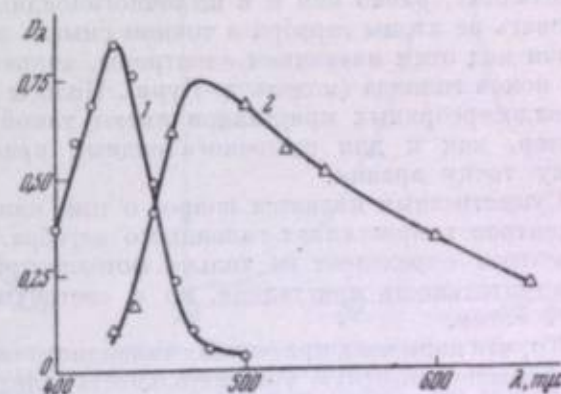


Рис. 7. Кривые поглощения кристаллов бромистого серебра по отношению к поглощению этих же кристаллов, подвергнутых обработке в парах брома.

1 — кристалл бромистого серебра без примесей; 2 — кристалл бромистого серебра с примесью сернистого серебра.



кривая 1 относится к кристаллу бромистого серебра без примесей, а кривая 2 — к кристаллу бромистого серебра с примесью сернистого серебра.

Таким образом, нужно полагать, что эти дополнительные центры представляют собой либо группы из нескольких атомов серебра, либо серебро в состоянии атомного распределения.

Более крупные частицы серебра, состоящие из большого числа атомов, характеризуются полосой поглощения и фотоэлектрической чувствительности, расположенной в более длинноволновой области спектра и известной уже давно по работам Т. П. Кравца и М. В. Савостьяновой.

Можно легко убедиться в том, что поведение более крупных частиц металлического серебра отлично от поведения обнаруженных нами центров. Действительно, нагревание засвеченного кристалла приводит к необратимому разрушению частиц металлического серебра [2], а изменение температуры — к обратимой деформации полосы поглощения центров и, следовательно, к обратимому изменению их числа.

Здесь можно провести аналогию с обратимой деформацией полосы поглощения  $F$ -центров в щелочногалогидных кристаллах [5]. Можно было бы думать, что обнаруженная нами полоса поглощения вызвана присутствием в кристалле частиц, состоящих из небольшого числа центров. Однако в этом случае одновременно должны были бы присутствовать центры, состоящие из разного числа атомов серебра, и мы должны были бы одновременно наблюдать несколько полос поглощения. Кроме того, такие центры должны были бы необратимо разрушаться при нагревании, равно как и более крупные частицы металлического серебра.

Опытами Е. А. Кириллова [6] и его учеников было доказано, что такие полосы поглощения действительно существуют и располагаются в разных участках спектра.

Мы приходим, таким образом, к заключению, что наблюдаемые нами полосы поглощения определяются наличием в кристалле серебра в состоянии атомарного распределения. Мы приняли, что в галогидосеребряных кристаллах, равно как и в щелочногалогидных кристаллах, могут существовать не атомы серебра в точном смысле этого слова, а  $F$ -центры, понимая под этим названием электроны, заперевшиеся в вакантных местах ионов галогена (модель де-Бура). Полосы поглощения  $F$ -центров для галогидосеребряных кристаллов имеют такой же колоколообразный характер, как и для щелочногалогидных кристаллов, что подтверждает нашу точку зрения.

Существенным является вопрос о том, какое значение имеет наличие  $F$ -центров в кристаллах галогидного серебра. Оно заключается в том, что наличие  $F$ -центров определяет не только фотоэлектрическую и фотохимическую чувствительность кристаллов, но и светочувствительность фотографических слоев.

То, что наличие в кристаллах галогидного серебра  $F$ -центров определяет их фотоэлектрическую чувствительность, следует уже из легкости обнаружения полосы их фотоэлектрической чувствительности, хотя соответствующую полосу поглощения обнаружить труднее. Это свидетельствует также о том, что вакантный выход фотоэффекта в области поглощения  $F$ -центров значительно выше, чем в области собственного поглощения кристалла.

Наличие в кристаллах галогидного серебра  $F$ -центров определяет и их фотохимическую чувствительность. Действительно, во всех случаях, когда увеличивается число  $F$ -центров, увеличивается и фотохимическая чувствительность кристалла. Прекрасной иллюстрацией этого является значительное увеличение фотохимической чувствительности кристаллов

бромистого серебра при добавлении к ним сернистого серебра [3]. На рис. 8 приведены кривые дополнительного поглощения кристалла бромистого серебра с примесью 0,05 мол. %  $Ag_2S$  (кривая 1) и такого же кристалла без примеси (кривая 2), полученные после засветки кристаллов в одинаковых условиях.

Появление этих полос поглощения, как известно, связано с выделением металлического серебра и может являться мерой фотохимической чувствительности кристалла.

С другой стороны, добавление солей двухвалентных металлов, приводящее к уменьшению концентрации  $F$ -центров, приводит к уменьшению фотохимической чувствительности кристаллов. Освещение такого кристалла приводит к образованию боль-

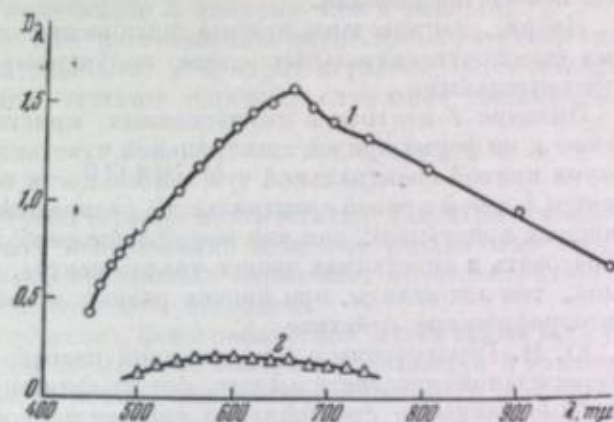


Рис. 8. Кривые дополнительного поглощения кристаллов бромистого серебра с примесью 0,05 мол. %  $Ag_2S$  (1) и без примеси (2), полученные после засветки в одинаковых условиях.

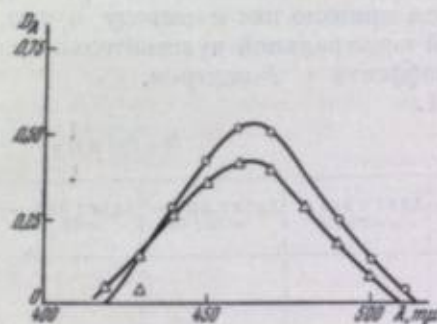


Рис. 9. Кривые поглощения несенсибилизированных высокочувствительных слоев по сравнению с низкочувствительными слоями.

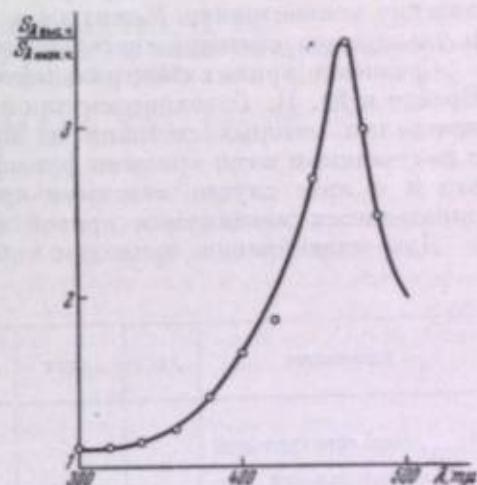


Рис. 10. Кривая спектральной чувствительности высокочувствительного слоя, отнесенная к такой же кривой для низкочувствительного слоя.

шого числа  $F$ -центров без выделения металлического серебра. Такой результат представляется естественным, так как в кристалле бромистого серебра с примесью, например, бромистого кадмия имеется большое число вакантных мест ионов галогена, которые улавливают электроны с образованием  $F$ -центров [4].

Весьма существенно уяснить, в какой мере присутствие  $F$ -центров в эмульсионных кристаллах фотографического слоя влияет на величину



их светочувствительности. Можно легко убедиться в наличии  $F$ -центров в эмульсионных кристаллах. Эти центры обнаруживаются по характерной полосе поглощения.

На рис. 9 приведены кривые поглощения двух несенсibilизированных высокочувствительных слоев, полученные по сравнению с низкочувствительными.

Наличие  $F$ -центров в эмульсионных кристаллах можно проследить также и по форме кривой спектральной чувствительности. Действительно, форма кривой спектральной чувствительности в большой степени определяется формой кривой спектрального распределения фотоэффекта в эмульсионных кристаллах, так как чем больше свободных электронов способно образовать в кристаллах данное число квантов, падающих на поверхность слоя, тем эти кванты, при прочих равных условиях, произведут большее фотографическое действие.

Ю. Н. Гороховским с сотрудниками разработана методика изменения спектральной чувствительности фотографических слоев и получены подробные данные о спектральной чувствительности разнообразных слоев [7]. Если сравнивать величину спектральной чувствительности высокочувствительных слоев и низкочувствительных слоев [8], то окажется, что наибольшая разница в чувствительности наблюдается в области поглощения  $F$ -центров [3]. Для иллюстрации этого мы приводим на рис. 10 кривую спектральной чувствительности высокочувствительного слоя, отнесенную к такой же кривой для низкочувствительного слоя. Эта кривая довольно хорошо воспроизводит кривую фотоэффекта с  $F$ -центров в кристаллах бромистого серебра. Отсюда можно сделать вывод, что увеличение концентрации  $F$ -центров в эмульсионных кристаллах приводит к увеличению светочувствительности фотографического слоя.

Сравнение кривых спектральной чувствительности, полученных И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховским для фотографических слоев, эмульсионные кристаллы которых состояли из бромистого и иодистого серебра [9], с полученными нами кривыми фотоэффекта привело нас к выводу о том, что и в этом случае максимум кривой спектральной чувствительности определяется максимумом кривой фотоэффекта с  $F$ -центров.

Для иллюстрации приводим табл. 1.

Таблица 1

Кристаллы	AgCl	AgBr	AgI	AgBr : AgI = — 28 : 2	AgBr : AgI = — 28 : 10	AgBr : AgI = — 20 : 20
$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ ) спектральной чувствительности фотограф. слои . . .	350	430—450	435	455	460	480
$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ ) фотоэлектрической чувствительности $F$ -центров . . .	365	440—455	435	457	472	492

Механизм образования  $F$ -центров в эмульсионных кристаллах может быть различным [3].  $F$ -центры образуются в результате взаимодействия сернистых соединений желатины с бромистым серебром в процессе изготовления фотографической эмульсии;  $F$ -центры образуются также и при нагревании кристаллов.

В присутствии желатины, связывающей атомы брома,  $F$ -центры соединяются в частицы металлического серебра, подобно тому, как это происходит при нагревании кристаллов в вакууме или в воде [4].

Таким образом, в процессе изготовления эмульсии образуются два рода центров светочувствительности:  $F$ -центры, играющие роль доноров электронов, и мельчайшие частицы серебра, служащие акцепторами электронов.

## ВЫВОДЫ

1. В кристаллах галогенного серебра присутствуют  $F$ -центры, концентрация которых может быть искусственно изменена различными способами. Наличие этих центров в кристаллах определяет фотоэлектрическую и фотохимическую чувствительность последних.

2. В эмульсионных кристаллах фотографических слоев также присутствуют  $F$ -центры, в большем числе в высокочувствительных и в меньшем числе в низкочувствительных слоях. Эти центры образуются в процессе изготовления фотографической эмульсии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Барщевский. ЖЭТФ, 1946, 16, 815.
2. И. В. Мейкляр, Е. К. Пудейко. ДАН СССР, 1950, 73, 63; Е. К. Пудейко, И. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 1951, 21, 341.
3. И. В. Мейкляр. ДАН СССР, 1951, 77, 391.
4. И. В. Мейкляр. Изв. АН СССР, серия физ., 1952, 16.
5. R. W. Rohl. Phys. ZS, 1938, 39, 36.
6. Е. А. Кириллов. Изв. АН СССР, серия физ., 1948, 12, 533.
7. Ю. Н. Гороховский, О. Д. Бартечева. Атлас спектральных свойств современных фотографических материалов. Л., 1942.
8. И. И. Брейдо. ЖТФ, 1944, 14, 199.
9. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. ЖФХ, 1944, 18, 152.



К. В. ЧИБИСОВ

## О НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТИ ТЕОРИИ СЕРНИСТОСЕРЕБРЯНЫХ ЦЕНТРОВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ШЕННАРДА

Центральной частью проблемы о природе светочувствительности фотографических галогеносеребряных слоев является теория центров светочувствительности и, в частности, вопрос об их химическом составе. Следует при этом заметить, что представление о центрах светочувствительности, как о нарушениях кристаллической решетки эмульсионных микрокристаллов в виде инородных включений, неоднократно возникало независимо от результатов исследований монокристаллов галогенидов серебра. Теоретические взгляды, полученные на основании изучения оптических и фотоэлектрических свойств индивидуальных кристаллов щелочногалогенных и галогеносеребряных солей, в значительной степени укрепили теорию центров светочувствительности и развили ту ее сторону, которая касается механизма образования скрытого фотографического изображения.

Что касается вопроса о химической природе центров светочувствительности, то наиболее последовательным и экспериментально обоснованным представляется вывод Шеннарда [1] о сернистосеребряной природе этих центров. Приведенные Шеннардом доказательства казались столь убедительными, что его первоначальный вывод упрочился в виде теории сернистосеребряных центров, которая с начала 30-х годов практически стала общепринятой.

Основной частью доказательства сернистосеребряной природы центров светочувствительности являлось определение лабильной серы в желатине и серы, удержанной твердой фазой эмульсии в стадии второго созревания. Самый метод анализа заключался в выделении серы в виде сероводорода и его определении по метиленовой голубой [2]. При этом принималось, что данная аналитическая реакция в применении к определению серы на твердой фазе эмульсии свидетельствует о наличии сернистого серебра на поверхности эмульсионных микрокристаллов. Однако при сопоставлении анализов лабильной серы в желатине с фотографическими свойствами получавшихся эмульсий, а также при попытках искусственной сенсibilизации с помощью сернистых соединений, были обнаружены противоречия, которые привели к необходимости подвергнуть более глубокому исследованию вопрос о химической природе центров светочувствительности, образующихся в стадии второго созревания. Полученные автором совместно с А. А. Михайловой и А. А. Титовым многочисленные экспериментальные данные не подтвердили теорию Шеннарда; наоборот, они привели к выводу, что центрообразование представляет собой восстановительный процесс.

Доказательства в пользу этого положения, полученные в результате отдельных направлений обширного исследования природы светочувствительности и механизма созревания фотографических эмульсий, могут быть кратко выражены в виде следующих выводов:

1. При взаимодействии нитрата серебра с желатиной в водном растворе образуется серебро, причем во всех изучавшихся случаях наблюдался его избыток по сравнению с серой.

2. Существует подобие между кинетикой процессов в водном растворе нитрата серебра с желатиной и кинетикой топохимических превращений на твердой фазе эмульсии.

3. При введении в эмульсию в стадии второго созревания соли золота наблюдается прекращение образования негалогенного серебра.

4. В стадии второго созревания при введении в эмульсию в конце первого созревания гидразина наблюдается ускорение восстановительного процесса.

5. Во всех изучавшихся случаях существует сопряженность между кинетикой восстановительного процесса и кинетикой изменения фотографических свойств эмульсии.

6. С увеличением количества серусодержащих микрокомпонентов в желатине наблюдается сокращение индукционного периода роста вуали и образования серебра.

7. Сопоставление температурной зависимости топохимических превращений и изменения фотографических свойств эмульсии в стадии второго созревания подтвердило вывод о серебряной природе центров светочувствительности.

Таким образом, на основании приведенных экспериментальных выводов, в противовес теории сернистосеребряных центров светочувствительности Шеннарда, может быть сформулировано следующее основное теоретическое положение: непосредственное влияние на изменение фотографических свойств эмульсии на протяжении второго созревания оказывает восстановительный процесс, который ускоряется под действием сернистых микрокомпонентов желатины.

В последнее время были получены новые экспериментальные данные, более четко вскрывающие поведение сернистых соединений, так называемых сернистых сенсibilизаторов.

В одном из предыдущих сообщений К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова [3] показали, что различные образцы желатины, не изменяя максимальной светочувствительности, заметно отличаются по влиянию на кинетику второго созревания. Вместе с тем было установлено, что увеличение активной концентрации ионов брома оказывает на скорость второго созревания тормозящее действие. При этом наблюдается, что изменение  $pAg$  реакционной смеси в стадии второго созревания вызывает параллельное смещение прямой температурной зависимости скорости химического созревания, т. е. не влияет на энергию активации центрообразования на поверхности эмульсионных микрокристаллов. Это обстоятельство дает основание считать, что изменение скорости химического созревания связано с адсорбционными явлениями. Поэтому представлялось важным изучить другие случаи изменения кинетики химического созревания.

Ранее было установлено [4], что при применении в стадии второго созревания образцов желатины, передающих на твердую фазу эмульсии заметные количества серы, также наблюдается ускорение созревания, увеличивающееся с увеличением количества удерживаемой серы. В связи с этим для исследования влияния на кинетику созревания были взяты



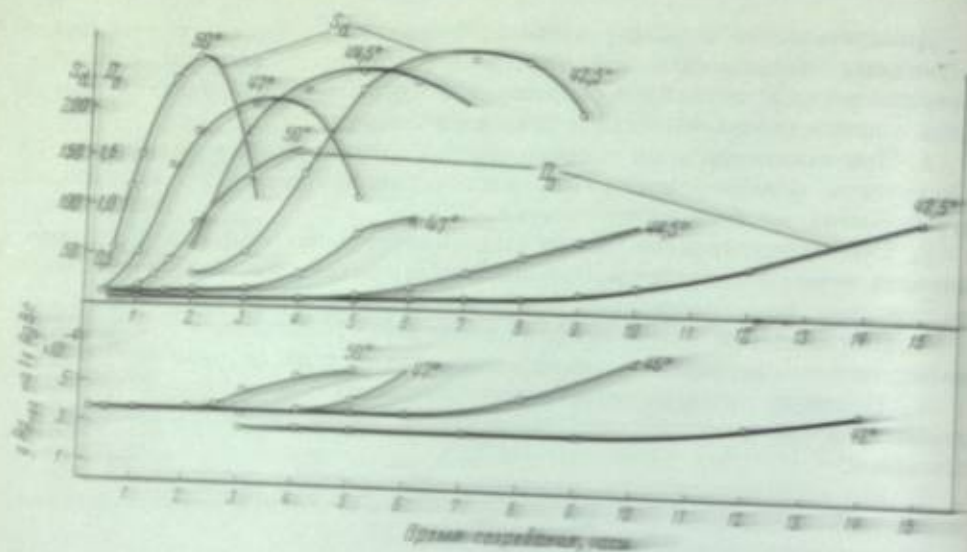


Рис. 1. Кривые изменения светочувствительности, роста вуали и образования серебра в процессе второго созревания при разных температурах (контрольный опыт).

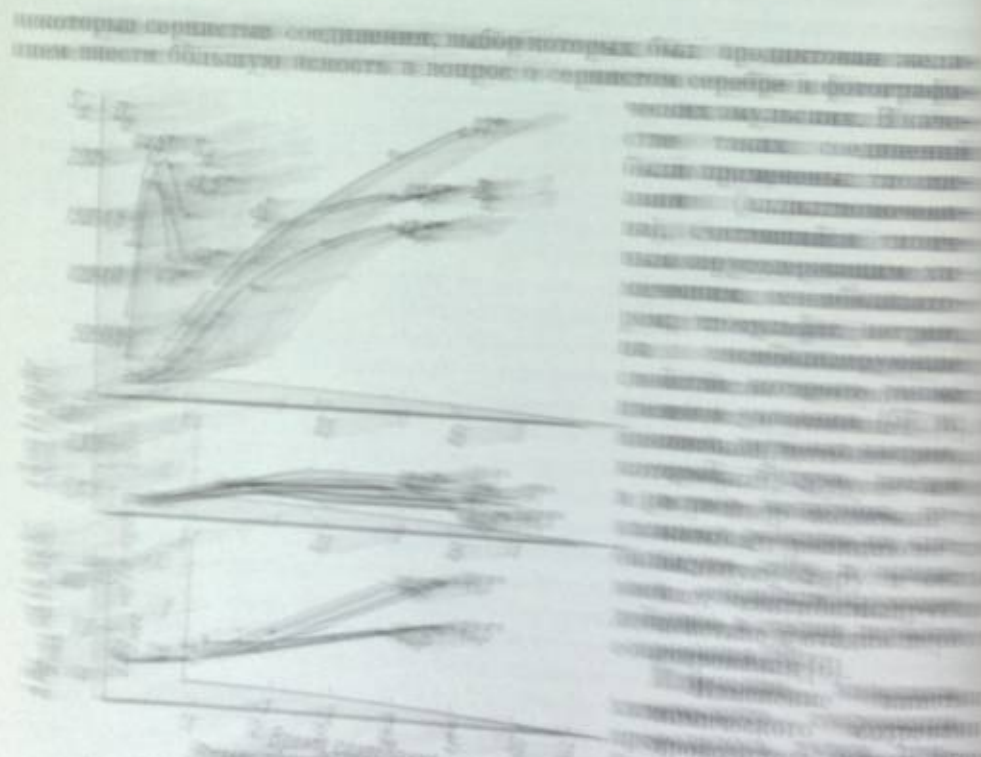


Рис. 2. То же, что на рис. 1, в эмульсию во втором созревании введен тиосульфат натрия ( $6 \cdot 10^{-4}$  г на 1 г желатин).

виделась всегда в виде тонкого слоя, который постепенно увеличивался в размерах. При этом в процессе второго созревания...

снова вводилась в раствор желатины для второго созревания. На протяжении этого процесса брались пробы эмульсии для микроанализов негаллоидного серебра и серы и для фотографического испытания.

На прилагаемых графиках приведены результаты опытов в виде кривых изменения светочувствительности, роста вуали и данных химического анализа в зависимости от времени второго созревания при разных температурах. На рис. 1 показаны результаты опытов с контрольной эмульсией, на рис. 2 и 3 — с эмульсией после введения тиоцианата натрия (кристаллического препарата,  $6 \cdot 10^{-4}$  г на 1 г желатины) и тиосульфата натрия (кристаллического препарата,  $6 \cdot 10^{-4}$  г на 1 г желатины). Из этих данных видно:

1) ясно выраженная сопряженность кинетики образования негаллоидного серебра и изменения фотографических свойств (светочувствительности и вуали); сопряженность сохраняется после введения сернистых соединений;

2) ускорение, под действием сернистых соединений, химического созревания в смысле образования негаллоидного серебра и в отношении изменения фотографических свойств;

3) постоянство максимальной светочувствительности при введении сернистых соединений по сравнению с контрольным опытом на чистой желатине;

4) отсутствие влияния температуры на кинетику удерживания серы твердой фазой эмульсии.

При введении в качестве сернистого соединения дитионата натрия не наблюдается воздействия, подобного описанному, т. е. дитионат не вызывает ускорения химического созревания, как это видно из рис. 4. Хотя при введении дитионата в желатину проба на «слабильную» серу является положительной, тем не менее на твердой фазе эмульсии в стадии второго созревания серы не обнаруживается.

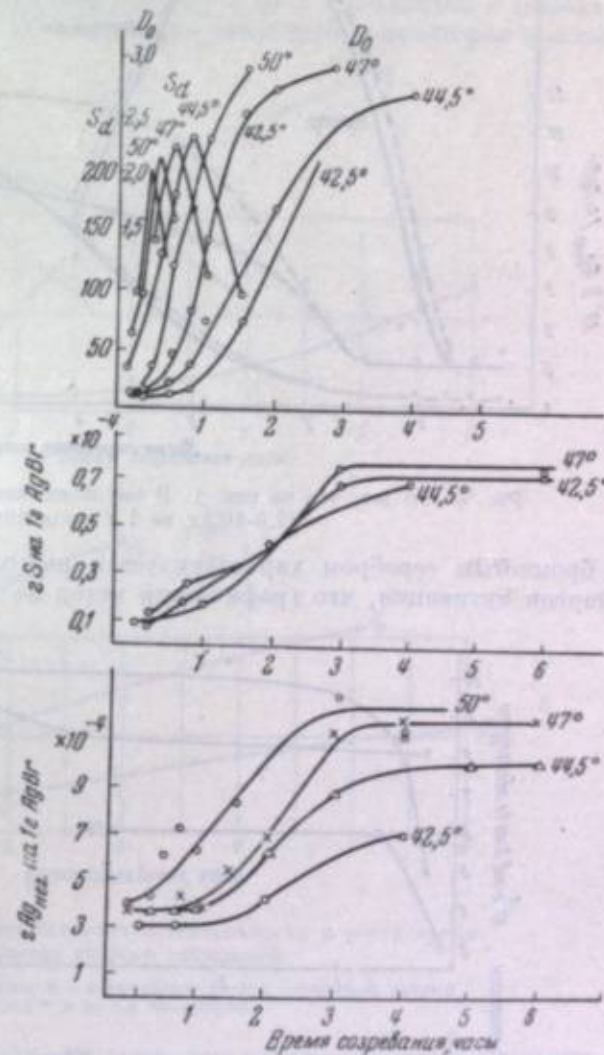


Рис. 3. То же, что на рис. 1. В эмульсию во втором созревании введен тиосульфат натрия ( $6 \cdot 10^{-4}$  г на 1 г желатин).



Описанные экспериментальные результаты показали следующие важные особенности: во-первых, взаимодействие тиозинамина и тиосульфата

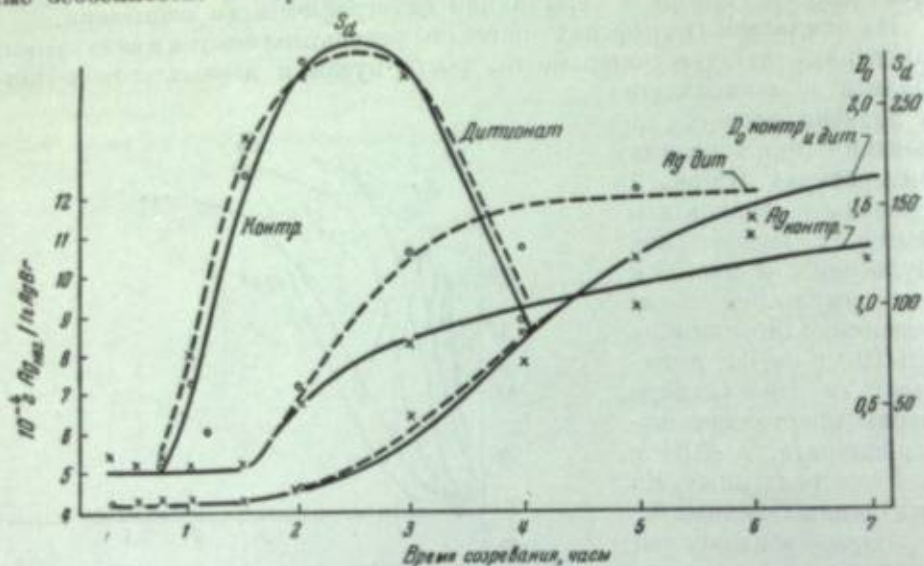


Рис. 4. То же, что на рис. 1. В эмульсию введен дитионат натрия ( $2,9 \cdot 10^{-3}$  г на 1 г желатин).

с бромистым серебром характеризуется настолько малыми значениями энергии активации, что графический метод не позволяет их определить:

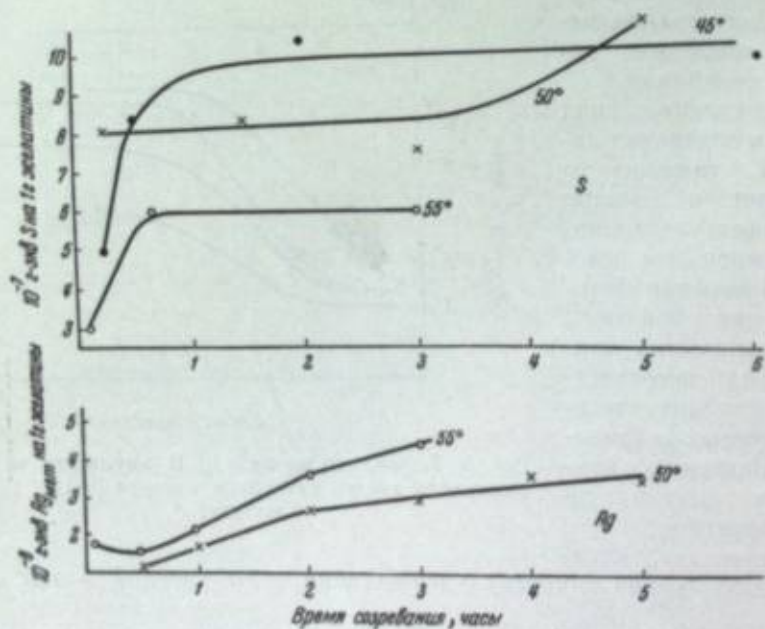


Рис. 5. Кривые образования серебра и удерживания серы на твердой фазе эмульсии при введении во второе созревание сернистого натрия ( $5,2 \cdot 10^{-4}$  г на 1 г желатин).

во-вторых, изучавшиеся сернистые соединения оказались ускорителями химического созревания, а не сенсibilизаторами в прямом смысле, т. е.

с точки зрения возможности изменения максимальной светочувствительности («потолка» светочувствительности); в-третьих, не всякое серу-содержащее соединение, имеющее «лабильную» серу, может вызывать ускорение второго соединения.

Аналогичные опыты были поставлены с сульфидом натрия, который вводился в желатину в количестве  $5,2 \cdot 10^{-4}$  г на 1 г желатин с момента начала второго созревания. В этих опытах наблюдается некоторая особен-

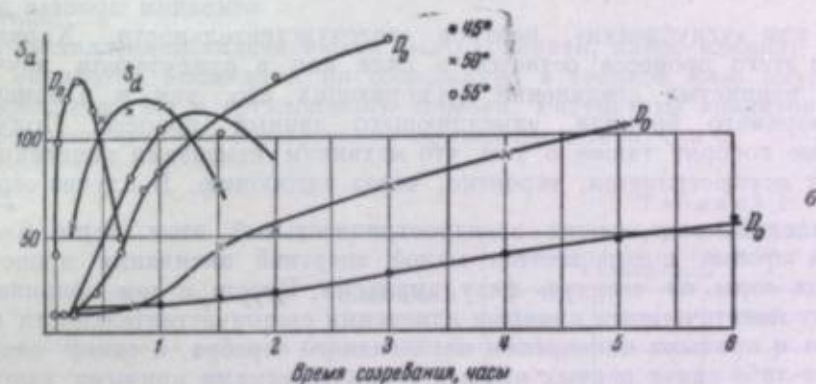
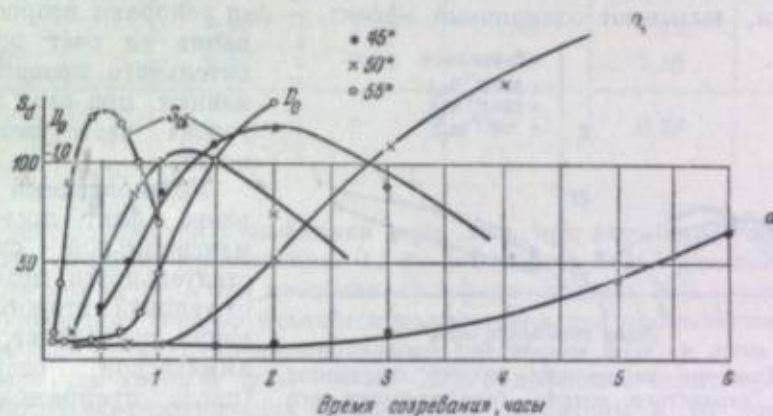


Рис. 6. Кривые изменения светочувствительности и роста вуали в процессе второго созревания.

а — контрольная эмульсия; б — в эмульсию введен сернистый натрий ( $5,2 \cdot 10^{-4}$  г на 1 г желатин).

ность, заключающаяся, во-первых, в том, что при выстаивании эмульсии, особенно при повышенной температуре ( $55^\circ$ ), наблюдается выделение сероводорода, что обнаруживается и в данных микроанализов, и, во-вторых, в том, что при введении сульфида образуется дихроическая вуаль. Эти обстоятельства осложняют четкость количественной стороны. Тем не менее из рис. 5, где приведены результаты микроанализов, видно, что ускорения перехода серы на твердую фазу с повышением температуры не наблюдается; обнаруживается лишь уменьшение количества серы вследствие потерь. Вместе с тем наблюдается ускорение образования негалогенированного серебра, что, очевидно, происходит за счет восстановительного процесса.

Картина изменения кинетики созревания под действием сульфида, в части фотографических свойств, оказывается качественно в точности



аналогичной той, которая наблюдается при введении в желатину тиозинамина или тиосульфата натрия. Как видно из рис. 6 (а и б), сульфид натрия также вызывает ускорение созревания, причем «потолок» светочувствительности не меняется по сравнению с контрольным опытом. Если уменьшить количество вводимого сульфида натрия, то ускоряющее действие делается менее заметным, что показано на рис. 7. Таким образом, все сернистые соединения, способные взаимодействовать с твердой фазой эмульсии, вызывают одинаковый эффект, — они ускоряют второе созревание за счет восстановительного процесса и не влияют при этом на «потолок» светочувствительности.

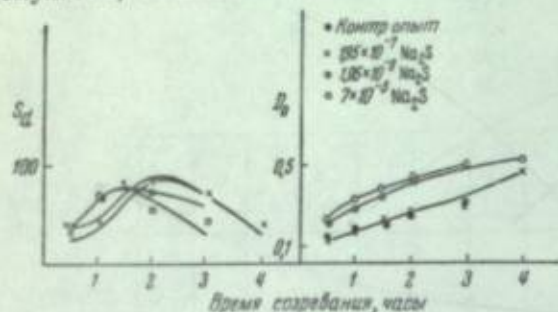
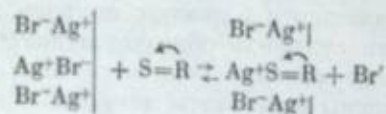


Рис. 7. Влияние на процесс второго созревания эмульсии сернистого натрия (при введении его в разных количествах).

Установленный нами ранее факт постоянства максимальной светочувствительности, независимо от условий второго созревания, показывает, что при химическом созревании (после прекращения рекристаллизации) идет в основном процесс дораствания, или «углубления», центров светочувствительности. Характерная черта этого процесса остается в силе как в присутствии изученного типа сернистых соединений, ускоряющих его, так и в присутствии растворимого бромида, замедляющего данный процесс. Полученные данные говорят также о том, что механизм изменения кинетики созревания осуществляется, вероятно, через адсорбцию. В случае сернистых соединений, содержащих электроотрицательный атом серы  $S \sim R$ , эта точка зрения подкрепляется малой энергией активации процесса перехода серы на твердую фазу эмульсии. Вместе с тем сопряженность между кинетическими кривыми изменения светочувствительности и роста вуали и кривыми накопления негалогенного серебра, а также отсутствие какой-либо связи первых кривых с кинетическими кривыми накопления серы, вновь подтверждает основную роль серебра как центрообразующего вещества.

Для доказательства адсорбционной связи сернистых соединений на поверхности микрокристаллов  $AgBr$  было изучено влияние обработки эмульсии раствором  $KBr$  на удерживание серы, поскольку можно было предполагать, что образование адсорбционных соединений происходит вследствие ионного обмена и поляризационного влияния по схеме:



В опытах данной серии обработка бромидами проводилась путем промывания эмульсии в виде геля (после 4 час. созревания) 1,0 н. и 0,1 н. растворами  $KBr$  в течение 3 час.; контрольная эмульсия промывалась только водой. Результаты микроанализов серы приведены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что обработка эмульсии бромидом вызывает значительное понижение содержания серы на твердой фазе, при-

Таблица 1

Промывка	Количество S на твердой фазе в $г \times 10^{-4}$ с 1 г желатин				
	Контрольный	Тиосульфат	Тиозинамин	Сульфид (I)	Сульфид (II)
$H_2O$ . . . . .	0,89	2,20	1,46	4,12	2,54
0,1 н. $KBr$ . . . . .	0,42	0,54	0,40	2,95	0,93
1,0 н. $KBr$ . . . . .	0	0	0	0,78	—

чем труднее удаляется сульфидная сера; так, при введении в эмульсию тиосульфата, после промывания 0,1 н. раствором  $KBr$ , удаляется 90% тиосульфатной серы, а при введении сульфида — только 20% сульфидной серы. Сульфидная сера не удаляется полностью и при промывании эмульсии в 10 раз более концентрированным раствором  $KBr$ ; в этом случае оставалось на твердой фазе около 25% сульфидной серы; сера же от естественных серусодержащих компонентов желатин и от введенных дополнительно сернистых соединений удалялась раствором 1,0 н.  $KBr$  полностью.

Для поставленной задачи важно было сравнить, какое влияние оказывает обработка бромидами на содержание в твердой фазе эмульсии не только серы, но и негалогенного серебра. Результаты анализов для разных моментов второго созревания приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Эмульсия	Промывка	Количество Ag в г-азах $\times 10^4$ с 1 г желатин		
		30 мин.	1 час	3 часа
Контрольная . . . . .	Водой	3,13	3,70	3,79
	0,1 н. $KBr$	3,61	3,70	3,65
Введен тиозинамин $0,5 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г желатин . . . . .	Водой	3,70	3,56	3,70
	0,1 н. $KBr$	3,05	3,65	3,70

Таблица 3

Эмульсия	Промывка	Количество S в г-азах $\times 10^4$ с 1 г желатин		
		45 мин.	90 мин.	4 часа
Контрольная . . . . .	Водой	0	Следы	0,26
	0,1 н. $KBr$	0	0	0,11
Введен тиозинамин $0,5 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г желатин . . . . .	Водой	0,24	0,25	0,34
	0,1 н. $KBr$	0	0	0,16



Приведенные данные показывают, что на содержание негалогенного серебра обработка бромидом илиния не оказывает. Следует заметить, что в этой серии опытов была применена желатина, при которой ускорение химического созревания под действием сернистых соединений было очень мало, как это ранее уже отмечалось А. А. Титовым и И. М. Ратнер [7]. Из приведенных данных видно, что в этом случае отсутствует такое ускорение восстановительного процесса, хотя тиозинами и взаимодействует с твердой фазой эмульсии.

Все это указывает, что при созревании в присутствии сернистых соединений на поверхности твердой фазы образуются более или менее прочно связанные с AgBr адсорбционные соединения. Более прочная связь сульфидной серы (на что указывает более трудное ее удаление бромидом) заставляет предполагать некоторое отличие взаимодействия в данном случае по сравнению с другими изученными сернистыми соединениями.

При введении в эмульсию сульфида натрия освобождается эквивалентное количество ионов брома, что указывает на переход ионов  $S^{2-}$  на твердую фазу. Вместе с тем Митчелл [8] на основании энергетических данных высказал предположение, что при введении ионов  $S^{2-}$  в решетку AgBr можно ожидать образование F-центров и однозарядных катионов серы. Таким образом, при действии сульфида в стадии второго созревания на поверхности решетки эмульсионных микрокристаллов остаются в некоторых местах, взамен ионов брома, ионы  $S^-$ . При действии тиозинамина или тиосульфата натрия в соответствии с приведенной выше схемой происходит подобный обмен адсорбции. Естественно поэтому считать, что указанное различие в характере взаимодействия сульфидного иона и других изученных сернистых соединений и является причиной неодинакового поведения эмульсии в отношении растворимого бромидов.

Так как обработка раствором бромидов пластины не оказывает заметного влияния на содержание негалогенного серебра обработанной эмульсией, содержание серы на твердой фазе, то представляется возможным сравнить фотографическое действие эмульсии до и после обработки бромидом. Для этого пластины, выдержанные в эмульсии, подвергались созреванию в присутствии тиозинамина, бромидов калия, 0,4 мл 1,2 N раствора бромистого калия и в присутствии и в отсутствие этого же раствора в смеси с контрольной эмульсией. После выдержки пластины в растворе KBr, содержащем окислитель, и в 0,001 N растворе бромистого калия. Показатели и измерения были проведены в соответствии с методикой, описанной в предыдущей статье. Пластины, подвергшиеся воздействию бромидов, сушились и подвергались сенситометрическому испытанию. Результаты которого приведены в табл. 4.

Условия экспонирования	Сенситометрические данные (по методу Чибисова)			
	0,4 мл 1,2 N KBr	0,4 мл 1,2 N KBr + Тиозин	0,4 мл 1,2 N KBr + Тиосульфат	0,4 мл 1,2 N KBr + Тиосульфат + Тиозин
Контроль	125	120	120	120
Дополнительная промывка в 0,001 N KBr перед экспонированием	125	115	115	115

Из этих данных видно, что удаление с поверхности твердой фазы серы, удержанной в результате созревания эмульсии в присутствии тиозинамина, вызывает незначительное изменение светочувствительности, особенно по сравнению с ростом светочувствительности в стадии второго созревания.

Для выяснения того же вопроса была поставлена вторая серия опытов, причем раствор KBr вводился в эмульсию в момент достижения максимальной светочувствительности. После введения бромидов значение pVg становилось меньше 1,0; у контрольной эмульсии это значение было равно 2,90. Политые пластины сушились, экспонировались и перед проявлением промывались в 0,001 N растворе KBr; другая серия пластинок промывалась в таком же растворе до экспонирования. Результаты сенситометрических испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 5

Условия экспонирования	Светочувствительность после введения в эмульсию		
	Контрольный	4 мл 2,0 N KBr	4 мл 3,0 N KBr
Без дополнительной промывки в KBr перед экспонированием . . .	125	40	25
Дополнительная промывка в 0,001 N KBr перед экспонированием . . .	120	115	105

Вторая серия показывает такую же картину, а именно: удаление серы, которая удержана твердой фазой в виде естественных сернистых соединений желатины, также не приводит к сколько-нибудь большому эффекту.

В третьей серии опытов была сделана попытка удаления негалогенного серебра путем прибавления окислителей в эмульсию. Для этого в различные моменты второго созревания отбирались по три пробы (по 50 мл) и в них вводились: в первую — ледяная уксусная кислота (2,5 мл), во вторую — вместе с уксусной кислотой раствор двуххромовокислого калия (1,2 мл 0,1 N  $K_2Cr_2O_7$ ) и в третью — вместе с уксусной кислотой раствор персульфата калия (0,3 мл 0,1 N  $K_2S_2O_8$ ). После этого эмульсии выдерживались 30 мин. при  $50^\circ$ , поливались на пластины, которые сушились и подвергались сенситометрическому испытанию. Перед проявлением пластины промывались в растворе сульфата натрия. Полученные результаты приведены на рис. 8, где показаны кривые изменения светочувствительности и микроанализы негалогенного серебра. Кроме того, в табл. 6 приведены данные микроанализов серы при продолжительности второго созревания 4 часа.

Таблица 6

Условия окисления	Количество S в г-зах $10^7$ с 1 г желатины
Уксусная кислота . . . . .	5,50
Уксусная кислота + $K_2S_2O_8$ . . . . .	4,68
Уксусная кислота + $K_2Cr_2O_7$ . . . . .	2,30



Экспериментальные данные третьей серии показывают следующие весьма характерные особенности:

1. Введение уксусной кислоты в эмульсию, сильно понижая ее светочувствительность, сдвигает вместе с тем максимум светочувствительности в сторону более длительного времени созревания.

2. Бихромат калия останавливает увеличение количества негалонидного серебра, т. е., по видимому, полностью окисляет поверхностное негалонидное серебро, но не удаляет всю серу с твердой фазы.

3. Прекращение роста негалонидного серебра (его окисление на поверхности эмульсионных микрокристаллов) ведет к сохранению постоянного пониженного значения светочувствительности.

Таким образом, полное удаление серебра с поверхности микрокристаллов AgBr путем окисления эмульсии бихроматом калия, который не удаляет при этом всю серу, удержанную твердой фазой, сопровождается остановкой роста светочувствительности.

Подводя итог выше изложенным экспериментальным данным, можно сделать вывод, что теория сернистосеребряных центров светочувствительности находится в противоречии с рядом фактов и, следовательно, должна быть признана несостоятельной. Приведенные результаты показывают со значительной долей вероятности, что при созревании эмульсии сернистое серебро как таковое на твердой фазе не образуется. Даже в случае дей-

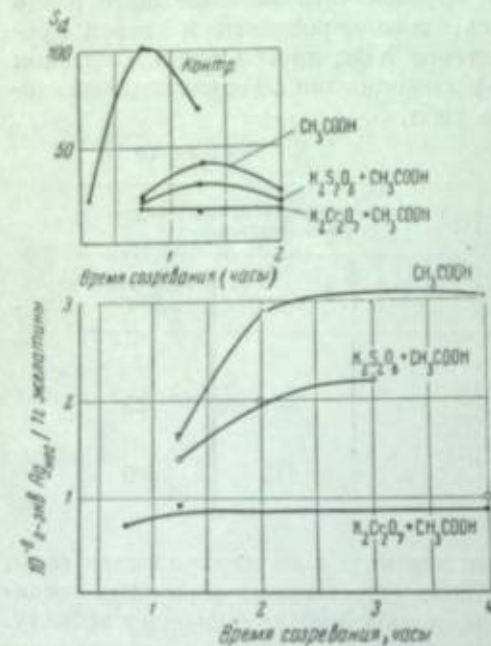


Рис. 8. Влияние на фотографические свойства эмульсии обработки окислителями в различные моменты второго созревания.

ствия сульфида натрия, по аналогии с эффектом введения  $Ag_2S$  в бромистое серебро, происходит образование серебряных центров в виде отдельных атомов за счет ионов  $S^{2-}$  с переходом их в ионы  $S^-$ . На существование атомных центров указывают проведенные Е. А. Кирилловым [9] измерения дифференциальным методом спектров поглощения слабо экспонированных и даже неэкспонированных слоев галогенидов серебра (моно- и поликристаллических) и «безсернистой» липпмановской эмульсии.

Наши исследования выдвигают на первый план восстановительный процесс, как процесс в стадии созревания, имеющий непосредственное влияние на формирование фотографических свойств эмульсии. Иными словами, согласно этому взгляду донорами электронов для образования мельчайших частиц серебра, из которых состоят центры светочувствительности, являются микрокомпоненты желатин, обладающие восстановительной функцией. Что же касается сернистых соединений (как естественных серусодержащих микрокомпонентов желатин, так и вводимых в желатину тиозинамина, тиосульфата и др.), которые удерживаются на поверхности твердой фазы эмульсии, то они, как показывают экспериментальные данные, особого sensibilizing действия не

оказывают. Их роль заключается в ускорении химического созревания лишь постольку, поскольку они в состоянии влиять на восстановительный процесс. Можно далее думать, что самый эффект ускорения обусловлен увеличением реакционной способности ионов серебра благодаря адсорбции молекул «ускорителя».

В заключение следует заметить, что вывод о sensibilizing действии сернистых соединений был сделан Шеппардом по той причине, что в своих исследованиях он ограничивался постоянным временем созревания и не изучал кинетики процесса. Вместе с тем уместно указать, что он отнюдь не придерживался слишком крайней точки зрения по поводу химической природы центров светочувствительности. Так, в своей первой статье [5] (1925 г.) он писал: «Не является невозможным, что последние<sup>1</sup> представляют до освещения собрание атомов металлического серебра, но оно не кажется главным».

Позднее, в 1927 г., в его совместной статье с Уайтманом [10] говорится: «Шеппардом было указано<sup>2</sup>, что образование центров сернистого серебра не исключает и даже может облегчать образование центров металлического серебра во время созревания». И, наконец, в третий раз Шеппард возвращается к этому вопросу в 1931 г., когда в своем докладе на VIII Международном фотографическом конгрессе [11] он обсуждает путь дифференциации серебряных и сернистосеребряных центров. Заключивая рассмотрение этой экспериментальной задачи, он указывает: «Наши исследования этой экспериментальной задачи, он указывает: «Наши исследования продолжают; предварительно мы можем сообщить, что можно показать присутствие как очень малых количеств металлического серебра со много большими количествами сернистого серебра, так и наоборот». Более подробного описания исследования данного вопроса не последовало.

## ВЫВОДЫ

1. В настоящем исследовании рассмотрен вопрос о химической природе центров светочувствительности и о роли сернистых соединений. В работе приведена сводка ранее полученных данных, которые показывают, что непосредственное влияние на изменение фотографических свойств эмульсии в течение второго созревания оказывает восстановительный процесс; последний может ускориться под действием сернистых микрокомпонентов желатин.

2. Экспериментальным путем доказано, что роль сернистых соединений сводится к ускорению процесса химического созревания лишь постольку, поскольку они в состоянии влиять на восстановительный процесс. Взаимодействие изучавшихся сернистых соединений с бромистым серебром характеризуется независимостью скорости перехода серы на твердую фазу от температуры.

3. Показано также, что обработка эмульсии бромидом ведет к удалению серы с твердой фазы, но не оказывает существенного влияния на светочувствительность. Прекращение же роста металлического серебра путем его окисления на поверхности эмульсионных микрокристаллов в различные моменты второго созревания ведет к сохранению постоянного пониженного значения светочувствительности.

4. Описанные экспериментальные данные приводят к выводу, что теория сернистосеребряных центров светочувствительности находится в про-

<sup>1</sup> То есть центры светочувствительности.

<sup>2</sup> Ссылка на статью 1925 г.



творения с рядом фактов. Со значительной долей вероятности опыты показывают, что сернистое серебро при созревании эмульсии на твердой фазе вовсе не образуется. Наши исследования выдвигают на первый план восстановительный процесс, т. е. согласно этому взгляду донорами электронов для образования мельчайших частиц серебра, из которых состоят центры светочувствительности, являются микрокомпоненты желатины с восстановительной функцией.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Милл. Теория фотографического процесса. ГТИИ, 1949, стр. 111.
2. Н. В. Киржало. ЗИХ, 1932, 5, 1119. А. Н. Рабинович, А. А. Титов. Труды НИИФФН, 1934, вып. 2, 19. В. А. Бекунин. Фотохимия, 1935, 2, №1-2, 13. А. А. Михайлова, К. В. Чибисов. Труды НИИФФН, 1948, вып. 8, 64.
3. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ЖФХ, 1949, 23, 1387.
4. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ДАН СССР, 1950, 79, 453.
5. S. E. Sheppard. Phot. Jour., 1925, 65, 380.
6. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. Труды НИИФФН, 1948, вып. 8, 105.
7. А. А. Титов, И. М. Ратнер. Труды НИИФФН, 1948, вып. 8, 37.
8. F. W. Hitchell. P.M.E. Mag., 1949, (7), 40, 249.
9. Е. А. Киржало и сотрудники. Сборник физ.-мат. фак-та и НИИ физики Одесского гос. ун-та, 1954, т. III, стр. 7-40.
10. S. E. Sheppard. E. P. Wright and Science Ind. Phot., 1927, (1), 78, 15.
11. S. E. Sheppard. Ber. VIII Intern. Kongress wiss. Photograph., Dresden, 1931, стр. 12.

Г. П. ФАЕРМАН

## О ПРИРОДЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ВУАЛИ И ДЕЙСТВИЯ НА НЕЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ

(Замечания в связи с сообщениями К. В. Чибисова и П. В. Мейклера)

В докладах П. В. Мейклера и К. В. Чибисова, прочитанных на совещании в Одессе (1951 г.), не были четко сформулированы различия между центром светочувствительности, центром проявления и центром вуали и, в частности, не был освещен весьма важный вопрос: почему некоторые антивуалирующие вещества сильно понижают вуаль, почти не влияя на светочувствительность. Законченной и различий этих центров, а также природы формулировки свойств и различий этих центров, а также природы действия стабилизаторов в моем распоряжении пока еще нет. Тем не менее, мне представляется, что могут быть высказаны некоторые соображения по этому вопросу, основанные на фактических данных, как опубликованных в литературе, так и полученных нами экспериментально.

Можно полагать, что центры проявления прежде всего представляют собой такие коллоидные частицы серебра, которые при соприкосновении с раствором проявителя принимают электрохимический потенциал, близкий к потенциалу бромсеребряного электрода в этом растворе. Для этого они должны иметь достаточные размеры. Безусловно, следует ожидать, что металл, в частности серебро, может быть диспергирован до частиц таких малых размеров, когда на электрохимическом потенциале этих частиц начнет заметно сказываться увеличение свободной поверхностной энергии. Потенциал при этом будет становиться отрицательнее и разность потенциалов между «серебряной» и «проявляющей» системами  $\Delta E = E_{Ag} - E_{пл}$  будет уменьшаться. Восстановление галогенсеребряного микрокристалла будет замедляться, и при некотором критическом размере частицы серебра она переставет играть роль центра проявления.

Однако достаточно к такой частице прибавить несколько атомов серебра, чтобы она сделалась проявляющей или, вернее, начала выполнять функцию центра проявления. Малые непроявляемые частицы суть субцентры или акценторные центры светочувствительности. Они, разумеется, могут быть различных размеров и, следовательно, могут превращаться в центры проявления после присоединения к ним различного числа атомов серебра, возникших в результате поглощения эмульсионными кристаллами того или иного числа квантов света. Эффективность этого поглощения, т. е. квантовый выход, определяется в видимой области спектра в значительной мере, как полагает П. В. Мейклер, F-центрами, в которой то мере собственным поглощением галогенного серебра, поглощением и действием оптического сенсibilизатора и, возможно, еще другими донорными факторами.



Однако, рассматривая проявление микрокристалла галогенного серебра, нельзя забывать о его собственной, не катализируемой центрами проявления, восстанавливаемости. Нельзя забывать, что проявитель, помимо какого бы то ни было действия света, способен восстанавливать ионы серебра из твердого кристалла галогенного серебра до металла, а также восстанавливать ионы серебра, перешедшие в раствор. Естественно думать, что при этом центры светочувствительности, расположенные на поверхности эмульсионного кристалла или так близко от нее, что растворяющее галогенное серебро действие проявителя может их обнажить, будут служить теми местами, на которых начнет отлагаться восстанавливаемое проявителем серебро. Сначала медленно, а затем, по мере увеличения размеров этих центров, все быстрее и быстрее эти частицы серебра будут расти и в конце концов превратятся в нормально функционирующие центры проявления. Содержащие их микрокристаллы бромистого серебра восстановятся проявителем. Так образуется фотографическая вуаль.

В качестве одного из подтверждений справедливости такого объяснения можно сослаться на сходство формы начального участка характеристической кривой, кривой индукционного периода проявления и кривой роста вуали со временем проявления. Как показали опыты, выполненные нами совместно с сотрудниками кафедры физической химии Ленинградского института киноинженеров А. Б. Симкиной, В. А. Павловой и П. Ф. Бабаевой, по крайней мере некоторые изучавшиеся нами эмульсионные стабилизаторы адсорбируются мономолекулярным слоем на поверхности бромистого серебра и при этом существенно (в несколько раз) замедляют его восстановление содержащимися в желатине восстановителями в процессе второго созревания и хранения слоя или проявителем в процессе проявления. Этим объясняется то, что стабилизаторы понижают вуаль, почти не понижая светочувствительности.

Не все стабилизаторы понижают вуаль, не понижая светочувствительности. Имеются и такие, как, например, фенилмеркаптотетразол, которые понижают светочувствительность. Это происходит потому, что фотографическая светочувствительность эмульсионного слоя, определяемая по величине почернения, всегда является результирующей действия как света, так и проявления. Значительное уменьшение проявляемости (восстанавливаемости) бромистого серебра, вызываемое стабилизатором, не может не повлиять на «фотографическую светочувствительность». Хорошими стабилизаторами, возможно, являются те вещества, которые понижают восстанавливаемость бромистого серебра, но не слишком сильно. Разумеется, сказанное нами нуждается в ярых экспериментальных доказательствах; кое-что в этом направлении сделано и делается<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Этот текст написан в 1951 г. За время, прошедшее с тех пор, мною с сотрудниками был получен довольно значительный экспериментальный материал относительно действия различных фотографических стабилизаторов. Этот материал подтверждает и уточняет высказанные здесь соображения. Часть этого материала будет опубликована в одном из последующих томов «Успехов научной фотографии». *Примечание автора при корректуре.*

И. М. РАТНЕР и А. А. ТИТОВ

## РОЛЬ ВНУТРЕННИХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ЭМУЛЬСИЙ В ПРОЦЕССЕ СОЗРЕВАНИЯ

В течение долгого времени при исследовании фотографических эмульсий считалось возможным пренебрегать химическими процессами, происходящими во время первого созревания, вследствие чего это созревание и носило название «физического», в отличие от второго — «химического» созревания, во время которого, как считалось, формируются фотографические свойства эмульсий. Впоследствии, когда выяснилось, что химическими превращениями, имеющими место в первом созревании, пренебречь нельзя, так называемым «внутренним центрам», т. е. нарушениям однородности кристаллической решетки, образующимся внутри светочувствительных эмульсионных микрокристаллов, приписывалась отрицательная роль; последние объяснялись их конкурирующим — за обладание фотоэлектронами — действием по отношению к поверхностным центрам. Однако более поздними работами было показано, что такое объяснение роли внутренних центров недостаточно. В настоящее время можно считать установленным [1], что именно эти внутренние центры оказывают решающее влияние на достижение максимальной светочувствительности эмульсии в стадии второго созревания. Внутренние центры возникают обычно в стадии одновременного протекания рекристаллизации галогеносеребряных микрокристаллов и топохимической реакции взаимодействия последних с некоторыми химически активными компонентами желатины.

В настоящей работе была исследована роль серебряных центров, образовавшихся внутри эмульсионных микрокристаллов путем фотохимического разложения последних в процессе их роста — рекристаллизации, т. е. во время первого созревания эмульсии.

Фотографическую эмульсию готовили приливанием в два приема, при интенсивном перемешивании, раствора аммиака серебра к раствору бромистого калия, содержащему желатину и нитрит натрия — активатор брома. Продолжительность каждого приливания (эмульсификации) составляла 2 мин., а промежуток между ними — 1 мин. После окончания второй эмульсификации эмульсия выдерживалась при 40° 35 мин., после чего следовало выделение твердой фазы центрифугированием. Выделенный центрифугированием осадок снова диспергировался в свежем растворе желатины для проведения второго созревания. В течение последнего от эмульсии отбирались пробы, которые в количестве 5 мл наносились на стеклянную пластинку размером 9 × 12 см. Высушенные пластинки подвергались сенситометрическому испытанию в стандартных условиях.



Для получения внутренних серебристо-металлических центров эмульсия на различных стадиях первого созревания засвечивается лампой инвазивации с цветовой температурой около 3000 К. Для изменения освещенности менялось расстояние от источника света до поверхности эмульсионной пленки. Засвечивание эмульсии проводилось в стандартном стакане при непрерывном перемешивании. Увеличение на поверхности эмульсионной пленки количества центров происходит за счет увеличения количества центров на поверхности эмульсионной пленки.



Рис. 1. Зависимость максимальной светочувствительности от логарифма освещенности для различной продолжительности засветки на различных стадиях первого созревания. Засветка в начале первой эмульсификации: —○—○— 30 сек.; —□—□— 60 сек.; —●—●— 120 сек. Засветка во время второй эмульсификации: —△—△— 120 сек. Засветка через 15 мин. после окончания второй эмульсификации: —●—●— 120 сек.

Засвечивание эмульсии на промежуточных стадиях первого созревания при фотолламе металлическое серебро снова «зарастает» в процессе рекристаллизации бромистым серебром, представлены на рис. 1 и 2. Рис. 1 представляет зависимость величины максимальной светочувствительности, достигаемой во втором созревании, от логарифма освещенности в первом созревании. Как видно из рис. 2, засвечивание на ранних стадиях первого созревания (30 сек. в начале первой эмульсификации) даже при освещенности в 100 000 люкс не вызывает заметного роста плотности вуали. Однако по мере увеличения продолжительности засвечивания или при перемещении экспозиции к более поздним стадиям созревания, увеличение плотности вуали наступает при все меньших освещенностях. Это, по-видимому, объясняется повышением вероятности выхода образовавшихся серебристо-металлических центров на поверхность кристалла.

Характерным является изменение величины максимальной светочувствительности. Во всех случаях, за исключением засвечивания на позд-

ней стадии созревания, когда образуются центры, способные вступать в непосредственное соприкосновение с проявителем. Чем больше вероятность образования поверхностных центров, т. е. чем больше интенсивность засветки, тем больше ее продолжительность и чем позднее (на более поздней стадии созревания) происходит образование центров, тем больше плотность вуали. Внутренние центры, которые не могут вступать в соприкосновение с проявителем и, следовательно, катализировать его действие, оказывают влияние лишь на светочувствительность эмульсионных микрокристаллов. При этом активность действия центров уменьшается с глубиной залегания их в кристалле.

Десенсибилизирующее действие внутренних центров хорошо согласуется с более ранними наблюдениями К. В. Чибисова, А. А. Титова и А. А. Михайловой [1]. Механизм этого действия может быть объяснен конкуренцией внутренних центров с поверхностными за обладание фотоэлектронами. Напротив, рост светочувствительности неожиданно минимума на первый взгляд представляется неожиданным. Этот эффект мог бы быть объяснен тем, что с увеличением размеров центров начинает

ней стадии созревания, когда возникновение высокой плотности вуали затрудняет определение светочувствительности, светочувствительность с ростом освещенности проходит через минимум.

Наблюдаемая картина позволяет сделать некоторые выводы как о роли топографии серебряных центров в светочувствительных микрокристаллах, так и о некоторых свойствах самих серебристо-металлических центров чувствительности.

Прежде всего полученные данные подчеркивают существование принципиального различия роли внутренних центров и центров поверхностных, могущих вступать в непосредственное соприкосновение с проявителем. Чем больше вероятность образования поверхностных центров, т. е. чем больше интенсивность засветки, тем больше ее продолжительность и чем позднее (на более поздней стадии созревания) происходит образование центров, тем больше плотность вуали.

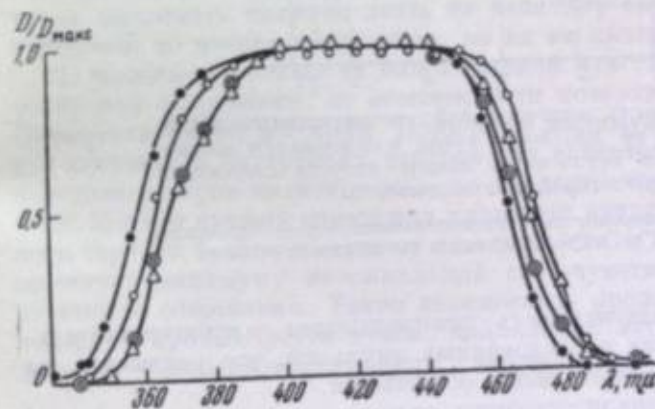


Рис. 3. Спектральная чувствительность эмульсий, засвеченных во время первого созревания. Без засветки: —●—●— Засветка в течение 30 сек.: —○—○— E=1500 лк; —△—△— E=100 000 лк; —●—●— E=1 000 000 лк.

Титова и А. А. Михайловой [1]. Механизм этого действия может быть объяснен конкуренцией внутренних центров с поверхностными за обладание фотоэлектронами. Напротив, рост светочувствительности неожиданно минимума на первый взгляд представляется неожиданным. Этот эффект мог бы быть объяснен тем, что с увеличением размеров центров начинает

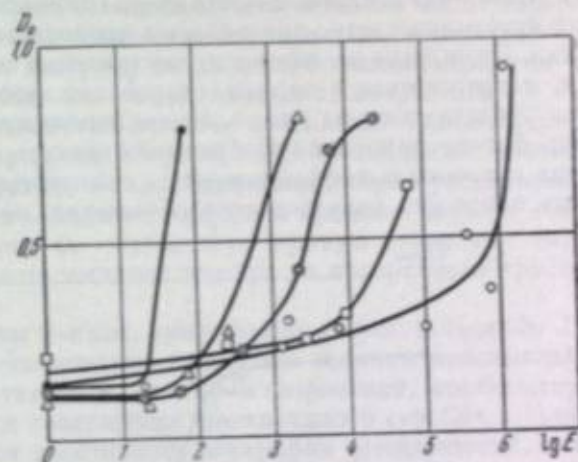


Рис. 2. Зависимость величины плотности вуали в точках, соответствующих максимальной светочувствительности, от логарифма освещенности для различной продолжительности засветки на различных стадиях первого созревания.

Засветка в начале первой эмульсификации: —○—○— 30 сек.; —□—□— 60 сек.; —●—●— 120 сек. Засветка во время второй эмульсификации: —△—△— 120 сек. Засветка через 15 мин. после окончания второй эмульсификации: —●—●— 120 сек.



возрастать активность этих последних как доноров электронов (аналогично эффекту Гершеля или, вернее, эффекту Дебо). В этом случае естественно, что более эффективной должна стать длинноволновая часть излучения того источника света, при котором проводятся сенситометрические испытания. Нами была исследована спектральная светочувствительность эмульсий, подвергшихся в первом созревании фотолизу. Полученные результаты представлены на рис. 3. Приведенные кривые были построены путем микрофотометрирования изображений спектра, полученных на испытуемых слоях с помощью дифракционного спектрографа; они отражают зависимость плотности полученного изображения от длины волны. Из рисунка

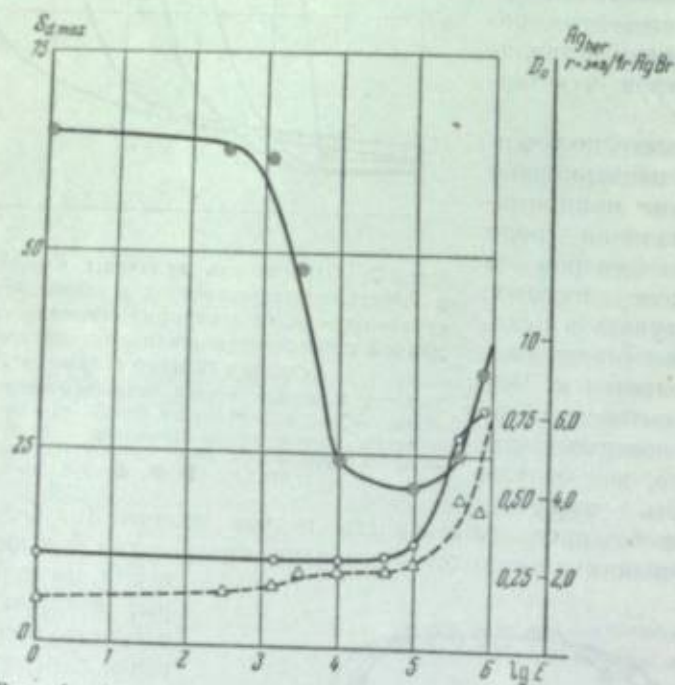


Рис. 4. Зависимость максимальной светочувствительности, соответствующей ей плотности вуали и содержания негалоидного серебра в эмульсии в начале второго созревания от логарифма освещенности.

— $\bullet$ — $\bullet$ — $\bullet$ — максимальная светочувствительность; — $\Delta$ — $\Delta$ — $\Delta$ — плотность вуали; — $\circ$ — $\circ$ — $\circ$ — содержание негалоидного серебра.

следует практическая независимость распределения светочувствительности по спектру для всех исследованных эмульсий, что указывает на несостоятельность приведенного выше объяснения.

Повидимому, ввиду локализованного отложения фотолитически образованного серебра, число центров, а следовательно, и вероятность столкновения с ними фотонов, остается относительно небольшим; таким образом, участие центров в первичном акте фотолиза как доноров электронов оказывается незначительным.

Вероятно, в процессе роста светочувствительности, после достижения минимума, большее влияние оказывает явление, связанное с уменьшением активности центров как акцепторов электронов после достижения ими некоторого «критического» (оптимального) размера. Это объяснение хорошо согласуется с такими известными фактами, как явление соларизации инверсии вуали, и с более непосредственными определениями

энергии активации процесса созревания, проведенными Ц. С. Арнольд и А. А. Титовым [2].

С увеличением интенсивности освещения увеличивается число переросших такой критической размер малоактивных центров, вследствие чего их конкуренция с внешними центрами за обладание фотоэлектронами ослабевает и светочувствительность снова начинает возрастать.

Можно думать, что именно по этой причине происходит также и падение светочувствительности в процессе второго созревания после достижения максимума. Таким образом, кривая изменения светочувствительности с ростом содержания негалоидного серебра в процессе первого созревания представляет собой как бы обращенную кривую изменения светочувствительности с ростом негалоидного серебра на поверхности кристаллов во втором созревании.

В связи с этим интересны данные, приведенные на рис. 4. Кривые 1, 2 и 3 здесь представляют соответственно изменение величины максимальной светочувствительности, достигаемой во втором созревании, соответствующей ей плотности вуали и содержания негалоидного серебра в грамм-эквивалентах на 1 г AgBr от десятичного логарифма освещенности, имевшей место при засвечивании эмульсии. Содержание негалоидного серебра в самом начале второго созревания было определено по методике, изложенной в работах К. В. Чибисова, А. А. Титова и А. А. Михайловой [1]. На рис. 4 ясно видна сопряженность полученных кривых, полностью соответствующая сопряженности аналогичных кривых для процесса второго созревания.

## ВЫВОДЫ

1. Существует принципиальное различие между внутренними и поверхностными центрами, заключающееся в том, что внутренние центры, не могущие вступать в непосредственное соприкосновение с проявителем, могут оказывать влияние лишь на величину светочувствительности, достигаемой во втором созревании, но не на плотность вуали.

2. Кривые зависимости максимальной чувствительности, достигаемой во втором созревании, от освещенности поверхности эмульсии в первом созревании имеют минимум. Появление минимума можно объяснить тем, что активность внутренних центров как акцепторов электронов меняется с ростом центров не монотонно, но проходит через максимум.

3. Подъем кривых изменения плотности вуали и содержания негалоидного серебра в зависимости от освещенности в первом созревании соответствует минимуму максимальной светочувствительности, достигаемой во втором созревании. Такая взаимосвязь процессов напоминает сопряженность кривых роста вуали, накопления негалоидного серебра и изменения светочувствительности, наблюдаемую во втором созревании.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ЖФХ, 1947, 21, 6, 643; Труды НИКФИ, 1948, вып. 8, 105; ДАН СССР, 1950, 70, 4, 659.
2. Ц. С. Арнольд, А. А. Титов. ДАН СССР, 1950, 73, 6, 1213.



А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ

### СВОЙСТВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ОСВЕЩЕНИИ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ И ПРИ ПРЕРЫВИСТОМ ОСВЕЩЕНИИ

Настоящее сообщение посвящено исследованию двух тесно связанных между собой фотографических эффектов: отклонений от закона взаимозаменяемости и явления прерывистого освещения [1].

#### 1. Методика исследования отклонений от закона взаимозаменяемости

Был построен специальный прибор (рис. 1), позволяющий получить времена освещения слоя от  $10^{+5}$  до  $10^{-7}$  сек. и изменять температуру слоя от  $+60^\circ$  до  $-186^\circ$ . Источник света  $S$  процируется с помощью кварцевой линзы  $L_1$  на вогнутое сферическое зеркало  $L_2$ , которое в свою очередь процирует щель  $M$  в натуральную величину через вращающееся плоское зеркало  $L_3$  в плоскость, где располагается фотографический слой  $P$ . При такой системе в плоскости слоя получается изображение щели с одинаковой освещенностью по всей ее площади. Время освещения в каждой точке слоя определяется тремя величинами: шириной щели  $d$ , угловой скоростью вращения зеркала  $N$  и расстоянием  $r$  от вращающегося зеркала до экспонируемого слоя. Очевидно, что смещение изображения щели на свою полную ширину  $d$  вдоль слоя происходит за время  $t = \frac{1}{2} \cdot \frac{d}{2\pi r N}$ . Зеркало  $L_3$  вращается с помощью синхронного мотора  $R$  через посредство коробки скоро-

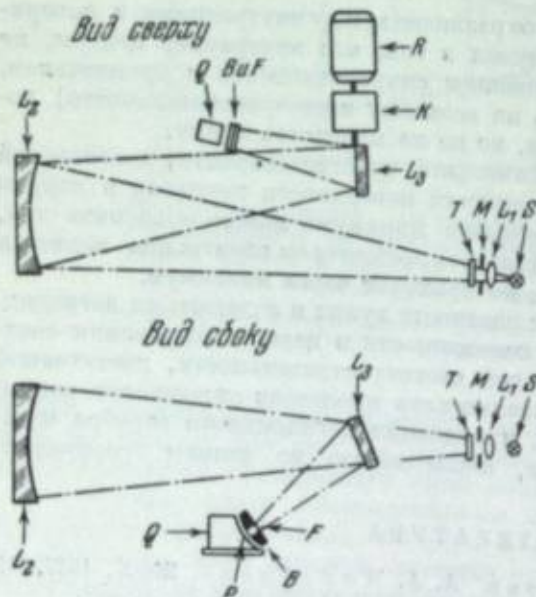


Рис. 1. Схема прибора для исследования свойств фотографического слоя при непрерывном освещении различной длительности.

$S$  — источник света;  $L_1$  — линза;  $M$  — щель;  $T$  — центральный затвор;  $L_2$  — вогнутое сферическое зеркало;  $L_3$  — вращающееся плоское зеркало;  $R$  — мотор;  $K$  — коробка скоростей;  $B$  — рамка;  $F$  — ступенчатый клин;  $P$  — фотографический слой;  $Q$  — кювета.

стей  $K$  с тремя скоростями. Меняя скорость вращения зеркала и ширину щели, мы имели возможность изменять время освещения непрерывно от очень малых значений до  $10^{-1}$  сек. Для того чтобы избежать многократной засветки слоя, рядом со щелью поставлен центральный затвор  $T$ , отсекающий отрезок времени, соответствующий одному обороту зеркала. Так как изображение щели  $M$  развертывается зеркалом  $L_3$  по окружности радиуса  $r$ , то слой прижимают к вогнутой цилиндрической поверхности того же радиуса посредством рамки  $B$ , управляемой рычагом. В рамку вмонтирован графитовый ступенчатый клин  $F$  с 13 ступенями, который вплотную прижимается вместе с рамкой к слою во время освещения.

Источник света  $S$  представляет собой ртутную кварцевую лампу сверхвысокого давления, заключенную в металлический кожух с водяным охлаждением. Лампа работает на постоянном токе при неизменном электрическом режиме. Для разделения области собственной чувствительности и области сенсibilизации любого слоя на пути пучка помещают цветные светофильтры: из стекла UG-5 Шотта (выделяет главным образом ртутную линию 365 м $\mu$ ), стекла ЖС-8 (выделяет главным образом ртутные линии 546 и 578 м $\mu$ ), стекла КС-14 (выделяет излучения с  $\lambda > 630$  м $\mu$ ) и стекла КС-9 (выделяет излучения с  $\lambda > 700$  м $\mu$ ). Кроме того, для уменьшения освещенности в плоскости испытуемого слоя по мере увеличения времени освещения вводились дополнительные нейтральные платиновые светофильтры.

Для получения времен освещения, больших  $10^{-1}$  сек., мы прекращали вращение зеркала  $L_3$  и закрепляли это зеркало в положении, при котором изображение щели получалось на клине. Времена освещения до 1 сек. задавались посредством центрального затвора  $T$ , выдержки которого неоднократно специально измерялись. Еще большие времена освещения осуществлялись открыванием затвора от руки с отсчетом по секундомеру.

Температура слоя во время освещения изменялась следующим образом. Вогнутая поверхность, к которой слой прижимается своей подложкой во время освещения, представляет собой стенку металлической кюветы  $Q$ . При наполнении кюветы твердой углекислотой достигалась температура слоя до  $-20^\circ$ , при наполнении водой и нагревании — до  $+60^\circ$ . Для охлаждения слоя до  $-186^\circ$  прибор снабжен специальным дополнительным устройством, состоящим из откидного плоского зеркала  $L_4$  (рис. 2) и сосуда Дьюара  $D$ . Роль кассеты играет стеклянный баллон с плоско-параллельными основаниями  $C$ , из которого откачан воздух, чтобы предотвратить запотевание стекла. Слой  $P$  прижимают съемной крышкой  $E$  к нижнему основанию баллона и к расположенному в этом основании ступенчатому клину

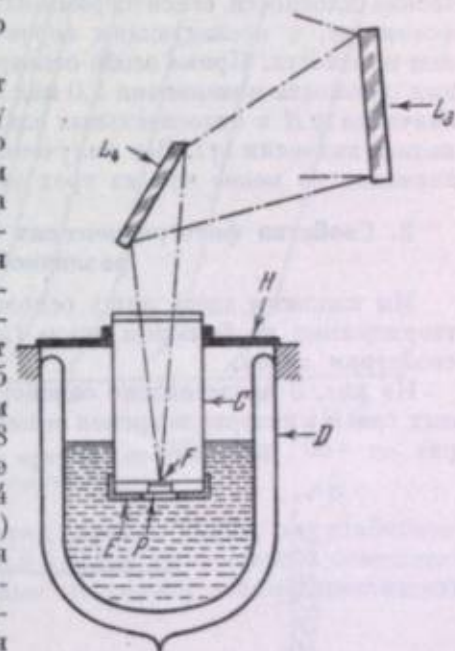


Рис. 2. Схема дополнительного устройства для освещения слоя при низких температурах.

$D$  — сосуд Дьюара;  $C$  — стеклянный баллон;  $E$  — съемная крышка;  $F$  — ступенчатый клин;  $H$  — кольцо сфланцевания;  $L_3$  — вращающееся зеркало;  $L_4$  — откидное плоское зеркало.



Р. Посредством надетого на баллон кольца с фланцем *H* баллон со слоем устанавливается всегда на строго фиксированное место, чтобы получить на слое изображение щели в натуральную величину. Отверстие в крышке *E* обеспечивает непосредственный контакт слоя с жидким воздухом, наполняющим сосуд.

Все пленки, экспонированные при различных временах освещения, проявлялись всегда одновременно. Как правило, мы применяли проявитель № 1 (К. В. Чибисова), рекомендованный ГОСТ 2817—50. Проявление велось при температуре  $+20 \pm 0,5^\circ$ , поддерживаемой в термостате. Оптические плотности сенситограмм измерялись на фотоэлектрическом микрофотометре, с последующим переводом полученных значений в диффузные плотности. Кроме особо оговариваемых случаев, мы строили изоопак для плотности почернения 1,0 над вуалью. По оси ординат откладывались значения  $\lg H$  в относительных единицах; по оси абсцисс всегда откладывались значения  $\lg t$ . Все полученные данные представляют собой средние значения не менее чем из трех параллельных опытов.

## 2. Свойства фотографических слоев при непрерывном освещении различной длительности

Мы изложим здесь лишь основные закономерности, качественно подтвержденные на большом числе (до 50) весьма разнообразных по своим свойствам слоев.

На рис. 3 представлено семейство изоопак для одного из исследованных слоев в интервале времен освещения от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  сек. при температурах от  $+60^\circ$  до  $-186^\circ$ .

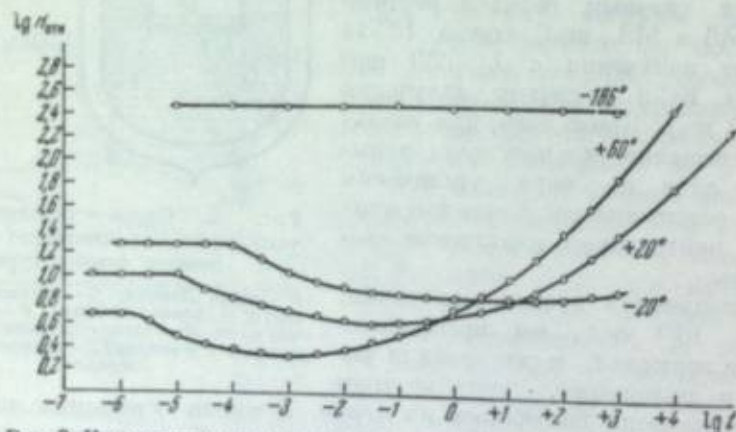


Рис. 3. Изоопак непрерывного освещения при различных температурах.

Закономерности этого семейства изоопак очевидны:

1. В области очень кратковременных экспозиций наблюдается выполнение закона взаимозаместимости. Область выполнения этого закона распространяется в сторону больших времен освещения при понижении температуры, захватывая при  $-186^\circ$  весь исследованный интервал времен.
2. Оптимальное время освещения возрастает при понижении температуры.
3. Отклонения от закона взаимозаместимости при понижении температур увеличиваются в области малых времен освещения и уменьшаются в области больших времен освещения.

На рис. 4 показано семейство характеристических кривых, полученных при различных временах освещения. Увеличение времени освещения

приводит сначала к увеличению коэффициента контрастности, а затем к его уменьшению. Максимальное значение коэффициента контрастности достигается при времени освещения, как правило, значительно большем оптимального. При малых временах освещения изменение коэффициента контрастности незначительно, но наблюдается заметное удлинение начального участка характеристической кривой. При временах, меньших

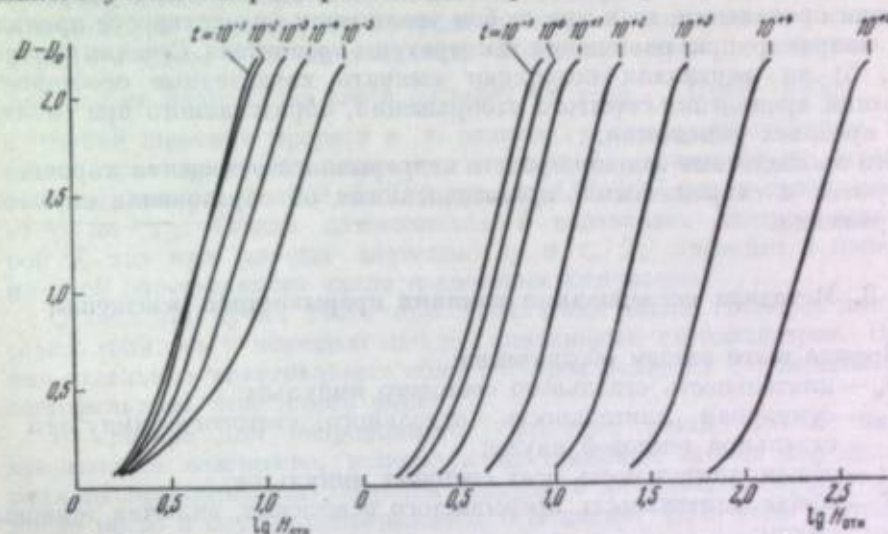


Рис. 4. Характеристические кривые для различных времен непрерывного освещения.

$10^{-5}$  сек. (при нормальной температуре), кривая полностью стабилизируется. Деформация характеристической кривой со временем освещения связана с неодинаковыми отклонениями от закона взаимозаместимости

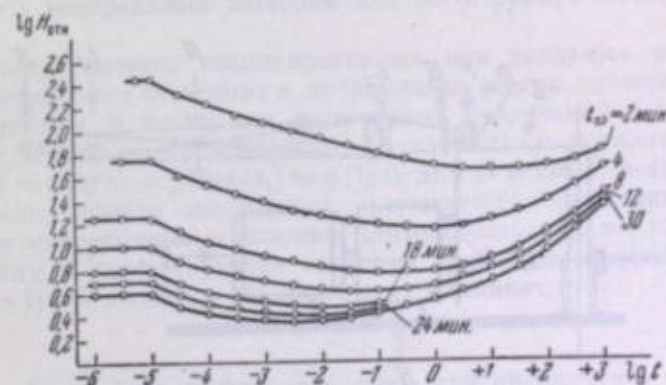


Рис. 5. Изоопак непрерывного освещения при различных временах проявления.

для различных плотностей почернения; закономерности этой последней зависимости могут быть сформулированы, если известны закономерности изменения характеристической кривой.

Зависимость отклонений от закона взаимозаместимости от длины волны действующего излучения здесь не приводится, так как было показано, что в пределах ошибок опыта такая зависимость отсутствует вообще: изоопак для различных длин волны параллельны друг другу во всем интервале времен.



На рис. 5 изображено семейство изоопаков одного и того же слоя для нескольких времен проявления. При увеличении времени проявления наблюдается: а) увеличение отклонений от закона взаимозаместимости в области больших времен освещения и уменьшение этих отклонений в области малых времен освещения; б) уменьшение оптимального времени проявления. Эти закономерности наблюдаются не только при увеличении времени проявления, но и при любом увеличении интенсивности проявления, например при повышении температуры проявителя. Сечения изоопаков (рис. 5) по вертикали позволяют выявить характерные особенности кинетики проявления скрытого изображения, образованного при различных временах освещения.

Все наблюдаемые закономерности непрерывного освещения хорошо согласуются с современными представлениями об образовании скрытого изображения.

### 3. Методика исследования влияния прерывистого освещения

Прежде всего введем обозначения:

$t_0$  — длительность отдельного светового импульса;

$T_0$  — суммарная длительность отдельного светового импульса и отдельной темновой паузы;

$t$  — общая длительность всех световых импульсов;

$T$  — общая длительность прерывистого освещения, включая темновые паузы;

$n$  — число световых импульсов.

Очевидно, что  $t = t_0 n$  и  $T = T_0(n - 1) + t_0$ . Методика должна позволить изменять  $t_0$ ,  $n$  и  $\frac{t_0}{T_0}$  в широких пределах.

Был построен специальный прибор, схема которого показана на рис. 6. Источник света  $S$ , кинопроекторная лампа 12 в, 50 вт,

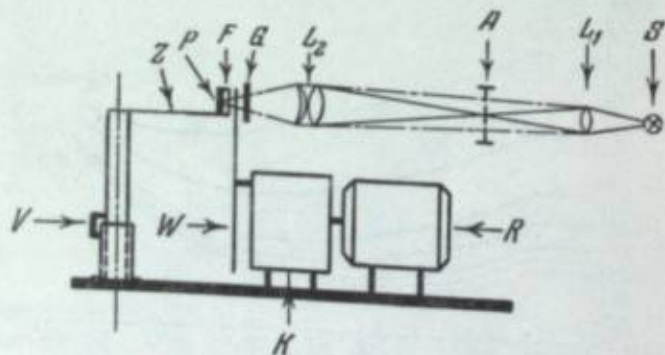


Рис. 6. Схема прибора для исследования свойств фотографического слоя при прерывистом освещении.

питаемая от аккумуляторов; проницается линзой  $L_1$  в плоскость диафрагмы  $A$ . Конденсатор  $L_2$  процирует оправу линзы  $L_1$  на поверхность фотографического слоя  $P$ ; при такой системе в плоскости слоя создается равномерная освещенность. Слой  $P$  располагается по дуге сектора  $Z$  перпендикулярно плоскости чертежа. Перед слоем вплотную находится графитовый ступенчатый клин  $F$ , также выгнутый по дуге. Для пере-

хода от одного поля клина к другому сектор поворачивается от руки, а на оси сектора установлен фиксатор  $V$ .

Между конденсором и слоем, возможно ближе к последнему, помещается сменный вращающийся диск  $W$  с радиальными прорезями, который и осуществляет прерывание. Диск приводится во вращение от синхронного мотора  $R$  через посредство коробки скоростей  $K$ , имеющей три скорости. Если ширина прорези  $d$ , число оборотов диска в секунду  $N$  и радиус диска  $r$ , то длительность освещения при прохождении одной прорези на пути пучка света составит  $t = \frac{d}{2\pi r N}$ . Имея набор дисков с разной шириной прорези и с разным угловым расстоянием между отдельными прорезями, мы могли изменять длительность отдельного светового импульса от  $0,95 \cdot 10^{-3}$  сек. до  $1,05 \cdot 10^{-2}$  сек. и отношение  $t_0/T_0$  от  $1/2$  до  $1/625$ . Общая длительность  $T$  задавалась центральным затвором  $G$ , что при данных значениях  $t_0$  и  $t_0/T_0$  приводит к попаданию на слой определенного числа  $n$  световых импульсов.

Ослабление пучка света при увеличении числа световых импульсов осуществлялось с помощью набора платиновых светофильтров. Выделение отдельных спектральных областей производилось с помощью набора светофильтров, описанного выше.

В приборе для непрерывного освещения можно также получить прерывистое освещение, используя центральный затвор для выделения ряда последовательных оборотов зеркала, а не одного оборота, как это имело место в случае непрерывного освещения. При этом длительность отдельного светового импульса может быть сделана меньше  $10^{-5}$  сек. (мы довели ее до  $10^{-6}$  сек.), а отношение  $t_0/T_0$  меньше  $1/2000$  (мы довели до  $1/20000$ ). Этот прибор позволил провести также исследование влияния температуры. Кроме того, здесь же можно было осуществить и световые импульсы большой длительности — от  $10^{-1}$  до  $10^{+3}$  сек.; для этого вращение зеркала выключалось и длительность световых импульсов задавалась центральным затвором или же от руки, с отсчетом по секундомеру.

Вся серия пленок, экспонированных при заданных значениях  $t_0$  и  $t_0/T_0$  и различных значениях  $n$ , проявлялась всегда одновременно. Техника проявления и измерения полученных почернений была та же, что в случае непрерывного освещения. Результаты выражались в виде кривых  $\lg H = f(\lg n) = f(\lg t/t_0) = \varphi(\lg t)$  для  $D = \text{const}$ , которые по аналогии можно назвать изоопаками прерывистого освещения. При  $n=1$ , т. е. при непрерывном освещении длительностью  $t_0$ , мы принимали  $\lg H$  за единицу. Соответствующие значения  $\lg H$  для прерывистого освещения ( $n > 1$ ) выражены в относительных единицах.

### 4. Свойства фотографических слоев при прерывистом освещении

Как и в отношении непрерывного освещения, здесь будут изложены лишь общие закономерности, подтвержденные на различных слоях.

На рис. 7 представлено семейство изоопаков при разных значениях  $t_0/T_0$ , для значения  $t_0 = 0,95 \cdot 10^{-3}$  сек. Из рисунка можно видеть следующее:

1. Существует оптимальное число световых импульсов  $n_{\text{опт}}$ , для которого фотографическое действие прерывистого освещения является наибольшим.

2. Оптимальное число световых импульсов тем меньше, чем меньше  $t_0/T_0$ , т. е. чем длительнее темновая пауза при заданном  $t_0$ .



На рис. 8 представлено такое же семейство для  $t_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  сек., а в табл. 1 — данные о семействах для еще больших значений  $t_0$ .

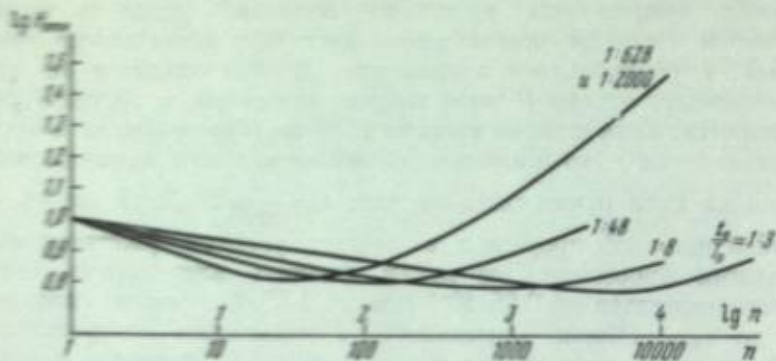


Рис. 7. Изопаки прерывистого освещения для различных значений  $t_0/T_0$  при  $t_0 = 0,95 \cdot 10^{-3}$  сек.

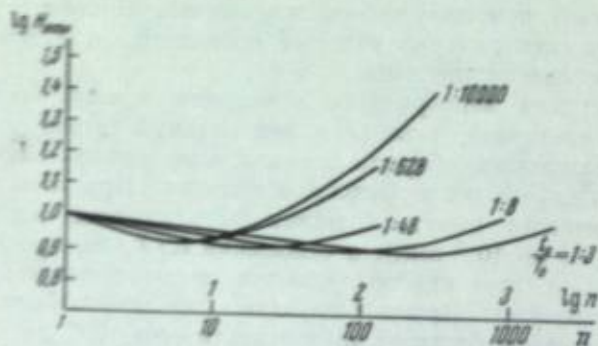


Рис. 8. Изопаки прерывистого освещения для различных значений  $t_0/T_0$  при  $t_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  сек.

Таблица 1

$t_0$	$10^{-1}$ сек.			$10^{+1}$ сек.			$10^{+2}$ сек.
	$t_0/T_0$	$1:2000$	$1:200$	$1:20$	$1:20$	$1:5$	$1:2$
$n$	$\lg H$ для $D - D_0 = 1,0$						
1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
3	1,04	1,05	1,07	1,15	1,15	1,15	1,20
10	1,19	1,21	1,20	1,36	1,35	1,37	1,45
30	—	1,32	1,32	—	1,49	1,54	—
100	—	1,47	1,48	—	—	1,76	—
300	—	—	1,63	—	—	—	—

Все эти данные позволяют констатировать следующее:  
1. С увеличением  $t_0$  происходит уменьшение  $n_{\text{онт}}$  и области положительного эффекта (от  $n=1$  до  $n=n_{\text{онт}}$ ). При достаточно больших значениях

$t_0 n_{\text{онт}} = 1$ , т. е. прерывистое освещение при любых значениях  $n$  дает меньший эффект, чем непрерывное.

2. С увеличением  $t_0$  различие между изопаками, отвечающими различным значениям  $t_0/T_0$ , уменьшается. При больших значениях  $t_0$  все изопаки совпадают между собой, т. е. получаемый результат перестает зависеть от длительности темновой паузы.

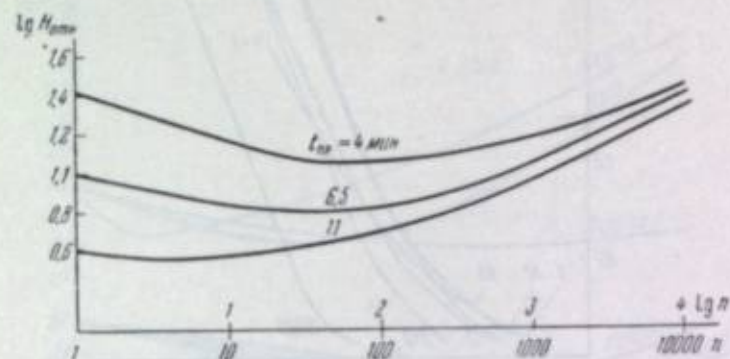


Рис. 9. Изопаки прерывистого освещения при различных временах проявления.

На рис. 9 представлены изопаки, полученные при одинаковом экспонировании, но при различных временах проявления одного и того же слоя. Аналогия с соответствующими кривыми для непрерывного освещения (рис. 5) видна вполне отчетливо.

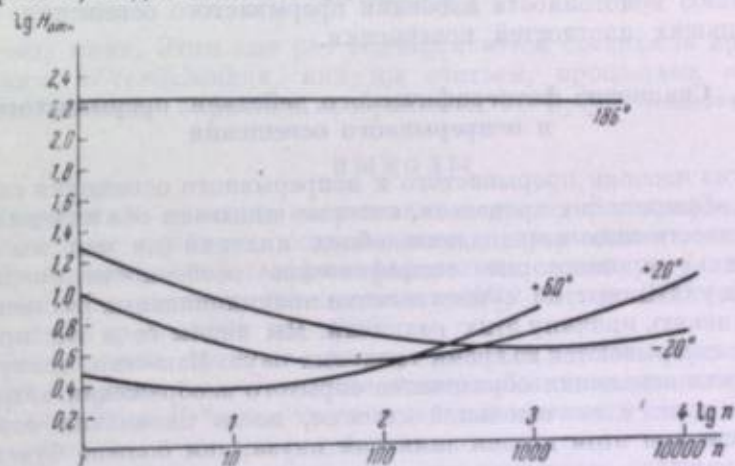


Рис. 10. Изопаки прерывистого освещения при различных температурах.

На рис. 10 представлены изопаки, полученные при заданных  $t_0$  и  $t_0/T_0$  и различных температурах слоя во время освещения. В этом случае также наблюдается аналогия с непрерывным освещением.

Специальными опытами подтверждена параллельность изопакам прерывистого освещения для различных длин волн, подобно тому, как это имеет место в случае непрерывного освещения.

Наконец, на рис. 11 изображено семейство характеристических кривых при заданных значениях  $t_0 = 0,95 \cdot 10^{-3}$  сек. и  $t_0/T_0 = 1/2000$  и



различных числах импульсов  $n$ . Здесь появляются некоторые особенности, наиболее заметные для начального участка и постепенно сглаживающиеся

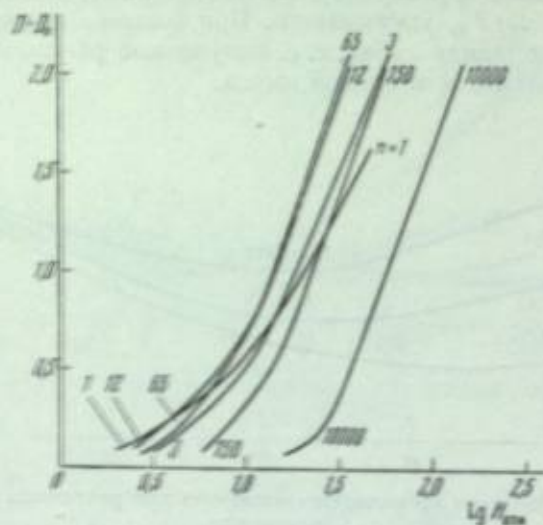


Рис. 11. Характеристические кривые для различного числа световых импульсов при заданных  $t_0$  и  $t_0/T_0$ .

при больших плотностях почернения. Эти особенности могут привести к нарушению инвариантности кривая прерывистого освещения, особенно для небольших плотностей почернения.

### 5. Сравнение фотографического действия прерывистого и непрерывного освещения

Свидетельство кривая прерывистого и непрерывного освещения свидетельствует об общности тех процессов, которые вызывают оба явления. Вместе с тем наблюдается несоответствие обоих явлений (на чем мы не останавливались) и некоторые специфические особенности прерывистого освещения указывают на существование принципиальных различий и заставляют искать причину этих различий. Мы видим ее в тех процессах, которые разыгрываются во время темновой паузы. Известно, что при малой длительности освещения образование скрытого изображения завершается полностью или, в значительной степени, после окончания освещения. Чем больше при этом длится темновая пауза, тем больше будет эффективность каждого отдельного светового импульса, что и подтверждается рис. 7. Увеличивая длительность отдельного импульса, мы уменьшаем положительную роль темновой паузы (рис. 8) и, наконец, сводим ее к нулю (табл. 1) Начиная с этого момента темновая пауза играет отрицательную роль, способствуя тепловому рассасыванию образующегося скрытого изображения.

Таким образом, действие прерывистого освещения не может быть сведено к действию непрерывного освещения. Между тем, принято считать, что прерывистое освещение по своему действию является промежуточным между непрерывным освещением длительности  $t$  и непрерывным освещением длительности  $T$ . Имея изоплаку прерывистого освещения для какого-либо конкретного случая, мы можем для каждого значения  $n$  найти  $lg H$ ,

соответствующий этим двум временам, если известны отклонения от закона взаимозаменяемости для этих же условий.

На рис. 12 приведены такие изоплаки. Здесь вполне отчетливо показано, что прерывистое освещение не равно по своему действию ни одному из двух непрерывных освещений и не всегда является промежуточ-

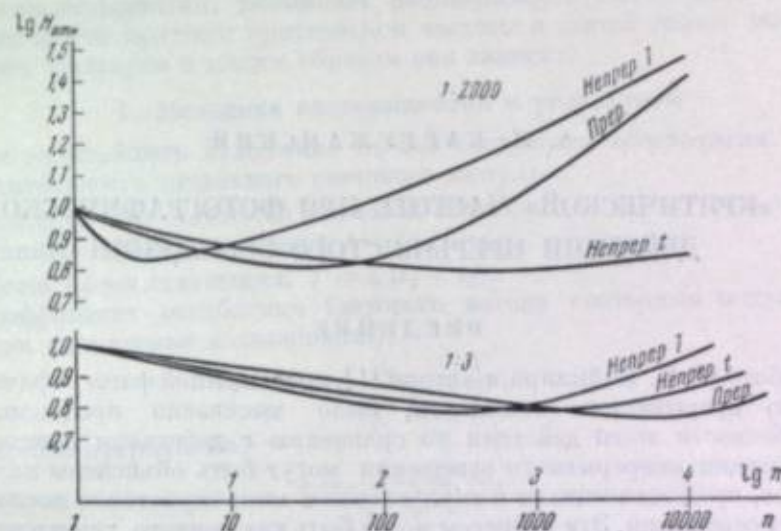


Рис. 12. Непрерывность изоплак прерывистого освещения по отношению к изоплакам непрерывного освещения с длительностями  $t$  и  $T$ .

ным между ними. Этим еще раз подчеркивается специфика прерывистого освещения, обусловленная, как мы считаем, процессами образования или рассасывания скрытого изображения во время темновых пауз.

### ВЫВОДЫ

1. Разработана методика исследования свойств фотографического слоя при различных условиях непрерывного и прерывистого освещения.
2. Исследованы свойства фотографических слоев при различной длительности непрерывного освещения — от  $10^{-7}$  сек. до  $10^{-8}$  сек. в интервале температур от  $+60^\circ$  до  $-186^\circ$ .
3. Исследованы свойства фотографических слоев при различных условиях прерывистого освещения: длительности отдельного светового импульса от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  сек., числе отдельных световых импульсов от 1 до 40 000, отношении длительностей светового импульса и темновой паузы от 1:2 до 1:10000.
4. Сопоставлены свойства фотографических слоев при непрерывном и прерывистом освещении и установлено, что действие прерывистого освещения характеризуется рядом особенностей, не свойственных действию непрерывного освещения. Предполагается, что эти особенности обусловлены процессами, происходящими во время темновых пауз.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Картужанский, П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 1951, 21, 532, 598, 693.



А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ

О «КРИТИЧЕСКОЙ» ЧАСТОТЕ ПРИ ФОТОГРАФИЧЕСКОМ  
ДЕЙСТВИИ ПРЕРЫВИСТОГО ОСВЕЩЕНИЯ

## ВВЕДЕНИЕ

В работе П. В. Мейклера и автора [1], посвященной фотографическому действию прерывистого освещения, было высказано предположение, что особенности этого действия по сравнению с действием равного ему по экспозиции непрерывного освещения могут быть объяснены наличием процессов, продолжающихся в эмульсионном микрокристалле после окончания его освещения. Эти процессы могут быть как ионного, так и электронного характера; к последним, в частности, относится процесс релаксации фотопроводимости, обнаруженный П. В. Мейклером [2]. Ионные процессы и тепловое рассасывание скрытого изображения во время пауз, как было показано, полностью объясняют зависимость светочувствительности слоя от числа и длительности световых импульсов [1]. Если же на основании этих данных строить зависимость светочувствительности слоя от частоты прерывания, то сделанные предположения оказываются недостаточными для объяснения существования так называемой «критической» частоты, выше которой светочувствительность не зависит от частоты прерывания. В настоящей работе доказывается, что в критической частоте находит свое проявление электронные процессы — те же самые, которые обуславливают инерционность фототока в кристаллах галонидного серебра.

Задача о действии на фотографический слой ряда одинаковых П-образных световых импульсов, разделенных одинаковыми темновыми паузами, имеет существенное значение для практики спектроскопии и спектрофотометрии, где часто применяются вращающиеся секторные модуляторы освещенности в качестве нейтральных ослабителей. Этот вопрос освещен в ряде работ, в значительной своей части изложенных в монографии К. В. Чибисова [3]. Наибольшее распространение неосновательно получили данные Уэбба [4], критически рассмотренные П. В. Мейклером и автором в ранее упомянутой работе [1]. В результате этого рассмотрения было показано, что сведение действия прерывистого освещения к действию непрерывного освещения, равного ему по истинному времени освещения, предложенное Уэббом, не только принципиально неверно, но и экспериментально не доказано в силу произвольного обращения Уэбба с полученными им данными. В настоящее время можно считать твердо установленным следующее: 1) светочувствительность слоя не зависит от частоты прерывания выше некоторого «критического» значения частоты, которое оценивается различными авторами [1, 5, 4] весьма различно; 2) предельное значение светочувствительности при больших частотах

не находится в какой-либо прямой связи со светочувствительностью слоя при равном непрерывном освещении.

Ошибочность результатов Уэбба лишает смысла данное им объяснение критической частоты, как такой, при которой непрерывное и прерывистое освещение в силу квантовой природы света становится физически тождественными. Возникает необходимость найти иное объяснение физической природы критической частоты и с этой целью выяснить, от каких факторов и каким образом она зависит.

## 1. Методика экспериментов и результаты

Для дальнейшего изложения введем следующие обозначения:

$t_0$  — длительность отдельного светового импульса;

$t_0'$  — длительность отдельной темновой паузы;

$t$  — истинное время освещения;  $t = \Sigma t_0$ ;

$T$  — общее время освещения;  $T = \Sigma (t_0 + t_0')$ ;

$q$  — коэффициент ослабления светового потока секторным модулятором (так называемая «скважность»);

$$q = \frac{t_0}{t_0 + t_0'} = \frac{t}{T};$$

$f$  — частота прерывания;

$$f = \frac{1}{t_0 + t_0'} = \frac{q}{t_0}.$$

Методика исследования фотографического действия прерывистого освещения, применявшаяся в этой работе, изложена ранее [1]. Мы поль-

зовались прибором со сменными вращающимися дисками с четырьмя различными значениями  $q$ :  $1/3$ ,  $1/6$ ,  $1/18$  и  $1/54$ . Каждому значению  $q$  (кроме  $1/54$ ) соответствовали три диска, различавшиеся шириной прорезей, что в сочетании с тремя скоростями вращения диска в этом приборе позволило получить девять различных частот прерывания для каждого значения  $q$ , причем крайние значения частот различались в 1050 раз. Исследование проводилось на двух весьма различных по свойствам слоях: позитивной репродукционной пленке, далее обозначаемой А, и высокочувствительной негативной пленке В. Условия проявления были выбраны в соответствии с ГОСТ 2817—50, вполне стандартизованы и сохранялись неизменными для каждого слоя, кроме особо оговоренных случаев. Результаты выражались общепринятым способом в виде кривых  $\lg H = \varphi(\lg f)$ , где  $H$  — экспозиция, необходимая для получения на слое определенной оптической плотности почернения.

На рис. 1—4 приведена зависимость критической частоты от величины  $q$  и от уровня освещенности для слоя А. Данные относятся

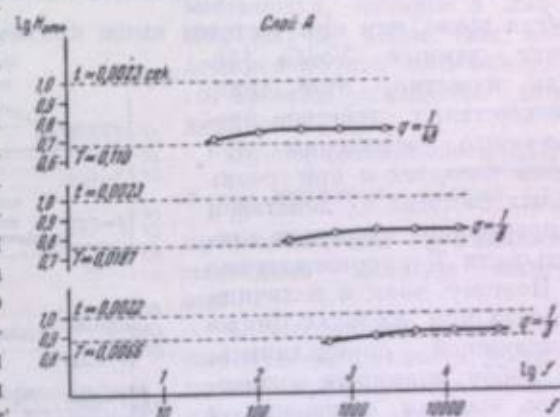


Рис. 1. Зависимость критической частоты от величины  $q$  и от уровня освещенности. Истинное время освещения  $t = 0,0023$  сек.



к оптической плотности  $D = 1,0$  над вуалью. В случае, изображенном на рис. 1, экспозиции были подобраны так, чтобы получить истинное время освещения  $t$  приблизительно 0,0023 сек., одинаковое для всех значений  $q$ .

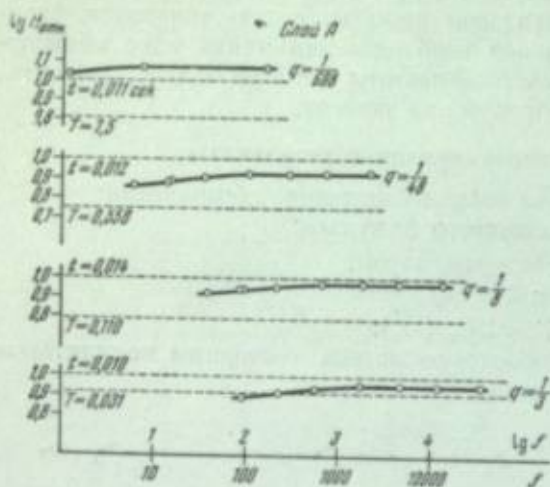


Рис. 2. То же, что на рис. 1.  $t \approx 0,012$  сек.

1. При частотах ниже критической светочувствительность слоя  $S = \frac{1}{H}$  всегда выше, чем при частотах выше критической. Этот вывод противоречит данным Уэбба [4].

Как известно, этот автор отождествлял действие прерывистого освещения при очень больших и при очень малых частотах с действием непрерывного освещения длительности  $T$  и соответственно  $t$ . Поэтому знак и величина эффекта при частотах ниже критической определялись, по Уэббу, взаимным положением времени освещения  $t$  и  $T$  на изопаке, показывающей изменение чувствительности слоя с изменением времени непрерывного освещения. При малых освещенностях и больших временах освещения  $\lg H_T > \lg H_t$  и переход от  $T$  к  $t$  должен приводить к увеличению чувствительности с уменьшением частоты; при больших освещенностях должна иметь место обратная картина. Схематически данные Уэбба представлены на рис. 5. Мы же наблюдаем увеличение чувствительности с уменьшением частоты при всех уровнях освещенности<sup>1</sup>.

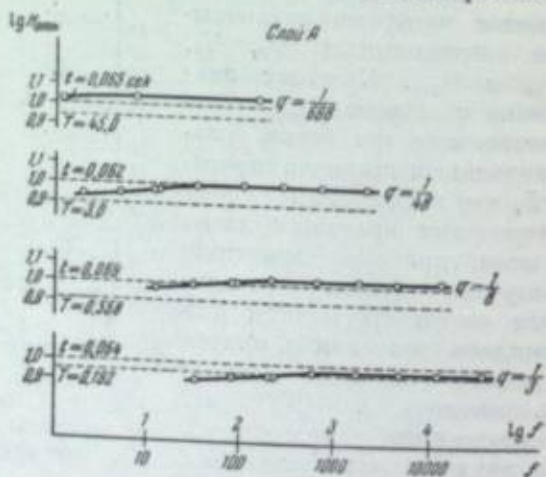


Рис. 3. То же, что на рис. 1.  $t \approx 0,065$  сек.

Соответствующее время на рис. 2 составляет  $\sim 0,012$  сек., на рис. 3  $\sim 0,065$  сек. и на рис. 4 — 1 сек. Возле каждой кривой пунктиром отмечены значения  $\lg H$  для непрерывного освещения длительности  $t$  и длительности  $T$ . Значение  $\lg H$  для истинного времени освещения принято на каждом рисунке за 1,00, что позволяет также сравнивать результаты, полученные для одного уровня освещенности, но с различными значениями  $q$ . Рассмотрение рис. 1—4 позволяет установить следующее:

2. При заданном уровне освещенности  $E$  или заданном времени освещения  $t$  критическая частота уменьшается с уменьшением величины  $q$ . Подсчитаем «критическую» длительность светового импульса  $(t_0)_{кр}$ , соответствующую критической частоте  $f_{кр}$  для различных значений  $q$ . Как можно видеть из табл. 1, в пределах погрешности опыта критическая длительность светового импульса не зависит от  $q$  для данного уровня освещенности.

3. При заданном значении  $q$  критическая частота  $f_{кр}$  тем меньше, чем больше время  $t$  (или чем меньше освещенность  $E$ ). Об изменении критической частоты и критической длительности светового импульса с освещенностью можно судить по табл. 1. Изменение  $(t_0)_{кр}$  происходит медленнее, чем изменение времени освещения  $t$ . Как видно из последнего столбца табл. 1, изменение  $(t_0)_{кр}$  соответствует приблизительно корню квадратному из освещенности, точнее: корню квадратному из времени освещения  $t$ , если не пренебрегать отклонениями от закона взаимозаместимости, которые в данном случае малы (мы находимся вблизи оптимального времени освещения для данного слоя).

Пропорциональность  $(t_0)_{кр}$  и  $\frac{1}{\sqrt{E}}$  является весьма существенной для понимания механизма данного явления.

4. Постоянное значение светочувствительности, достигаемое при частотах выше критической, зависит для данного уровня освещенности от величины  $q$ . Поскольку для данного уровня освещенности время  $(t_0)_{кр}$  не зависит от  $q$ , изменение  $q$  сводится к изменению длительности темновой паузы при неизменной длительности светового импульса. На рис. 6 построены кривые зависимости предельного значения чувствительности от  $q$  для различных уровней освещенности. Мы видим, что при коротких временах освещения и соответственно высоких освещенностях увеличение темновой паузы (уменьшение  $q$ ) ведет к увеличению чувствительности, а при низких освещенностях способствует уменьшению чувствительности.

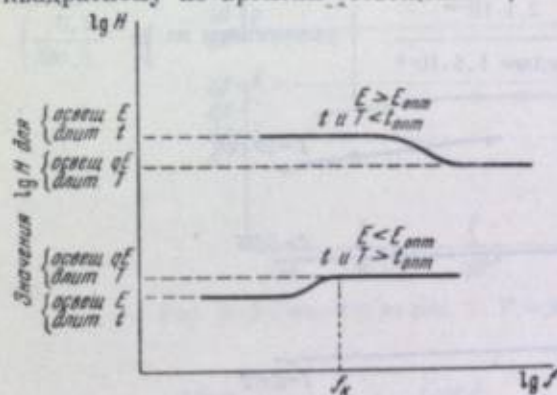


Рис. 5. Зависимость знака эффекта прерывистого освещения от уровня освещенности по данным Уэбба.

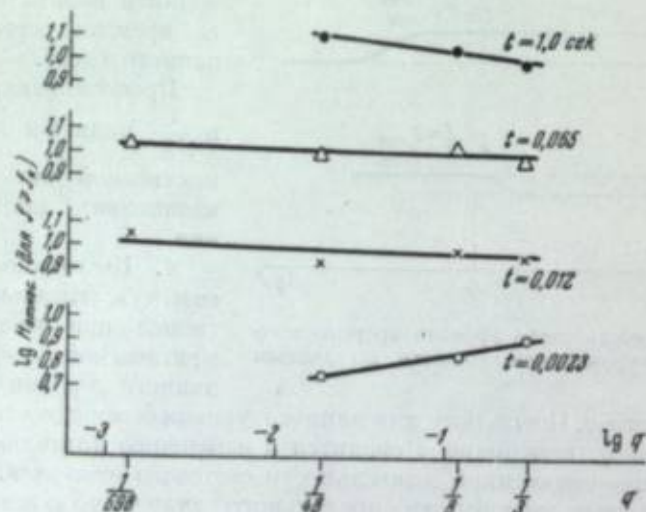
Пользуемся случаем указать, что в статье П. В. Мейкляра и автора [1] также имеется одна кривая (кривая 3 на рис. 3 указанной статьи), противоречащая изла-

<sup>1</sup> Пользуемся случаем указать, что в статье П. В. Мейкляра и автора [1] также имеется одна кривая (кривая 3 на рис. 3 указанной статьи), противоречащая изла-



Таблица 1

$t$ сек.	$q$	$f$ сек <sup>-1</sup>	$(t_0)_{кр} = \frac{q}{f_{кр}}$ сек.	Вычисленное $(t_0)_{кр}$ сек.
0,0023	1/3	3500	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$ (Взято за исходную величину)
	1/8	1500	$8,3 \cdot 10^{-3}$	
	1/48	200	$10,0 \cdot 10^{-3}$	
			Среднее $9,3 \cdot 10^{-3}$	
0,012	1/3	1500	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$ (Получено из предыдущего умноженем на $\sqrt{\frac{0,012}{0,0023}}$ )
	1/8	600	$2,1 \cdot 10^{-4}$	
	1/48	75	$2,8 \cdot 10^{-4}$	
	1/698	7	$2,0 \cdot 10^{-4}$	
			Среднее $2,3 \cdot 10^{-4}$	
0,065	1/3	750	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$ (Получено из предыдущего умноженем на $\sqrt{\frac{0,065}{0,012}}$ )
	1/8	200	$6,2 \cdot 10^{-4}$	
	1/48	40	$5,2 \cdot 10^{-4}$	
	1/698	2,5	$5,7 \cdot 10^{-4}$	
			Среднее $5,4 \cdot 10^{-4}$	
1,0	1/3	200	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$ (Получено из предыдущего умноженем на $\sqrt{\frac{1,0}{0,065}}$ )
	1/8	75	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
	1/48	10	$2,1 \cdot 10^{-2}$	
			Среднее $1,8 \cdot 10^{-2}$	

Рис. 6. Зависимость предельного значения чувствительности от  $q$  для различных уровней освещенности.

5. Как можно легко убедиться, кривые рис. 4 относятся к области времен освещения, меньших оптимального<sup>1</sup> (оно составляет в данном

<sup>1</sup> Под оптимальным временем освещения понимается время, соответствующее минимуму изопанк непрерывного освещения (см., например, [6]).

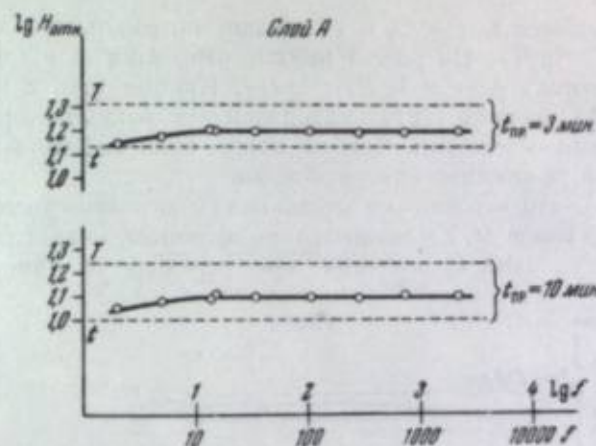
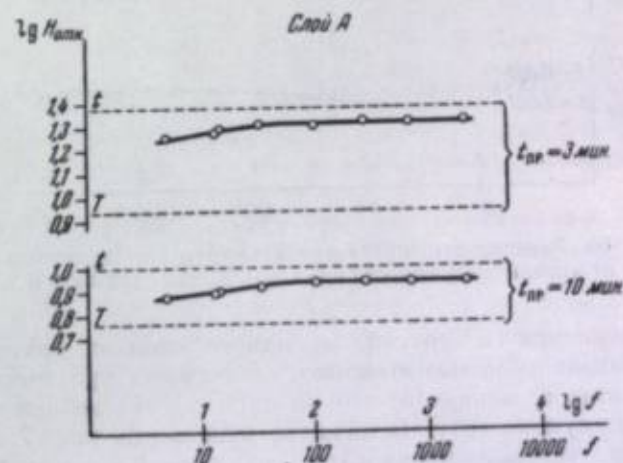
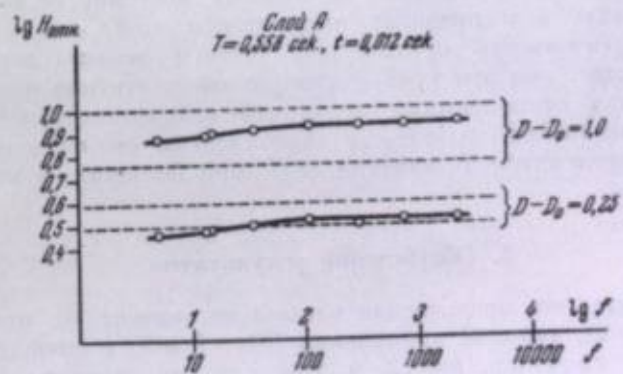
Рис. 7. Зависимость критической частоты от условий проявления.  $T = 48$  сек.;  $t = 1$  сек.Рис. 8. То же, что на рис. 7.  $T = 0,558$  сек.;  $t = 0,012$  сек.

Рис. 9. Зависимость критической частоты от плотности почернения.



случае около 0,2 сек.), т. е.  $t$  и  $T$  меньше оптимального времени освещения и  $\lg H_t > \lg H_T$ . На рис. 4 кривые относятся к временам освещения больше оптимального и  $\lg H_t < \lg H_T$ . Кривые рис. 2 и 3 относятся к случаю, когда времена  $t$  и  $T$  находятся по разные стороны от оптимального времени освещения. Тем не менее, знак наблюдаемого эффекта всегда одинаков, в противоречии с Уэббом.

Известно [6], что отклонения от закона взаимозаместимости в заданном интервале времен ( $t, T$ ) меняются по величине, а иногда и по знаку, при изменении условий проявления, при переходе от одной оптической

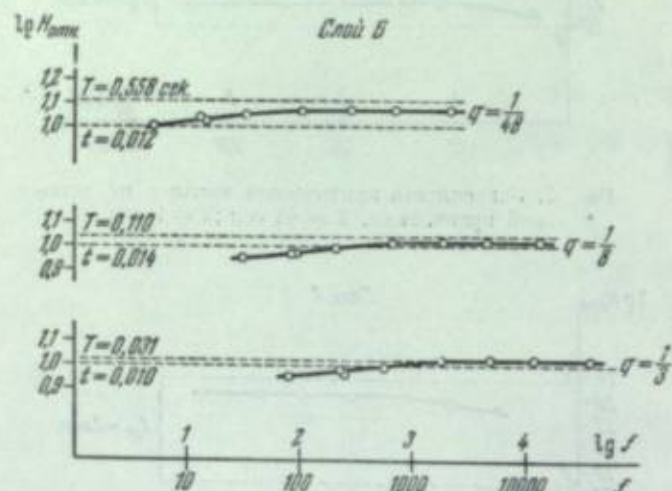


Рис. 10. Зависимость критической частоты от величины  $q$  и от уровня освещенности при  $t \approx 0,012$  сек. для слоя  $B$ .

плотности почернения к другой, от одного слоя к другому и т. д. Наши опыты, имевшие целью выяснить зависимость критической частоты от этих же факторов, показали, что ни один из них не оказывает влияния на критическую частоту. В качестве примера на рис. 7 и 8 показывается влияние условий проявления, на рис. 9 — переход к другой плотности почернения; на рис. 10 приводятся кривые влияния для слоя  $B$  в условиях освещения, аналогичных условиям рис. 2 для слоя  $A$ . Эти кривые отчетливо показывают: во-первых, постоянство наблюдаемого эффекта по знаку, а в пределах погрешности опыта — и по величине; во-вторых, независимость критической частоты от всех перечисленных факторов. Вместе с тем эти кривые говорят об отсутствии непосредственной связи между отклонениями от закона взаимозаместимости, определяющими значения  $\lg H_t$  и  $\lg H_T$ , и зависимостью светочувствительности от частоты, определяющей значения  $\lg H_f$  при больших и малых частотах прерывания.

## 2. Обсуждение результатов

Из того факта, что критическая частота не зависит от плотности почернения (рис. 9), условий проявления (рис. 7 и 8) и даже от характера эмульсионного слоя (ср. рис. 2 и 10), следует, что мы имеем дело с явлениями, одинаково протекающими во всех эмульсионных кристаллах, т. е. присущими бромистому серебру. Постоянство критической длительности светового импульса  $(t_0)_{кр}$  для данного уровня освещенно-

сти свидетельствует о том, что эти явления связаны с некоторым процессом, длительностью по крайней мере  $(t_0)_{кр}$  и протекающим различно для различных уровней освещенности. Зависимость  $E^{-1/2}$  указывает на бимолекулярный характер явления. Ионный процесс, имеющий место при образовании скрытого изображения, должен быть исключен из рассмотрения, поскольку он не зависит непосредственно от освещения, а длительность его при обыкновенной температуре составляет всего  $10^{-5}$  сек. [6, 7]. С другой стороны, мы знаем о существовании процесса релаксации фотопроводимости [2], длительность которого и зависимость от освещенности весьма близки к найденным выше для величины  $(t_0)_{кр}$ . Мы предположим, что в обоих случаях речь идет об одном и том же процессе, и займемся выяснением того места, которое этот процесс должен занимать в механизме образования скрытого изображения.

В настоящее время общепринято считать процесс образования скрытого изображения двухступенным [7]. Первая ступень состоит в поглощении кванта света эмульсионным кристаллом, выбрасывании фотоэлектрона в полосу проводимости кристалла, миграции электрона по кристаллу и, наконец, закреплении его на некотором центре. Вторая ступень состоит в нейтрализации закрепившегося электрона ионом серебра с образованием атома серебра, причем скорость этого процесса значительно меньше, чем электронного, так как она ограничена величиной ионной проводимости  $AgBr$ . Центрами закрепления электронов могут являться энергетически «глубоко» расположенные центры светочувствительности и «мелкие» локальные уровни, связанные с различными нарушениями периодичности в кристалле.

Как известно [7], центры скрытого изображения должны состоять по крайней мере из нескольких атомов, чтобы стать проявляемыми. При небольшой освещенности и соответственно длительной выдержке закрепившиеся электроны нейтрализуются раньше, чем к тем же центрам поступают следующие электроны; это способствует образованию достаточно крупных серебряных частиц в одной или немногих точках эмульсионного кристалла. Такими точками являются энергетически «глубоко» расположенные центры светочувствительности. При высоких освещенностях в кристалле одновременно создается большое число фотоэлектронов. Кулоновское отталкивание не допускает одновременного закрепления двух электронов на одном центре; в силу этого центрами закрепления становятся и «мелкие» локальные уровни [7]. Если время освещения составляет около  $10^{-5}$  сек., что соответствует времени нейтрализации, то весь ионный процесс происходит после окончания освещения, а образующиеся частицы серебра состоят из одного атома каждая и поэтому не сообщают кристаллу проявляемость. Из отклонений от закона взаимозаместимости мы знаем, что при таких коротких временах чувствительность слоя падает, но не исчезает полностью. Следовательно, после окончания освещения должен происходить рост образовавшихся атомарных центров, в результате чего хотя бы некоторая часть их доводится до проявляемых размеров.

Процесс роста мы будем представлять себе как разгрузку «мелких» уровней от закрепившихся там электронов под действием теплового движения, в результате чего электроны вновь попадают в полосу проводимости, закрепляются на «глубоких» уровнях (поскольку ранее закрепившиеся там электроны уже нейтрализованы) и нейтрализуются. Повторение такого процесса несколько раз приведет к образованию серебряной частицы проявляемых размеров, т. е. центра скрытого изображения. Не трудно



видеть, что изложенный механизм роста фотолитически образованных серебряных частиц и есть по существу процесс релаксации фотопроводимости, а длительность его  $(t_0)_{кр}$  должна совпадать с временем релаксации.

Более детальная картина этого механизма может быть установлена сравнением его с наблюдаемыми экспериментальными фактами. За время одного светового импульса поглощается некоторое число квантов света (а не обязательно один, как полагал Уэбб). Если при этом  $t_0$  достаточно мало — меньше времени релаксации  $(t_0)_{кр}$ , то за время световых импульсов образуются только атомарные центры, а процесс роста происходит только во время темновых пауз. Следовательно, здесь длительность отдельного импульса, а значит, и частота  $(f \approx \frac{1}{t_0})$ , не сказывается на получаемом фотографическом действии. Начиная с критической частоты и дальше в сторону меньших частот, длительность светового импульса  $t_0$  достаточна хотя бы для частичного осуществления процесса роста во время освещения. Здесь накладываются друг на друга образование центра скрытого изображения во время освещения и последующее его дополнение во время темновой паузы, что и вызывает увеличение светочувствительности с увеличением  $t_0$ , т. е. с уменьшением частоты. Таким образом, весь ход кривой  $\lg H = \varphi(\lg f)$  легко объясняется релаксационным процессом. Далее, длительность темновой паузы может оказаться также недостаточной для дополнения серебряного центра в необходимой мере, если дисперсность скрытого изображения велика, иначе говоря, при высоких уровнях освещенности. Последующие световые импульсы могут создавать большее число электронов проводимости, чем число уходящих с «мелких» уровней при их разгрузке во время темновых пауз. Поэтому уменьшение  $q$ , а следовательно, увеличение длительности темновой паузы при заданном  $t_0$ , должно повышать эффективность процесса роста серебряных частиц. Это и наблюдается при высокой освещенности на рис. 6 в виде роста светочувствительности с уменьшением  $q$ . При низкой освещенности положительная роль темновой паузы с точки зрения процесса роста уменьшается, ибо имеется возможность образования проявляемых центров во время освещения; кроме того, меньшую роль играют здесь «мелкие» уровни. Однако темновая пауза может способствовать также и тепловому рассасыванию образующегося скрытого изображения. Как известно [7], тепловое рассасывание существенно именно при низких освещенностях. Это находит себе подтверждение в верхней кривой рис. 6, где светочувствительность при низкой освещенности уменьшается с уменьшением  $q$ . Как следует из того же рисунка, встречаются и промежуточные случаи.

Таким образом, релаксационный процесс, ранее найденный для фотопроводимости в AgBr, обнаруживает себя и в чисто фотографических эффектах. В наших рассуждениях мы не касались ионных процессов, сопровождающих каждый акт закрепления электрона. Длительность элементарного ионного процесса в данном явлении всегда достаточно мала по сравнению с  $(t_0)_{кр}$ . Поэтому, хотя при прерывистом освещении происходит смешанная электронно-ионная релаксация, а не чисто электронная, как это имело место в опытах Мейкляра [2], мы можем говорить лишь об электронной релаксации, имея в виду, что для ионной релаксации в наших опытах время было всегда достаточно велико.

Предлагаемое объяснение исключает из рассмотрения индивидуальные особенности эмульсионных кристаллов, заменяя их некоторыми среднестатистическими свойствами, проявляющимися в релаксационных про-

цессах. Это хорошо согласуется с наблюдаемой на рис. 7—10 независимостью критической частоты от всех факторов, связанных с неодинаковостью эмульсионных кристаллов и имеющих существенное значение для отклонений от закона взаимозаменяемости при непрерывном освещении. Поэтому нарушение закона взаимозаменяемости при непрерывном освещении и при прерывистом не связаны непосредственно друг с другом, хотя и обусловлены единым механизмом. Здесь еще раз подтверждается наш прежний вывод [1] о том, что чувствительность слоя к прерывистому освещению не может быть предсказана, исходя лишь из чувствительности его к непрерывному освещению.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость светочувствительности фотографического слоя при прерывистом освещении от частоты прерывания. Показано, что существует некоторая «критическая» частота, выше которой светочувствительность не зависит от частоты, а ниже ее всегда возрастает с уменьшением частоты. Исследована зависимость критической частоты от уровня освещенности и некоторых других факторов.

2. Наблюдаемые факты хорошо объясняются, если принять во внимание происходящие в эмульсионных кристаллах во время темновых пауз релаксационные процессы, обнаруженные независимо для случая фотопроводимости в галодосеребряных кристаллах.

Автор сердечно благодарит П. В. Мейкляра за неизменный интерес к работе и Н. А. Толстого за участие в обсуждении результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Картужанский, П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 1951, 21, 598.
2. П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 1951, 21, 42.
3. К. В. Чибисов. Теория фотографических процессов, Кинофотоиздат, 1935, стр. 173.
4. J. H. Webb. JOSA, 1933, 23, 157.
5. R. A. Sawyer, H. B. Vincent. JOSA, 1933, 33, 247.
6. А. Л. Картужанский, П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 1951, 21, 532.
7. П. В. Мейкляр. УФН, 1949, 38, 43.



С. Г. ГРЕНИШИН

ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СЛОИ

I

Если на фотографический слой подействовать актиничным светом, то кванты света освобождают электроны в микрокристаллах галоидного серебра. Освобожденные электроны улавливаются центрами светочувствительности или разного рода нарушениями в кристаллической решетке. К этим отрицательно заряженным центрам светочувствительности движутся положительные ионы серебра, которые разряжаются и превращаются в атомы серебра. Группа этих атомов серебра и является центром скрытого изображения.

Действие электронов на фотографический слой имеет свои особенности по сравнению с действием света. Энергия кванта света, поглощаемого в микрокристалле, полностью расходуется на освобождение одного электрона и сообщение ему кинетической энергии. При падении же на слой пучка электронов, обладающих большими энергиями, электроны, проходя через кристаллы бромистого серебра, теряют свою энергию отдельными порциями в результате взаимодействия с электронами и ядрами атомов тормозящего вещества. Далее, для того чтобы кристалл сделался проявляемым, он должен поглотить по крайней мере несколько квантов света, причем при оптимальных освещенностях длительность действия света на кристаллы составляет около  $10^{-2}$  сек. При этом скрытое изображение в основном создается на поверхности кристаллов. При воздействии же высокоэнергетических электронов на фотографический слой все вторичные электроны освобождаются вдоль траектории электрона, проходящего сквозь кристаллы за время порядка  $10^{-13}$  сек. Опыты [1, 2, 3, 4] и теоретические расчеты [5, 6] показывают, что электрон с энергией 25 кэВ и выше в состоянии сделать проявляемым не один, а несколько кристаллов, лежащих на его пути.

Существует формула [1, 5], которая дает возможность определить число вторичных электронов, создаваемых в кристалле бромистого серебра падающим на него электроном, следовательно, можно определить ту часть энергии, которую теряет электрон, проходя через кристалл:

$$N_1 = n \cdot S \frac{E_{\text{возд}}}{E_{\text{AgBr}}} d,$$

где  $N$  — число вторичных электронов, создаваемых в кристалле;  
 $n$  — число пар ионов, созданных электроном в воздухе на длине в  $1$  микрон;

$S$  — тормозная способность фотографического слоя; для современных эмульсий она обычно колеблется от 1200 до 2100;

$E_{\text{возд}} = 35$  эВ — энергия в электрон-вольтах, необходимая для образования одной пары ионов в воздухе;

$E_{\text{AgBr}} = 7,6$  эВ — энергия в электрон-вольтах, необходимая для освобождения одного вторичного электрона в AgBr;

$d$  — диаметр эмульсионного кристалла в микронах.

Вероятность образования скрытого изображения в кристалле при прохождении через него электрона зависит от:

1) чувствительности зерна, т. е. от минимального количества энергии, которое должно быть сообщено эмульсионному кристаллу, чтобы он стал проявляемым;

2) количества энергии, потерянной электроном.

Чем меньше кинетическая энергия электрона, тем больше потеря энергии его в кристалле, т. е. тем больше электронов он освобождает на своем пути при прохождении через кристалл и тем легче последний проявляется. Кристалл становится проявляемым в результате прохождения через него электрона только в том случае, если число электронов, освобожденных при этом в зерне, не меньше некоторого предельного значения. Следовательно, не всякий кристалл, через который пройдет электрон, может стать проявляемым. Таким образом, электрон, проходя через фотографический слой, в одних кристаллах, расположенных на его пути, будет создавать скрытое изображение, а в других будет создавать непроявляемые центры, или, как их принято называть, субцентры. По-видимому, непроявляемые центры отличаются от центров скрытого изображения только своей величиной. Для того чтобы превратить субцентр в проявляемый центр скрытого изображения, необходимо подействовать на кристалл количеством света меньшим, чем нужно для создания скрытого изображения в таком же кристалле, не содержащем субцентров.

Опыты Берга [7] и П. В. Мейкляра [8] показали, что большое число субцентров создается при кратковременном и интенсивном освещении фотографического слоя. Настоящая работа показывает, что большое число субцентров образуется и при действии электронов на фотографический слой.

Для исследования свойств кристаллов с субцентрами применялся метод двойных экспозиций [9]. Методика эксперимента заключалась в следующем. Источником электронов служил электронный микроскоп. Пучок электронов, вылетающих из электронной пушки, под действием ускоряющего напряжения проходит через систему магнитных линз и падает на площадь размером  $5 \times 5$  см. Равномерность распределения электронов по площади проверялась фотографическим путем. Оказалось, что на участке, где происходило фотометрирование, равномерность была вполне удовлетворительной.

На одной половине фотографической пластинки размером  $5 \times 5$  см на сенситометре ГОИ [10] впечатывалась сенситограмма. Далее эта пластинка равномерно экспонировалась на электронном микроскопе электронами с энергиями около 50 кэВ. После электронной экспозиции на другой половине фотографической пластинки на сенситометре снова впечатывалась сенситограмма при тех же условиях, что и перед засветкой. Прозакспонированная таким образом фотографическая пластинка затем проявлялась в течение 15 мин. при температуре  $+20^\circ$  в метолгидрохиноновом проявителе ID-19, разбавленном дистиллированной водой в отношении 1 : 2. Во время проявления проявитель непрерывно перемешивался резиновой кистью. Полученные почернения измерялись на фотоэлектрическом микрофотометре МФ-1. По результатам этих измере-



ний строились характеристические кривые. Чувствительность слоя к свету определялась как величина, обратная количеству освещения, необходимому для создания оптической плотности почернения, равной единице ( $D=1$ ) над плотностью почернения, создаваемой электронами.

Сравнивались между собой два значения светочувствительности слоя, из которых первое ( $S_1$ ) определялось для предварительного освещения слоя электронами и последующего на сенситометре, а второе ( $S_2$ ) получалось при обратном порядке засветок. Для количественной оценки различия в значениях светочувствительности фотографического слоя в случае предварительного воздействия электронов по сравнению с последующим воздействием использовалась величина

$$\Delta \lg S = \lg S_1 - \lg S_2.$$

Действие электронов на слой протекало в течение различных времен, что давало нам возможность получить электронную сенситограмму. Чувствительность слоя по отношению к электронам определялась также по оптической плотности почернения, равной единице над плотностью вуали, и обозначалась символом  $S_0$ . Чувствительность к электронам пластинок Принтон Агфа мы приняли условно за единицу ( $\lg S_0 = 0$ ). Опыты проводились на следующих мелкодисперсных фотографических слоях: пластинках Принтон Агфа, диапозитивных пластинках НИКФИ, диапозитивных пластинках Кодак, диапозитивных пластинках фабрики № 2, ГУКПП и на экспериментально изготовленных пластинках, обозначенных буквой А.

Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Фотографический материал	$\lg S_0$	$\Delta \lg S$
Диапозитивные пластинки Кодак . . .	+0,15	0
Пластинки Принтон Агфа . . . . .	0	0
Диапозитивные пластинки НИКФИ . .	-0,67	$0,25 \pm 0,04$
Диапозитивные пластинки фабрики № 2 . . . . .	-0,76	$0,29 \pm 0,02$
Экспериментальные пластинки А . . .	-1,29	$0,55 \pm 0,11$

Величины  $\Delta \lg S$  были получены из многих опытов. Мы наблюдали, что  $\Delta \lg S$  для диапозитивных пластинок НИКФИ и диапозитивных пластинок фабрики № 2 не зависит от величины оптической плотности почернения, созданной предварительным воздействием электронов. Для пластинок А имеется некоторая тенденция к росту  $\Delta \lg S$  с ростом оптической плотности почернения, обусловленной предварительной засветкой.

Величина  $\Delta \lg S$  для всех исследуемых фотографических слоев не зависела от длительности действия света даже при изменении выдержки в сенситометре от  $1/20$  до 1000 сек. При более кратковременном действии света, длительностью  $10^{-5}$  сек.<sup>1</sup>,  $\Delta \lg S$  для диапозитивных пластинок НИКФИ практически равняется нулю.

<sup>1</sup> Экспонирование фотографического слоя при выдержках  $10^{-5}$  сек. проводилось на приборе, описанном в статье А. Л. Каргужанского и П. В. Мейсляра [11].

Из табл. 1 видно, что чем менее чувствителен фотографический слой к электронам, тем больше увеличение светочувствительности при предварительном действии на слой пучка электронов ( $\Delta \lg S$ ), и, наоборот, для фотографических слоев, высокочувствительных к электронам, предварительная засветка электронами никакого увеличения светочувствительности не производит. Повидимому, в фотографических слоях с высокой чувствительностью к электронам все кристаллы, лежащие на пути движущегося электрона, делаются проявляемыми. Следовательно, электроны в таких слоях не создают непроявляемых центров. Наоборот, в фотографических слоях с малой чувствительностью к электронам движущийся электрон создает на своем пути большое число субцентров, которые делаются проявляемыми только при дополнительном действии света малой интенсивности. Было замечено, что если на фотографический слой предварительно воздействовать электронами с энергиями больше, чем 50 кэВ, то эффект увеличения чувствительности к последующему действию света будет меньшим.

## II

Далее мы сравнивали кривую спектральной чувствительности слоя, подвергнутого предварительному равномерному действию электронов в электронном микроскопе и последующему освещению в спектрографе, с кривой спектральной чувствительности, полученной при обратном порядке освещения.

Применялся спектрограф со стеклянной оптикой. В качестве источника света была использована низковольтная ленточная лампа, питающаяся от аккумуляторной батареи. Режим питания лампы контролировался вольтметром класса 1,0. При рабочем напряжении на лампе было измерено распределение энергии в фокальной плоскости спектрографа. Для изменения освещенности перед входной щелью спектрографа перемещался нейтральный ступенчатый клин с постоянной 0,15. Время экспонирования было одинаковым за каждым полем клина и равнялось 5 минутам. Такое большое время освещения было выбрано для того, чтобы иметь возможность исследовать влияние предварительного воздействия электронов на длинноволновый участок кривой спектральной чувствительности. Исследования были проведены на диапозитивных пластинках НИКФИ. Определение спектральной чувствительности проводилось по методике, разработанной Ю. Н. Гороховским [12]. По полученным результатам были построены кривые спектральной чувствительности, т. е. кривые, выражающие зависимость  $\lg S_\lambda$  от длины волны  $\lambda$  для фотографического слоя, который был сначала подвергнут действию пучка электронов, а затем проэкспонирован на спектрографе ( $S'_\lambda$ ), и для слоя, который был проэкспонирован в обратном порядке ( $S''_\lambda$ ). Затем была определена разница между логарифмами  $S_\lambda$  для этих двух кривых спектральной чувствительности через каждые 10 м $\mu$ :

$$\Delta \lg S_\lambda = \lg S'_\lambda - \lg S''_\lambda.$$

Эта разность логарифмов численно характеризует спектральное распределение увеличения светочувствительности, вызванного предварительным действием на слой электронов для последующего освещения светом разных длин волн.

На рис. 1 показана зависимость  $\Delta \lg S_\lambda$  от длины волны  $\lambda$ , причем стрелки указывают на разброс точек при эксперименте. Из рис. 1 видно,



что предварительное действие электронов увеличивает светочувствительность фотографического слоя для разных длин волн на разную величину. Здесь наблюдается аналогия по сравнению с предварительным освещением слоя вспышкой импульсной лампы [8].

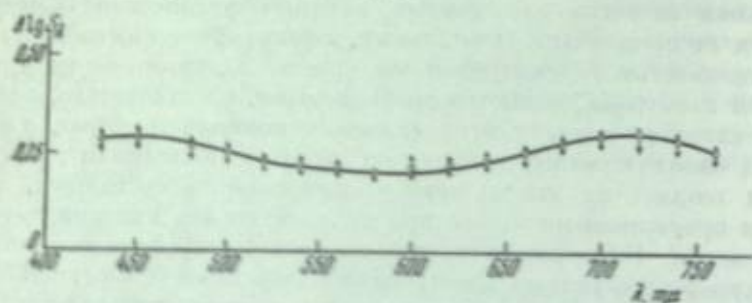


Рис. 1. Распределение увеличения светочувствительности в зависимости от длины волны.

### III

Было установлено (9), что при малой освещенности на фотографическом слое в большинстве эмульсионных кристаллов образуется по нескольку крупных центров скрытого изображения и только в незначительном

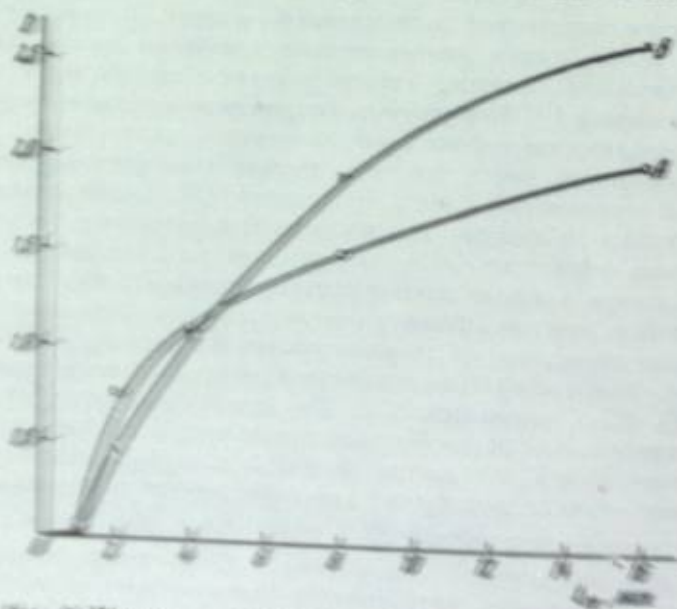


Рис. 2. Кривые зависимости оптической плотности от времени проявления для фотографического слоя с малой чувствительностью к электронам.

числе кристаллов образуются субцентры. Наоборот, при освещении фотографического слоя кратковременным и интенсивным светом в большом числе кристаллов образуются субцентры, а проявляемые кристаллы содержат большое число мелких центров скрытого изображения. Это различие легко обнаруживается при проявлении (11). Если проявить фотографический слой, на который подействовал свет малой

интенсивности, то вначале скорость проявления велика; она значительно замедляется с увеличением времени проявления. При проявлении же фотографического слоя, на который подействовал кратковременный и интенсивный свет, кинетика проявления имеет иной характер. Скорость проявления незначительна в начале проявления; затем она постепенно увеличивается, причем нарастание оптической плотности почернения прекращается при значительно больших временах проявления, чем в первом случае. Это означает, что с увеличением времени проявления все большее и большее число кристаллов, содержащих субцентры, делается проявляемым. Поэтому оптическая плотность почернения с увеличением времени проявления непрерывно растет.

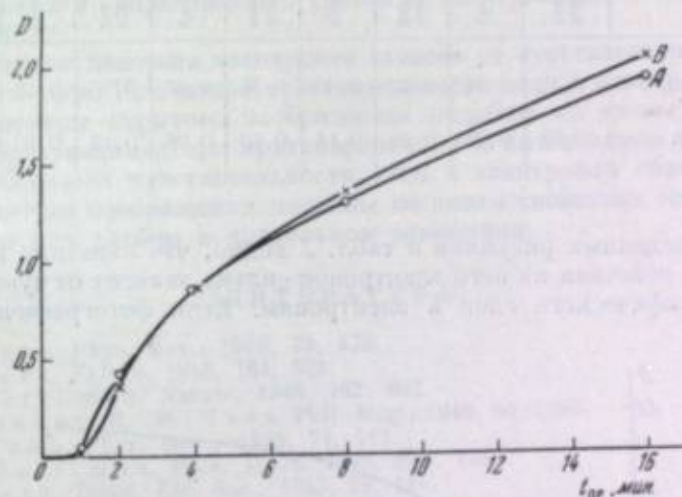


Рис. 3. Кривые зависимости оптической плотности от времени проявления для фотографического слоя с высокой чувствительностью к электронам.

Мы исследовали кинетику проявления слоя, на который подействовали электроны. Опыты проводились на вышеперечисленных фотографических слоях. Методика эксперимента заключалась в следующем. На одной группе пластинок данной эмульсии впечатывались электронные сенситограммы, а на другой группе пластинок впечатывались сенситограммы на сенситометре ГОИ при времени освещения  $t = 100$  сек. Электронные сенситограммы и сенситограммы, полученные под действием света, проявлялись вместе в метолгидрохиноновом проявителе ID-19 (1 : 2). Времена проявления были выбраны следующие: 1, 2, 4, 8 и 16 мин. Затем пластинки измерялись на микрофотометре МФ-1. На основании результатов измерений были построены характеристические кривые для пластинок, экспонированных на сенситометре, и пластинок, экспонированных на электронном микроскопе. Исходя из этих характеристических кривых были построены кривые, выражающие зависимость оптической плотности от времени проявления. Результаты измерений приведены на рис. 2 и 3, причем рис. 2 относится к фотографическому слою, который обладает малой чувствительностью к электронам и для которого наблюдается увеличение светочувствительности при предварительном действии электронов, а рис. 3 относится к слоям с высокой чувствительностью к электронам. На этом слое предварительное действие электронов не вызывает увеличения светочувствительности. Кривые А относятся к действию света,



кривые *B* — к действию электронов. Такие же кривые были получены для остальных трех фотографических слоев.

В табл. 2 приводятся значения скорости проявления  $\frac{dD}{dt}$  для двух времен проявления:  $t'_{пр} = 1,5$  мин. и  $t'_{пр} = 10$  мин.

Таблица 2

Пластины	Диалозитивные Кодак		Принтон Агфа		Диалозитивные НИКФИ		Диалозитивные фабрики № 2		Экспериментальное А	
	электроны	свет	электроны	свет	электроны	свет	электроны	свет	электроны	свет
$t'_{пр} = 1,5$ мин. . .	0,32	0,34	0,42	0,40	0,34	0,56	0,30	0,48	0,38	0,44
$t'_{пр} = 10$ мин. . .	0,08	0,08	0,10	0,14	0,12	0,08	0,12	0,10	0,20	0,08

Из приведенных рисунков и табл. 2 видно, что кинетика проявления слоя после действия на него электронов сильно зависит от чувствительности фотографического слоя к электронам. Если фотографический слой

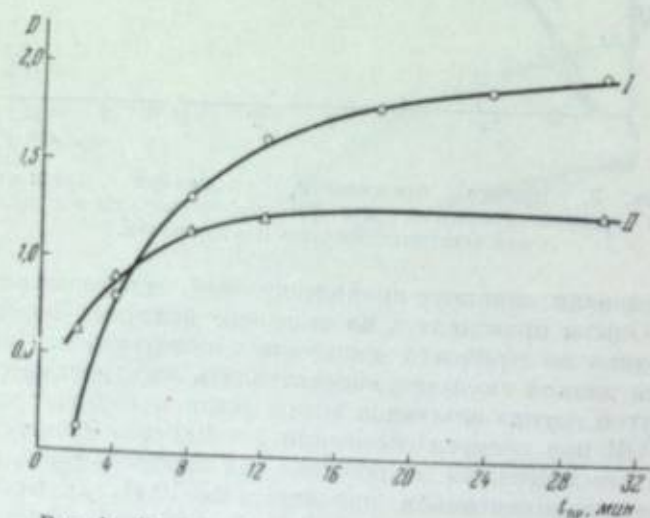


Рис. 4. Кривая зависимости оптической плотности от времени проявления.

обладает малой чувствительностью к электронам, то кинетика проявления слоя после действия электронов подобна кинетике проявления слоя, подвергнутого действию кратковременного и интенсивного освещения. Наоборот, для слоев, обладающих высокой чувствительностью к электронам, кинетика проявления слоя после действия электронов приближается к кинетике проявления слоя, на который действовал свет малой интенсивности.

Для сравнения кинетики проявления фотографического слоя, подвергнутого действию кратковременного и интенсивного освещения, с кинети-

кой проявления фотографического слоя, на который действовал свет малой интенсивности, приведен рис. 4, заимствованный из статьи А. Л. Картужанского и П. В. Мейкляра [11], причем кривая *I* получена при времени освещения слоя  $t = 10^{-3}$  сек., а кривая *II* — при времени освещения  $t = 10^3$  сек.

### ВЫВОДЫ

1. Можно предполагать, что процесс образования скрытого изображения под действием электронов на слой имеет свои особенности по сравнению с процессом, протекающим под действием света. Однако приведенные выше экспериментальные данные показывают, что свойства центров скрытого изображения, образованных светом и электронами, весьма сходны между собой.

2. Результаты действия электронов зависят от чувствительности фотографического слоя к электронам. При малой чувствительности слоя к электронам образующиеся центры скрытого изображения подобны по своим свойствам центрам, образующимся при кратковременном и интенсивном освещении.

3. При большой чувствительности слоя к электронам образующиеся центры скрытого изображения подобны по своим свойствам центрам, образующимся при слабом и длительном освещении.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Herz. Phys. Rev., 1949, 75, 478.
2. R. H. Herz. Nature, 1948, 161, 928.
3. R. W. Berriman. Nature, 1948, 162, 992.
4. A. C. Coades, R. H. Herz. Phil. Mag., 1949, 40, 1098.
5. J. H. Webb. Phys. Rev., 1948, 74, 511.
6. R. W. Berriman. Phot. Journ. 1949, 89B, 121.
7. W. F. Berg. Trans. Far. Soc., 1943, 39, 115.
8. П. В. Мейкляр. ДАН СССР, 1949, 49, 23.
9. P. C. Burton, W. F. Berg. Phot. Journ. 1946, 86B, 1.
10. ГОСТ 2817-45.
11. А. Л. Картужанский, П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 1951, 21, 532.
12. Ю. Н. Гороховский. Кинофотохимпром, 1939, 5, 11, 80.



Н. А. КЛАСС

## ИЗМЕНЕНИЕ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЯХ ПРИ ВТОРИЧНОМ ДЕЙСТВИИ СВЕТА

### ВВЕДЕНИЕ

Скрытое изображение, образующееся в фотографическом слое под действием света, содержит проявляемые и непроявляемые центры металлического серебра различных размеров. К. В. Чибисов и его сотрудники доказали [1], что центры светочувствительности, из которых возникают под действием света центры скрытого изображения, представляют собой мельчайшие частицы серебра, образующиеся при изготовлении эмульсии.

Скрытое изображение в фотографическом слое создается преимущественно коротковолновым светом. Действием длинноволнового света на предварительно экспонированный фотографический слой можно вызвать или увеличение плотности результирующего почернения (явление Беккереля), или уменьшение ее (явление Гершеля).

Эти два явления изучались многими авторами. Ф. Л. Бурмистров [2] нашел, что в области недодержек оптическая плотность при вторичном освещении фотографического слоя красным светом увеличивается, а в области нормальных экспозиций она уменьшается, причем наблюдается плавный переход от увеличения плотности к ее уменьшению через некоторое значение плотности, которое от вторичного действия света не изменяется. Нарбут [3] получил разрушение скрытого изображения действием света различных областей спектра: желтым (589 м $\mu$ ), зеленым (545 м $\mu$ ), синим (435 м $\mu$ ) и фиолетовым (390 м $\mu$ ). В опытах Нарбута фотографический слой засвечивался белым светом, затем десенсибилизировался и освещался вторично светом определенной длины волны. Таким образом, образование скрытого изображения и его разрушение здесь протекали по существу в различных по качеству слоях. Автор [4] исследовал разрушение скрытого фотографического изображения под действием инфракрасных лучей и наблюдал это явление вплоть до 1,8 микрона. Ю. Н. Гороховский и С. А. Шестаков [5] показали, что свет любой длины волны может и образовать и расщепить скрытое изображение в данном фотографическом слое. П. В. Мейкляр [6] разработал на основании этой точки зрения теорию явления Гершеля, согласно которой усиление скрытого изображения при вторичном действии красного света объясняется его поглощением нарушениями кристаллической решетки эмульсионных кристаллов, а разрушение скрытого изображения вызывается поглощением красного света в полосе, образованной первичным действием света.

Все исследования по изучению изменения скрытого изображения при вторичном действии света проводились до сих пор с фотографическими

слоями, предварительно засвеченными белым светом. П. В. Мейкляр [7] показал, что два скрытых изображения, после проявления дающие почернения одинаковой плотности и образованные в одном и том же слое, но при различных интенсивностях света, качественно различны. Такое же качественное различие скрытых изображений, полученных различными способами, замечалось и в наших опытах по действию длинноволнового света на предварительно экспонированный фотослой. Более широкому изучению этого вопроса посвящена данная работа.

### 1. Методика исследования

Для сравнения качества скрытых изображений в отношении изменений, вызванных вторичным действием света, применялись следующие способы экспонирования фотографических слоев:

- 1) освещение белым светом нормальной интенсивности;
  - 2) освещение белым светом большой и малой интенсивности;
  - 3) освещение монохроматическим светом видимой области спектра;
  - 4) экспонирование рентгеновскими лучами;
- Кроме того, исследовалось:
- 5) действие радиоактивного излучения;
  - 6) действие электрического поля.

По первому способу фотографическая пластинка или бумага помещалась на расстоянии 60 см от 40-ваттной электрической лампы и ступенчато засвечивалась. Для засвечивания белым светом различной интенсивности из одной фотографической пластинки вырезались небольшие кусочки, которые устанавливались на оптической скамье на определенных расстояниях (от 25 см до 5 м) и засвечивались, каждая в течение времени, нужного для получения одной и той же оптической плотности, которая после проявления измерялась микрофотометром.

Для засвечивания монохроматическим светом применялась лабораторная спектральная установка с двойной монохроматизацией. Для выделения узких областей спектра применялись светофильтры.

Экспонирование рентгеновскими лучами проводилось безкентронным рентгеновским аппаратом на 110 квольт, мощностью 6 квт.

При облучении радиоактивными лучами фотографический материал был расположен на расстоянии 1 см от препарата и засвечивался от 20 мин. до 1 часа.

Для образования скрытого изображения электрическим полем фотографическая бумага или пластинка помещалась между пластинами плоского конденсатора, к которым прикладывалось необходимое напряжение. При этом испытуемый слой заворачивался в черную бумагу и изолировался от пластин конденсатора двумя слюдяными и двумя стеклянными пластинками.

Для вторичного освещения применялись вышеупомянутый монохроматор или светофильтры, области пропускания которых были заранее определены. Проявление проводилось в метолгидрохиноновом проявителе обычным способом. Условия проявления, промывания и фиксирования во всех опытах были одинаковы.

### 2. Экспериментальные результаты

Разрушающее действие красного света на скрытое изображение показано на рис. 1, а. Листок фотографической бумаги засвечивался ступенчато белым светом в течение  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 и 3 сек. а затем в перпендикулярном направлении (левая сторона) в течение 30 мин. через фильтр, пропускаю-



ний только свет с длиной волны больше 640 м $\mu$ . При этих условиях разрушение скрытого изображения наблюдается во всех плотностях.

Для изучения разрушения красным светом скрытого изображения, полученного при различных интенсивностях, один листок бумаги ступенчато засвечивался белым светом в течение 4 и 8 сек. на расстоянии 5 м от источника света, а второй — в течение 0,01 и 0,02 сек. на расстоянии 25 см от того же источника. Затем оба листка засвечивались вторично 30 мин. через красный фильтр. Опыт показал, что разрушение в малых плотностях происходит лучше, если первичное засвечивание производилось светом малой интенсивности, а в больших плотностях — при большой интенсивности белого света.

Для выяснения условий, при которых вторичное действие длинноволнового света вызывает усиление или же разрушение скрытого изображения, были проведены следующие опыты.

1. Два листка бумаги засвечивались  $\frac{1}{2}$ , 2, 3 и 4 сек. белым светом, а затем оба листка засвечивались одновременно 4 сек. через фильтр, пропускающий свет в области от 575 до 640 м $\mu$ . На первом листке заметно разрушение скрытого изображения в трех верхних ступенях (справа), а нижняя ступень осталась без изменения (рис. 1, б). На втором листке разрушение наблюдается также в трех верхних ступенях, а на нижней ступени, где плотность почернения от первичного засвечивания меньше, чем в первом листке, вторичное засвечивание красным светом вызвало увеличение плотности почернения (рис. 1, в).

2. Три листка бумаги засвечивались белым светом одновременно в четыре ступени. Затем все листки засвечивались через красный фильтр, применявшийся в предыдущем опыте: первый листок в течение 5 мин., второй — 15 мин. и третий — 30 мин. При вторичной экспозиции красным светом в течение 5 мин. происходит разрушение скрытого изображения на всех четырех ступенях, при вторичной экспозиции в течение 15 мин. — в трех верхних ступенях; при экспозиции 30 мин. разрушение заметно только на одной верхней ступени, а в трех нижних ступенях красный свет вызывал увеличение плотности почернения.

Полученные в этих опытах результаты показывают, что красный свет в начале действия вызывает разрушение скрытого изображения, полученного при освещении фотографического слоя, а затем создает новое скрытое изображение, качественно отличное от разрушенного. Можно было предположить, что два скрытых изображения, полученных действием света различных областей спектра, также должны отличаться качественно одно от другого и что это должно обнаруживаться при разрушении этих изображений красным светом. Для проверки такого предположения были проведены следующие опыты.

Диапозитивные пластинки засвечивались через фиолетовый, синий, голубой, зеленый и желтый фильтры с максимумами пропускания около 390, 435, 480, 540 и 590 м $\mu$  соответственно. Пластинки устанавливались на оптической скамье на таких расстояниях, чтобы при одновременном освещении их в течение данного промежутка времени оптические плотности почернения на всех пластинках получались практически одинаковыми. После этого половины всех пластинок засвечивались одновременно и равное время красным светом; затем пластинки проявлялись, фиксировались и промывались одновременно в совершенно одинаковых условиях. Были промерены на микрофотометре оптические плотности почернения в местах пластинок, где скрытое изображение не подвергалось действию красного света, и в местах, где действовал красный свет. Данные измерений для трех пластинок приведены в табл. 1.

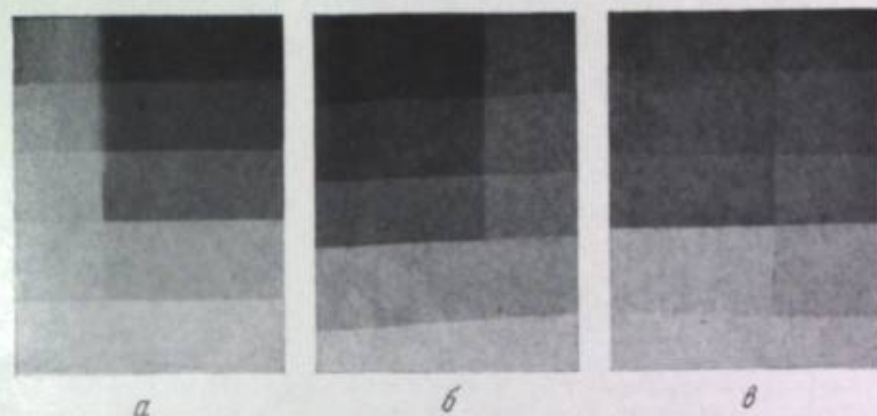


Рис. 1. Действие красного света на скрытое изображение, образованное белым светом

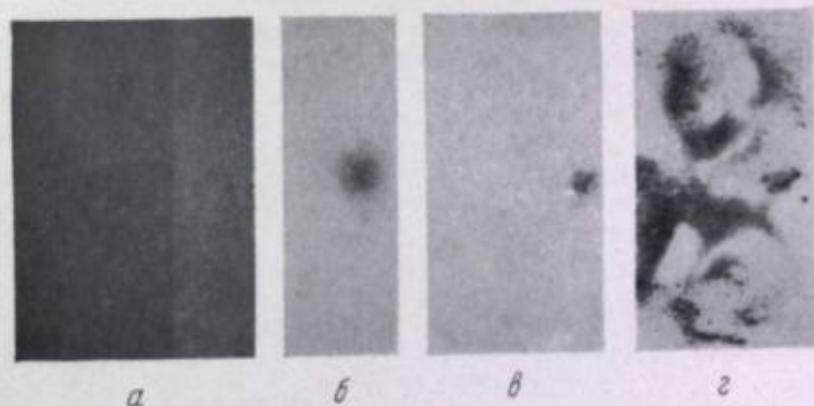


Рис. 2. Действие красного света на скрытое изображение, образованное рентгеновскими лучами (а), радиоактивным излучением (б и в) и электрическим полем (г).



Таблица 1

Изменение плотностей почернений, полученных освещением фотографического слоя желтым, зеленым и синим светом при вторичном освещении красным светом

Первичное освещение	Плотность почернения		Изменение плотности почернения
	без вторичного действия красного света	после действия красного света	
Желтый свет . . . . .	1,06	0,23	0,83
Зеленый свет . . . . .	1,11	0,14	0,97
Синий свет . . . . .	1,07	0,20	0,87

Из таблицы видно, что красный свет в наших опытах разрушал лучше всего скрытое изображение, образованное зеленым светом. Возможно, что на другом материале и при других условиях освещения результаты будут иными.

На рис. 2 приведены результаты, полученные при действии красного света на скрытое изображение, образованное рентгеновскими лучами (а), радиоактивным излучением (б и в) и электрическим полем (г). Листок фотографической бумаги, экспонированный рентгеновскими лучами (а), засвечивался вторично красным светом с правой стороны в течение 30 мин. Листки б и в облучались радиоактивным препаратом 15 мин.; после этого листок в освещался красным светом в течение 1 часа. Листок г представляет почернение, полученное в электрическом поле, на котором правая сторона засвечивалась красным светом в течение 2 часов.

Рассматривая рис. 2, можно заметить, что скрытое изображение, полученное действием рентгеновских лучей, разрушается сравнительно хорошо, скрытое же изображение, образованное радиоактивным излучением, разрушается красным светом меньше, чем изображение, полученное действием света, а скрытое изображение, полученное в электрическом поле, практически не разрушается красным светом.

### ВЫВОДЫ

Полученные в данной работе результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Красным светом можно вызвать разрушение скрытого изображения, образованного светом различных областей видимого спектра, рентгеновскими лучами и радиоактивным излучением.
2. Сравнительно кратковременное действие видимого длинноволнового света на предварительно засвеченный белым светом фотографический слой вызывает уменьшение, а более длительное действие — увеличение оптической плотности почернения.
3. На нечувствительном к длинноволновому свету слое можно получить полное разрушение скрытого изображения.
4. Скрытое почернение, полученное в электрическом поле, красным светом практически не разрушается.

Для объяснения полученных данных мы пользовались представлением Багдасарьяна [8] о наличии в каждом эмульсионном кристалле центров светочувствительности различных размеров. Можно дальше допустить,



что при действии света данной длины волны в эмульсионных кристаллах образуются центры скрытого изображения только на определенных центрах светочувствительности. Образование центров скрытого изображения обнаруживается оптически возникновением новой полосы поглощения. Если фотографический слой освещается белым светом, то центры скрытого изображения возникают на центрах светочувствительности нескольких размеров, образуя различно расположенные по спектру узкие полосы поглощения. При вторичном освещении фотографического слоя монохроматическим светом, поглощаемым в одной полосе, будет происходить разрушение центров скрытого изображения, обуславливающих поглощение в этой полосе. Свет узкой зоны спектра может вызвать разрушение всех центров скрытого изображения, в которых происходит поглощение. Но одновременно с разрушением скрытого изображения происходит образование новых центров. Последний процесс при действии красного света на неенсибилизованный фотографический слой протекает медленно, а потому здесь наблюдается разрушение скрытого изображения, образованного предварительным засвечиванием белым светом. Но при длительном действии красного света в таких слоях возникает почернение в тех местах, где ранее наблюдалось разрушение скрытого изображения.

На основании этих представлений можно также объяснить образование в электрическом поле неразрушимых красным светом центров скрытого изображения. Можно полагать, что эти центры достигают настолько больших размеров, что поглощение света в них происходит, как в больших металлических частицах, без фотохимического процесса.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР К. В. Чибисову и проф. Е. А. Кириллову за интерес, проявленный ими к моей работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ЖФХ, 1947, 21, 643.
2. Ф. Л. Бурмистров. ЖТФ, 1934, 4, 534.
3. J. Nagbutt. ZS. f. wiss. Photogr., 1930, 28, 191; 1932, 31, 148.
4. И. А. Класс. Труды НИИ физики Одесского гос. ун-та, 1937.
5. Ю. Н. Гороховский, С. А. Шестаков. ЖФХ, 1938, 11, 356.
6. П. В. Мейкляр. ЖФХ, 1945, 19, 441.
7. П. В. Мейкляр. ДАН СССР, 1946, 54, 709.
8. Х. С. Багдасарьян. ЖТФ, 1946, 16, 703.

#### Часть вторая

### ОПТИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ



А. Н. ТЕРЕНИН и Е. К. ПУЦЕЙКО

## СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ КРАСИТЕЛЯМИ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### ВВЕДЕНИЕ

Для понимания фотореакций с участием красителей, адсорбированных на поверхности кристаллических тел-полупроводников, как, например, фотосенсибилизации красителем разложения твердого тела, важно знать, способен ли краситель, нанесенный в молекулярно-дисперсном состоянии на поверхность кристалла, участвовать в электронных процессах кристалла [1]. Адсорбция молекул красителей создает на поверхности кристалла дополнительные электронные уровни, которые, подобно локальным уровням примесей, могут служить поставщиками электронов в зону проводимости или, наоборот, захватывать из нее электроны, при условии, что эти переходы не нарушают правил отбора.

При поглощении фотона молекулой адсорбированного красителя изменяется не только ее электронная энергия, но также способность отдавать или воспринимать электрон.

Одна из теорий фотографической сенсibilизации допускает возможность обмена электроном между адсорбированным красителем и кристаллом. С этой точкой зрения конкурирует теория передачи энергии от возбужденной светом адсорбированной молекулы красителя электрону кристалла без необходимости допущения переноса электрона [2]. В том и в другом случае, если перемещаемые электроны попадают в зону проводимости кристалла, должна возникнуть проводимость последнего при освещении в области спектра, где расположена полоса поглощения красителя. Однако бромистое серебро не представляет благоприятного объекта для такого рода опытов вследствие сопутствующего фотохимического разложения.

Сенсибилизация полупроводников путем адсорбции красителей представляет самостоятельный принципиальный интерес. Поэтому нами были поставлены опыты по изучению фотоэлектрической чувствительности  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiBr_3$ ,  $TiI_3$  и других порошкообразных полупроводников, на которые были адсорбированы органические красители различных классов.

### 1. Методика исследования

Исследование полупроводников и изоляторов в порошкообразном виде с целью получения сведений о поверхностных фотоэлектрических процессах методом фотопроводимости встречает значительные затруднения. У порошкообразных полупроводников, сопротивление которых велико,



обнаружение внутреннего фотоэффекта по изменению электропроводности возможно при высоких напряжениях электрического поля. Применение таких электрических полей приводит к появлению вторичных процессов на электродах, а именно их поляризации, вследствие чего наблюдается спадание тока во времени. Поэтому несколько лет назад нами был разработан и применен метод конденсатора, первоначально описанный Бергманом [3]. Существенная особенность этого метода состоит в том, что он позволяет обнаруживать внутренний фотоэффект в разнообразных классах полупроводников без пропускания тока и наложения электродов. Этот метод был использован нами для обнаружения и измерения спектрального

распределения фото-электродвижущей силы у разнообразных порошкообразных полупроводников с различной величиной электропроводности, при этом взятых в минимальном количестве.

Порошки или тонкие кристаллические слои испытуемых объектов толщиной 0,2—0,3 мм зажимаются между прозрачными изолирующими пластинками и помещаются в конденсатор.

Образец освещают через прозрачную обкладку конденсатора монохроматическим прерывистым светом с частотой 150 гц, как это изображено на рис. 1. Переменное напряжение, возникающее на конденсаторе, усиливается ламповым усилителем.

Нами было предложено видоизменение этого метода, состоящее в том, что на обкладки конденсатора накладывалось дополнительное постоянное электрическое поле. Было показано, что этот прием позволяет определять знак светового носителя тока в полупроводниках [4]. Надежность приема подтверждена результатами, полученными другими методами: по термо-электродвижущей силе, по методу Жузе и Рывкина [5] и по эффекту Холла. Метод проверен также на искусственных смесях полупроводников. Качественное сопоставление опыта с теорией, учитывающей влияние электрического поля на фото-э. д. с. в изолированном полупроводнике, приведено в недавно опубликованной работе В. Е. Лашкарева [6].

Поверхностное состояние полупроводников существенно влияет на явления адсорбции и катализа, на процесс сенсibilизации полупроводников, фотографических эмульсий, фотоэлементов с запирающим слоем, на работу усилителей транзисторного типа и на ряд других явлений. Однако наши сведения о поверхностной электронике полупроводников весьма ограничены.

Обнаружение промежуточных электронных уровней в полупроводниках может быть осуществлено различными методами. Прежде всего определение знака носителя фототока в различных участках спектра может несколько выяснить этот вопрос.

В более ранней работе [7] нами было показано, что наличие примесных уровней и уровней прилипания в полупроводниках обнаруживается

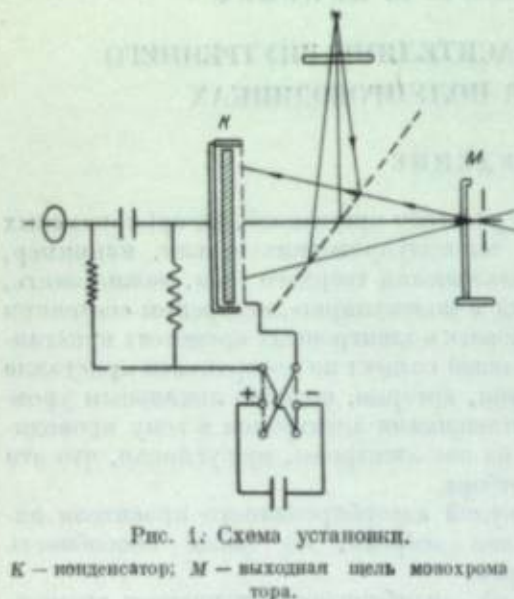


Рис. 1: Схема установки.

К — конденсатор; М — выходная щель монохроматора.

методом конденсатора и добавочной постоянной «подсветки». Особенность этого метода состоит в том, что он позволяет обнаружить не только локальные уровни, но и проследить накопление электронов на этих уровнях.

Этот прием исследования заключается в том, что одновременно с прерывистым освещением, вызывающим модуляцию внутреннего фотоэффекта, измеряемую методом конденсатора, применяется постоянное во времени освещение, спектральный состав которого соответствует собственной чувствительности полупроводника. Одновременное освещение (постоянным и прерывистым светом) образцов достигалось с помощью полупрозрачного зеркала, установленного под углом в 45° между конденсатором К и выходной щелью монохроматора М, как это изображено на рис. 1. В качестве дополнительного постоянного источника освещения применялась ртутная лампа ПРК-4, питаемая постоянным током.

В настоящей работе методом конденсатора была исследована фотоэлектрическая чувствительность порошкообразных полупроводников, окрашенных красителями путем адсорбции из растворов при малых значениях поверхностной концентрации. Параллельно с этим определялся знак носителя фототока, наличие и положение примесных уровней у этих объектов. Кроме того, проводилось подробное исследование их спектров поглощения.

## 2. Фотосенсibilизация окиси цинка эозином, эритрозином и цианиновыми красителями

Для всех изученных нами полупроводников сначала была определена кривая спектральной чувствительности собственного внутреннего фотоэффекта. Окись цинка обладает достаточно резким краем спектра поглощения и собственной фоточувствительностью, начиная с  $\lambda = 400$  м $\mu$  [2]. Это обстоятельство допускает удобное наблюдение появления фотоэлектрической чувствительности в видимой части спектра, возникающей после адсорбции красителей. Объектами исследования служила окись цинка в порошкообразном состоянии (термически обработанная), которая окрашивалась растворами красителей, принадлежащих к разным классам (эозин, эритрозин, родамин В, пинацианол и др.). В качестве растворителей применялся спирт и ацетон. Концентрация растворов изменялась в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  моль/л. Окрашенные порошки длительно сушились в воздушной бане.

С целью определения положения и протяжения полос поглощения красителей в адсорбированном состоянии были промерены спектральные кривые рассеяния света окрашенными порошками. Эти измерения проводились с помощью фотоэлектрического регистрирующего спектрофотометра. Параллельно были также определены спектры поглощения красителей, осажденных из тех же растворов на кварцевые пластинки.

Наличие заметного внутреннего фотоэффекта у самих красителей в монокристаллическом состоянии в области их видимой полосы поглощения [4] заставило поставить опыты в таких условиях и с такими объектами, когда не могло быть сомнений, что фотоэффект, наблюдаемый в окрашенном полупроводнике в видимой области, не связан с указанной причиной. В первую очередь были использованы красители, которые, в виде кристалликов или осажденных слоев, не обнаруживали в нашей установке ни фотопроводности, ни фотоэлектрической чувствительности. К таким красителям принадлежат эозин и эритрозин; они относятся к типичным фотохимическим сенсibilизаторам в растворах.



Во всех случаях красители адсорбировались из разбавленного спиртового или ацетонового раствора в концентрации  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  моль/л, обеспечивающего молекулярную дисперсность красителя в растворе. Этим путем мы стремились создать условия, препятствующие агрегации красителя при адсорбции в крупные частицы, которые для красителей родамина В, пинацианола и др. обнаруживают внутренний фотоэффект. Окраска, принимаемая порошками после адсорбции, была слабой и в ряде случаев слабее окраски раствора. Измерения адсорбции не проводились.

Вид полосы поглощения красителя, адсорбированного на поверхности, мало отличался от вида полосы поглощения разбавленного ацетонового раствора, кроме наличия некоторого смещения и расширения [7].

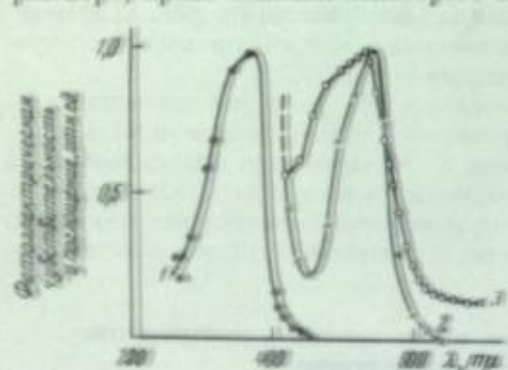


Рис. 2. Фотоэлектрическая чувствительность окиси цинка.

1 — окись цинка; 2 — окись цинка, окрашенная раствором; 3 — окись цинка, окрашенная в ацетоне; 4 — поглощение окиси цинка в адсорбированном состоянии на окиси цинка.

Аналогичная картина наблюдается для эритрозина и родамина В. Полосы поглощения красителей в адсорбированном состоянии на  $ZnO$  имеют примерно тот же вид, что и полосы поглощения твердых пленок красителей. В случае эритрозина и родамина В окрашенная окись цинка обнаруживает интенсивную флуоресценцию красителя, свидетельствующую о молекулярной его дисперсности.

Порошок окиси цинка, на котором были адсорбированы эритрозин и эритрозин, обнаружил, наряду с собственным ультрафиолетовым максимумом фотоэлектрической чувствительности  $ZnO$ , новый длинный максимум в видимой области спектра, приблизительно совпадающий по положению с максимумом поглощения красителя в спиртовом и ацетоновом растворах, как это видно на рис. 2. Имеется полное совпадение максимумов спектра поглощения красителя с максимумом вызванной им фоточувствительности. Эритрозин и эритрозин в микрокристаллах собственного фотоэффекта не обнаруживали.

При увеличении концентрации адсорбированного красителя наблюдается значительный рост фотоэлектрической чувствительности, которая затем резко падает (рис. 3), что также подтверждает молекулярную дисперсность красителя на поверхности кристалла.

Для проверки наличия именно такого эффекта фотосенсибилизации чувствительности  $ZnO$  адсорбированным красителем, а не фотоэффекта, связанного с самим красителем, были проведены опыты с порошками оксидов титана, висмутсодержащими  $MgO$ ,  $BaSO_4$ , не обладающими окислительными свойствами и фотоэлектрической в видимой области спектра. Окрашенные эритрозин и эритрозин в спиртовом растворе при той же концентрации, эти оксиды не обнаруживали в видимой области спектра фотоэлектрической чувствительности. Окись цинка, как неокрашенная, так и окрашенная, в собственной и сенсибилизированной областях чувствительности имеет электронный характер проводимости. Тот же эффект был получен для  $ZnO$  с адсорбированным на растворе роданином В, как это показано на рис. 4.

Положительный результат для эритрозина, кроме  $ZnO$ , был получен для  $PbO$ .

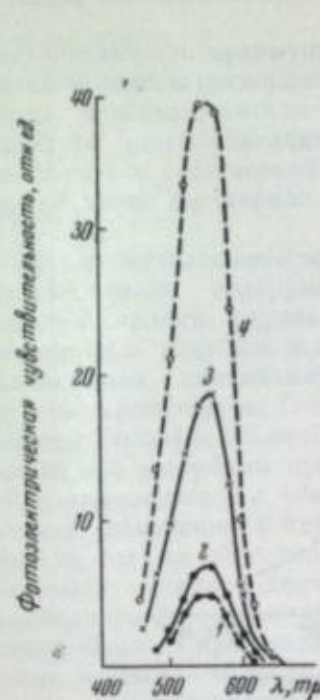


Рис. 3. Фотоэлектрическая чувствительность окиси цинка, окрашенной спиртовым раствором эритрозина различной концентрации.

1 — концентрация  $10^{-5}$  М; 2 —  $10^{-4}$  М; 3 —  $10^{-3}$  М; 4 —  $10^{-2}$  М, при электрическом поле  $\sim 100$  вольт.

### 3. Фотосенсибилизация галогидных солей таллия роданином В, метиленовым голубым, пинацианолом и другими красителями

Было показано, что весьма интенсивный эффект сенсибилизации обнаруживают соли таллия  $TlCl$  и  $TlI$ , окрашенные красителями различных классов. Однако  $TlBr$ , в отличие от  $TlCl$  и  $TlI$ , не обнаруживает сенсибилизированной фотоэлектрической чувствительности при окрашивании теми же красителями.

Собственная фотоэлектрическая чувствительность галогидных солей таллия приведена на рис. 5.

Появление дополнительной фотоэлектрической чувствительности на микрокристаллах  $TlCl$  наблюдалось при адсорбции метиленового голубого, родамина В, зеленого малахитового и ряда других красителей, как

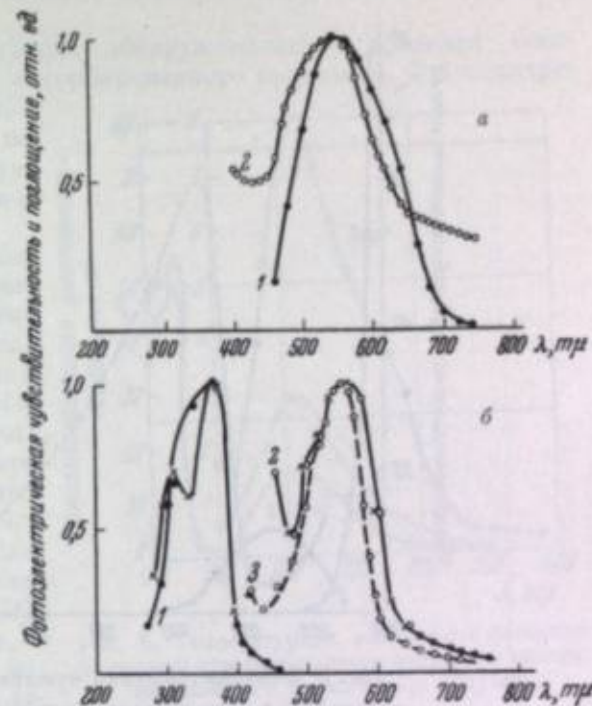


Рис. 4.

а: 1 — фотоэлектрическая чувствительность родамина В (порошок без связующего); 2 — поглощение родамина В в тонком порошкообразном слое; б — фотоэлектрическая чувствительность: 1 — окись цинка; 2 — окись цинка, окрашенная раствором родамина В в ацетоне; 3 — поглощение родамина В в адсорбированном состоянии на  $ZnO$ .

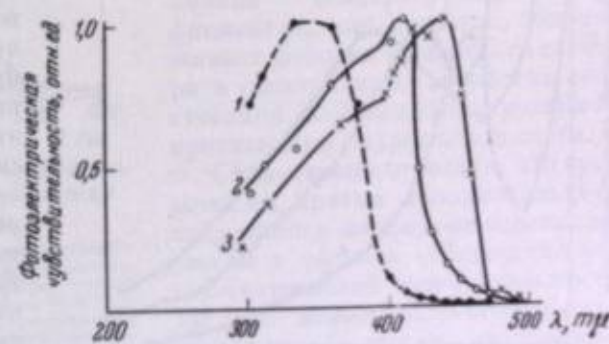


Рис. 5. Фотоэлектрическая чувствительность галогидных солей таллия.

1 —  $TlCl$ ; 2 —  $TlBr$ ; 3 —  $TlI$ .



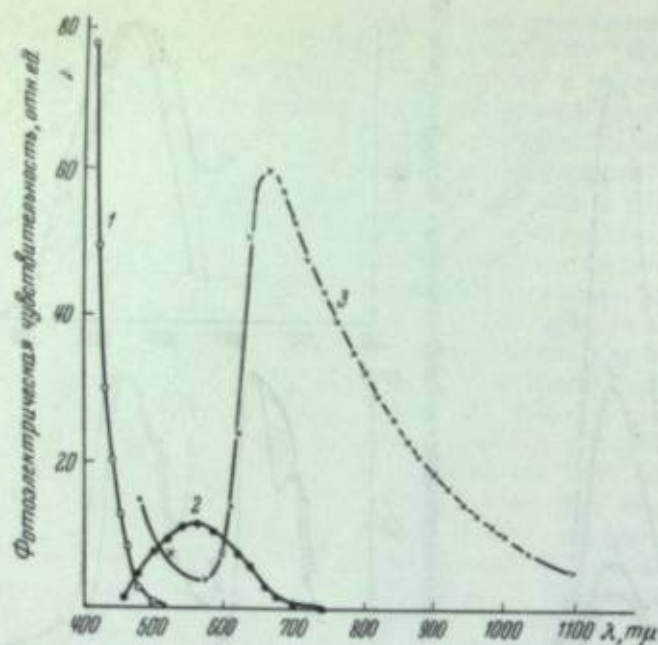


Рис. 6. Фотоэлектрическая чувствительность чистого TlI; 2 — порошка родамина В; 3 — TlI, sensibilizированного раствором родамина В.

это изображено на рис. 6 и 7. Область сенсibilизации у этих солей простирается в инфракрасную часть спектра до 1 микрона.

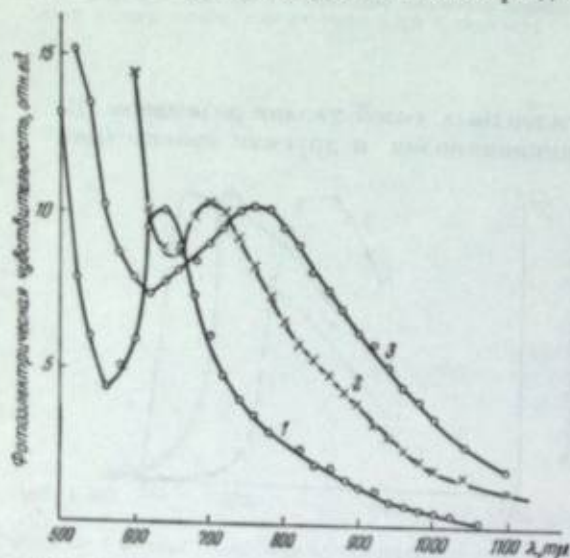


Рис. 7. Фотоэлектрическая чувствительность.

1 — TlI, sensibilizированного раствором родамина В; 2 — то же зеленым малахитовым; 3 — то же метиленовым голубым.

в молекулярно-дисперсном состоянии, которому и должна быть приписана оставшаяся часть спектрального распределения фотоэффекта. Для других красителей дополнительная фотоэлектрическая

чувствительность преимущественно обнаруживалась в пределах спектральной полосы поглощения адсорбированного красителя. Фотоэлектрическая чувствительность TlI в области сенсibilизации по отношению к собственной чувствительности составляла около 2—3%.

Весьма интенсивный эффект сенсibilизации обнаруживает иодистый таллий, окрашенный метиленовым голубым, зеленым малахитовым, пинацианолом и другими красителями. Сенсibilизация фотоэффекта иодистого таллия при адсорбции красителей подтверждается и обычным методом измерения фотопроводимости тех же образцов. Значительная величина сенсibilизированного фотоэффекта у TlI, окрашенного красителями, — около 5—10% — позволила измерить его температурную зависимость. Оказалось, что с изменением температуры от +70° до -40° сенсibilизированная чувствительность убывает почти в 10 раз, тогда как собственная чувствительность TlI в этом температурном интервале меняется незначительно (рис. 8). Величина сенсibilизированной фоточувствительности при нагревании до +70° достигала почти 50% собственной чувствительности TlI. Аналогичное различие в величине температурных коэффициентов, как известно, обнаруживает фотолиз бромистого серебра в спектральных областях собственной и сенсibilизированной красителями чувствительности.

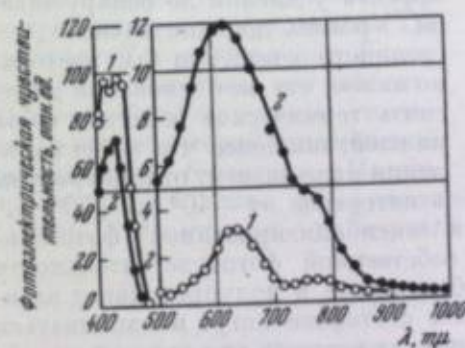


Рис. 9. Фотоэлектрическая чувствительность иодистого таллия, окрашенного метиленовым голубым.

1 — при освещении прерывистым монохроматическим светом; 2 — при одновременном освещении прерывистым монохроматическим светом и постоянным светом ртутной лампы (136 мк); 3 — при одновременном освещении прерывистым монохроматическим светом и постоянным светом лампы накаливания (600—700 мк).

фотоэлектрической активностью адсорбированного красителя. При подсветке в области собственной чувствительности наблюдалось значительное увеличение (до 10 раз) сенсibilизированного фотоэффекта TlI, окрашенного метиленовым голубым (рис. 9). Спектральное распределение сенсibilизированной фотоэлектрической чувствительности при этом не изменялось. При достижении оптимального уровня подсветки эффект повышения сенсibilизированной фоточувствительности достигал насыщения. Значи-

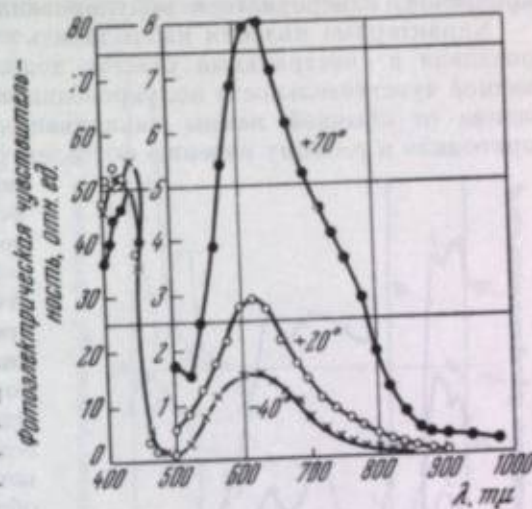


Рис. 8. Температурная зависимость фотоэлектрической чувствительности иодистого таллия, окрашенного метиленовым голубым.

тельно отметить, что применение приема дополнительного постоянного во времени освещения светом в области собственной фотоэлектрической чувствительности TlI дало возможность обнаружить зависимость между внутренним фотоэффектом полупроводника и фотоэлектрической активностью адсорбированного красителя. При подсветке в области собственной чувствительности наблюдалось значительное увеличение (до 10 раз) сенсibilизированного фотоэффекта TlI, окрашенного метиленовым голубым (рис. 9). Спектральное распределение сенсibilизированной фотоэлектрической чувствительности при этом не изменялось. При достижении оптимального уровня подсветки эффект повышения сенсibilизированной фоточувствительности достигал насыщения. Значи-



тельное увеличение sensibilizированного фотоэффекта сопровождалось при этом столь же значительным подавлением собственного фотоэффекта кристалла, измеряемого в модулированном свете.

Характерные явления наблюдались у этих образцов, когда подсветка попадала в спектральный участок дополнительной или sensibilizированной чувствительности полупроводника. В этом случае постоянное освещение от обычной лампы накаливания, питаемой постоянным током, приводило к резкому падению фотоэлектрической чувствительности в sensibilizированной полосе (ТЛ + + цианол, рис. 10), измеряемой в модулированном свете.

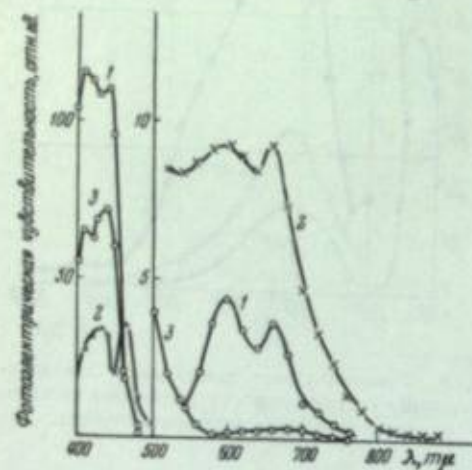


Рис. 10. Фотоэлектрическая чувствительность подпорого таллия, окрашенного цианолом.

1 — при освещении прерывистым монохроматическим светом; 2 — при одновременном освещении прерывистым монохроматическим светом и постоянным светом ртутной лампы (365 мк); 3 — при одновременном освещении прерывистым монохроматическим светом и постоянным светом лампы накаливания (600–700 мк).

Описанный выше эффект усиления sensibilizированной фотоэлектрической чувствительности за счет собственной фоточувствительности полупроводника показывает, что освобожденные в полупроводнике электроны до своего возвращения в исходное состояние могут накапливаться на промежуточных уровнях «прилипания», из которых они выводятся действием квантов света, поглощаемых адсорбированными молекулами красителя. Возможно, что эти уровни обязаны нарушениям поверхности самого полупроводника, на которых преимущественно происходит адсорбция красителя. Однако возможно также, что поверхностные уровни «прилипания» создаются именно в результате адсорбции молекул красителя. В частности, характерно, что эффект усиления наблюдается только у катионных красителей, положительно заряженный ион которых способен притягивать электрон; эффект исчезает у анионных красителей.

Значительное усиление sensibilizированного фотоэффекта при подсветке дало возможность выявить его в случае ТlBr, где он в обычных условиях отсутствовал.

Опыты с постоянной подсветкой были проведены также с кристаллами солей таллия до окрашивания. Такой прием освещения показал, что у ТlBr и ТlJ появляются новые узкие максимумы фотоэлектрической чувствительности, прилегающие к длинноволновой границе собственной фото-

чувствительности, как это показывает рис. 11. Основным максимум собственной фоточувствительности при этом снижается. Следует отметить, что заметное уменьшение собственной фоточувствительности, измеряемой в прерывистом свете, указывает на обеднение электронами уровней полупроводника, исходными для собственного поглощения света.

В более ранних работах [8, 9] было показано, что появление дополнительных максимумов фотоэлектрической чувствительности у галоидных солей таллия и серебра вызывается образованием новой системы локальных уровней в решетке. В тех местах, которые покинули ионы галоида (под влиянием света и тепла), возникают центры, аналогичные центрам окрашивания (*F*-центры), с электроном в месте отсутствующего иона галоида.

В связи с этим большое значение представляет вопрос о влиянии *F*-центров на sensibilizированность галоидных солей серебра и таллия органическими красителями. Этот вопрос был подробно рассмотрен нами для кристаллов ТlJ с различной концентрацией *F*-центров. Было показано, что наибольшая sensibilizированность достигается при некоторой оптимальной концентрации *F*-центров. Параллельно с этим также обнаруживалось усиление степени sensibilizации у слоев ТlJ, которые до окраски подвергались действию паров воды.

чувствительности, как это показывает рис. 11. Основным максимум собственной фоточувствительности при этом снижается. Следует отметить, что заметное уменьшение собственной фоточувствительности, измеряемой в прерывистом свете, указывает на обеднение электронами уровней полупроводника, исходными для собственного поглощения света.

В более ранних работах [8, 9] было показано, что появление дополнительных максимумов фотоэлектрической чувствительности у галоидных солей таллия и серебра вызывается образованием новой системы локальных уровней в решетке. В тех местах, которые покинули ионы галоида (под влиянием света и тепла), возникают центры, аналогичные центрам окрашивания (*F*-центры), с электроном в месте отсутствующего иона галоида.

В связи с этим большое значение представляет вопрос о влиянии *F*-центров на sensibilizированность галоидных солей серебра и таллия органическими красителями. Этот вопрос был подробно рассмотрен нами для кристаллов ТlJ с различной концентрацией *F*-центров. Было показано, что наибольшая sensibilizированность достигается при некоторой оптимальной концентрации *F*-центров. Параллельно с этим также обнаруживалось усиление степени sensibilizации у слоев ТlJ, которые до окраски подвергались действию паров воды.

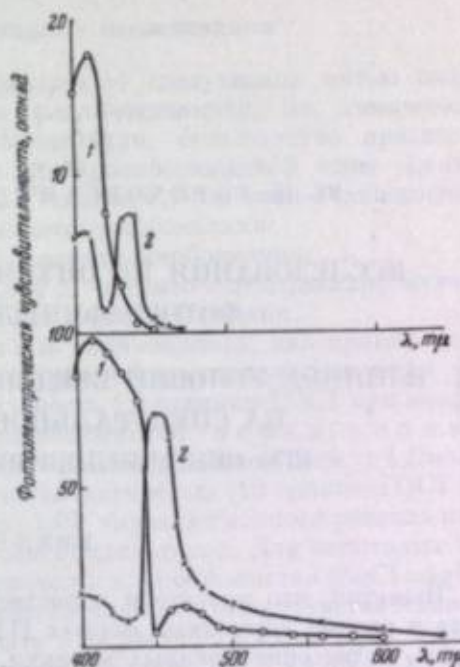


Рис. 11. Фотоэлектрическая чувствительность ТlBr (наверху) и ТlJ (внизу).

1 — при освещении прерывистым монохроматическим светом; 2 — при одновременном освещении прерывистым монохроматическим светом и постоянным светом ртутной лампы ( $\lambda = 365$  мк).

1 — при освещении прерывистым монохроматическим светом; 2 — при одновременном освещении прерывистым монохроматическим светом и постоянным светом ртутной лампы ( $\lambda = 365$  мк).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. Изд. АН СССР, 1947.
2. Б. И. Степанов, П. В. Мейкляр. ЖФХ, 1947, 21, 15.
3. Bergman, Gensler. ZS. f. Phys., 1936, 100, 50.
4. Е. К. Пудейко. ДАН СССР, 1948, 59, 471; Изв. АН СССР, серия физ., 1949, 13, 224; ДАН СССР, 1949, 67, 1009.
5. В. П. Жузе, С. М. Рыбкин. ДАН СССР, 1948, 62, 55.
6. В. Е. Лашкарев. ДАН СССР, 1950, 70, 813.
7. А. Н. Теренин, Е. К. Пудейко. ДАН СССР, 1950, 70, 401; ЖФХ, 1949, 23, 676.
8. П. В. Мейкляр, Е. К. Пудейко. ДАН СССР, 1950, 73, 63; ЖЭТФ, 1951, 21, 341.
9. Е. К. Пудейко. ДАН СССР, 1951, 78, 453.



Ю. П. ГОРОХОВСКИЙ и Е. П. ОЖЕРЕЛЬЕВА

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСIBILИЗАЦИИ  
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙIV. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВВЕДЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ В ЭМУЛЬСИЮ  
НА СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ЕГО СЕНСIBILИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что красители в растворенном состоянии могут существовать в разных агрегатных формах [1]. Они могут присутствовать в виде ионов, недиссоциированных молекул, полимерных образований и, наконец, коллоидных частиц. Для многих красителей эти формы могут в растворе существовать совместно, о чем свидетельствует часто наблюдаемая изменчивость спектральной кривой поглощения раствора красителя при разных концентрациях последнего и при разном составе растворителя. Экспериментально наблюдаемые кривые поглощения представляют собой как бы результат сложения нескольких независимых кривых (полос) поглощения каждой из сосуществующих агрегатных форм. Изменение общей концентрации красителя или состава растворителя приводит к сдвигу равновесия и к изменению соотношения концентраций этих сосуществующих форм.

Сказанное в равной мере относится и к применяемым в фотографии сенсibilизирующим красителям. Необходимым условием сенсibilизирующего действия является адсорбция сенсibilизатора на поверхности микрокристаллов галогенного серебра фотографической эмульсии. Естественно ожидать, что строение адсорбционного слоя красителя будет зависеть от характера исходного раствора красителя и от условий введения его в эмульсию. Это должно проявляться в свою очередь в изменчивости спектральной кривой светочувствительности сенсibilизированного фотографического слоя. Такая кривая является, как показывает опыт, столь же чувствительным индикатором строения адсорбционного слоя красителя, как кривая светопоглощения в отношении состояния красителя в растворе.

В настоящей работе методом энергетической спектральной сенситометрии [2] было исследовано влияние условий введения красителя в эмульсионный слой — введение при поливе или путем купания, купание разной продолжительности, применение сенсibilизирующих ванн с различным составом растворителя, а также влияние состава твердой фазы фотогра-

фической эмульсии на спектральное распределение добавочной светочувствительности. Это дало возможность составить представление о строении адсорбционного слоя красителя на эмульсионных кристаллах галогенного серебра.

## 1. Объекты и методика исследования

Описываемые ниже опыты проводились со следующими пятью цианиновыми красителями, существенно различающимися по химическому строению и положению зоны сенсibilизации; большинство красителей было хорошими сенсibilизаторами для краснооранжевой зоны спектра:

- 1) краситель I — замещенный 3,1'-диэтил-6,7-бензотиа-4'-хиноцианин;
- 2) краситель II — 3,3'-диэтил-9-метилтиакарбоцианин;
- 3) краситель III — замещенный 9-этилтиакарбоцианин;
- 4) краситель IV — 3,3'-диметил-4,5,4',5'-дibenзо-9-этилтиакарбоцианин;
- 5) краситель V — бис-диалкиламиноиндокарбоцианин.

Для сенсibilизации купанием применялись, как правило, низкочувствительные несенсibilизированные диапозитивные пластинки фабрики № 2 ГУКШ (светочувствительность 1,5 единицы ГОСТ при коэффициенте контрастности около 3,0). Сенсibilизации перед поливом подвергалась, как правило, аммиачная бромоводистая эмульсия с 1,8 мол. % AgJ, обладающая средней светочувствительностью (10 единиц ГОСТ при коэффициенте контрастности около 1,0); эмульсия данного рецепта имеет распространение при испытаниях сенсibilизаторов. Для некоторых опытов применялись, кроме того, хлористая и хлорбромистая (AgCl : AgBr = 1 : 2 M) эмульсии низкой светочувствительности (светочувствительность 0,1 единицы ГОСТ при коэффициенте контрастности около 2,5). Указанные эмульсии поливались на пластинки в количестве 6 мл на 1 кв. дм.

Сенсibilизированные пластинки экспонировались в спектросенситометре ГОИ [3], проявлялись в проявителе К. В. Чибисова при температуре  $+20^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$  в течение 2 мин. с применением резиновой кисти (в случае бромоводистой эмульсии — 5 мин.). Оптические плотности измерялись с помощью визуального клиновидного денситометра ИФТ-11 с полем размером  $3 \times 0,5$  мм. Энергетическая спектральная чувствительность  $S_{\lambda}$  определялась по критерию светочувствительности  $D = 1 + D_0$  и имела размерность [см<sup>2</sup>/эрг]. Кривые спектрального распределения чувствительности строились в полулогарифмическом масштабе  $\lg S_{\lambda}, \lambda$ , удобном для сравнения кривых по форме.

## 2. Спектральное распределение сенсibilизирующего действия при разной продолжительности сенсibilизации купанием

Были поставлены опыты по сенсibilизации диапозитивных пластинок купанием, различной продолжительности в растворах красителей II—V.

Как видно из рис. 1 и 2, содержащих данные о красителях III и V, с увеличением времени купания наблюдается, с одной стороны, систематическое падение собственной светочувствительности галогенного серебра (при  $\lambda < 500$  мμ) и, с другой стороны, возрастание до некоторого предела (так называемого «оптимума») добавочной светочувствительности, вызванной сенсibilизацией. При очень продолжительном купании добавочная светочувствительность начинает, однако, уменьшаться, но причиной этого является не понижение самого сенсibilизирующего действия, а очень большая степень упоминавшейся выше десенсibilизации. Действительно, как следует из рис. 3, который составлен по данным рис. 1 и 2 и на котором приведены для тех же двух красителей кривые изменения высот



максимумов собственной ( $\lambda=450$  м $\mu$ ) и добавочной ( $\lambda_{\text{max}}$ ) светочувствительности в зависимости от времени купания, спадающая при больших временах

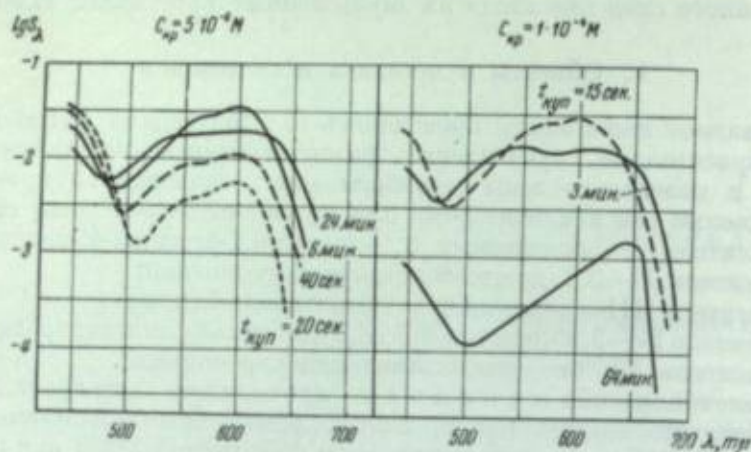


Рис. 1. Зависимость спектрального распределения светочувствительности слоев, сенсibilизированных купанием в растворах красителя III разных концентраций, от продолжительности купания. Состав растворителя  $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4 : 1$ .

купания ветвь кривой изменения добавочной светочувствительности идет параллельно кривой изменения собственной светочувствительности. При этом разность ординат этих логарифмических кривых, характеризующая сам эффект сенсibilизации (так называемая степень сенсibilизации) [4], остается практически постоянной.

Аналогичные результаты были получены для красителей II и IV; за недостатком места мы их не приводим.

Весьма интересно, что с изменением времени купания изменяется не только абсолютная величина добавочной светочувствительности, но и ее спектральное распределение. Таким образом, мы видим, что процесс сенсibilизации купанием происходит весьма длительно (максимальное применявшееся нами время купания составляло 48 час.), сопровождаясь постепенным изменением структуры адсорбционного слоя. То, что эти

изменения происходят в процессе адсорбции, а не после установления адсорбционного равновесия между раствором и поверхностью, доказывается опытом, результаты которого приводятся на рис. 4. Здесь сравниваются кривые спектральной чувствительности трех слоев, сенсibilизированных водным раствором красителя III: 1) слоя, который купали 3 мин. и после этого высушили (A); 2) слоя, аналогично сенсibilизированного,

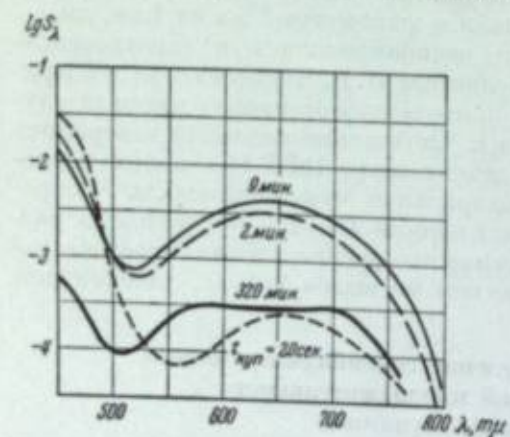


Рис. 2. Зависимость спектрального распределения светочувствительности слоев, сенсibilизированных купанием в растворе красителя V, от продолжительности купания.  $C_{\text{кр}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$  Состав растворителя  $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4 : 1$ .

но после этого 14 час. выдержанного в эксикаторе в парах воды, т. е. в набухшем состоянии (B); 3) слоя, сенсibilизированного в течение 14 час., с последующим высушиванием (B). Оказалось, что эффект сенсibilизации в первых двух случаях одинаков, а в третьем случае резко отличен.

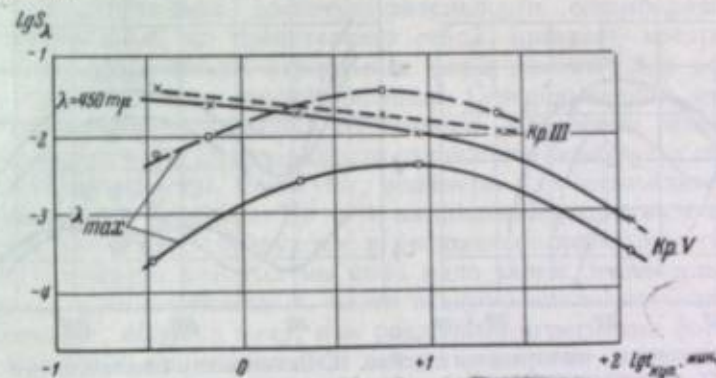


Рис. 3. Зависимость спектральной чувствительности в максимуме собственной ( $\lambda = 450$  м $\mu$ ) и добавочной ( $\lambda_{\text{max}}$ ) светочувствительности от времени купания в растворах красителей III и V.

Известно, с другой стороны, что добавочная светочувствительность, возникающая при купании в растворе красителя в течение определенного времени, зависит от концентрации красителя в сенсibilизирующей ванне как по абсолютной величине, так и по спектральному распределению [5]. Из рис. 5 и 6 видно, как изменяется добавочная светочувствительность с изменением концентрации тех же красителей, что и в опытах рис. 1 и 2, в сенсibilизирующей ванне. Попарное сравнение рис. 1 с рис. 5 (краситель III) и рис. 2 с рис. 6 (краситель V) показывает, что изменение кривой спектральной чувствительности с изменением концентрации при постоянном времени купания подчиняется тем же закономерностям, что и изменение аналогичной кривой с изменением времени купания при постоянной концентрации красителя в ванне. Для наглядности мы привели на рис. 5 и 6 из числа имеющихся у нас семейств многочисленных кривых кривые для таких именно концентраций, когда имеется сходство по форме с кривыми рис. 1 и 2.

Подобная же картина имеет место при изменении состава растворителя в сенсibilизирующей ванне. Как известно, различие в полярности растворителей сильно влияет на физико-химическое состояние растворенного вещества. В случае красителей это проявляется, в частности, в различии спектров поглощения растворов. Однако, как видно из рис. 7 и 8, и в случае красителя III (рис. 7), когда спектральное распределение свето-

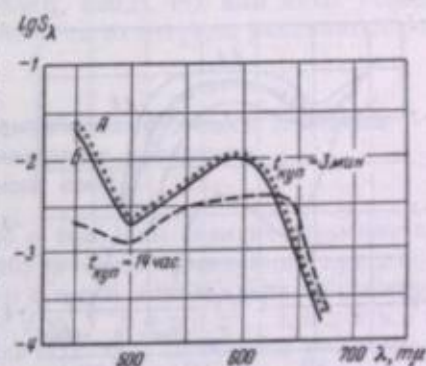


Рис. 4. Сопоставление кривых спектральной чувствительности слоев при разной длительности купания (3 мин. или 14 час.) и разной длительности выдерживания в набухшем состоянии (A и B). Краситель III.  $C_{\text{кр}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .



чувствительности при определенном времени купания довольно существенно различается для ванн разного состава, и в случае красителя V

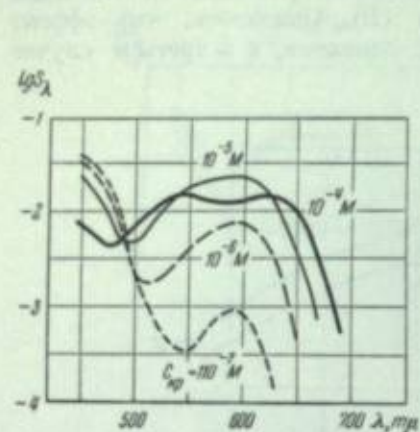


Рис. 5. Зависимость спектрального распределения светочувствительности слоев, sensibilizированных красителем III в течение 3 мин., от концентрации красителя в растворе.

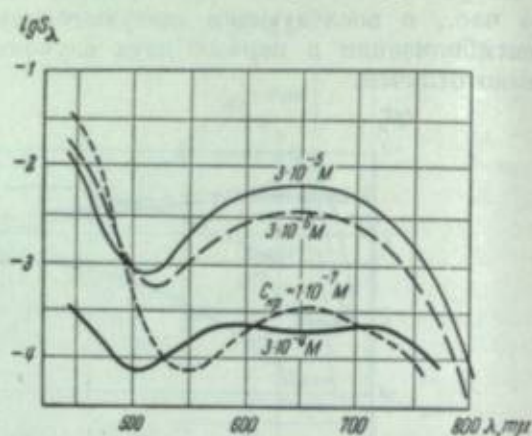


Рис. 6. Зависимость спектрального распределения светочувствительности слоев, sensibilizированных красителем V в течение 3 мин., от концентрации красителя в растворе.

(рис. 8), когда распределение светочувствительности остается при этом неизменным, различие в добавочной светочувствительности при сильном изменении состава спиртоводной смеси может быть полностью уstra-

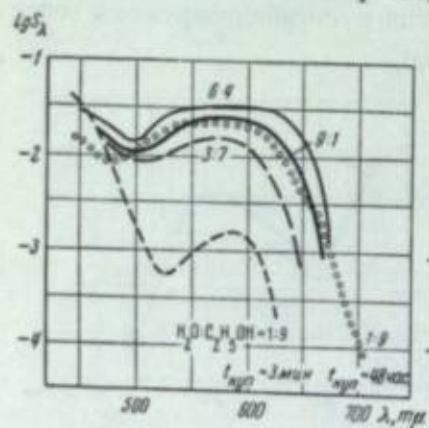


Рис. 7. Зависимость спектрального распределения светочувствительности слоев, sensibilizированных красителем III, от состава растворителя в sensibilizационной ванне.  $t_{куп} = 3$  мин. (и 48 час.).  $C_{кр} = 5 \cdot 10^{-5}$  М.

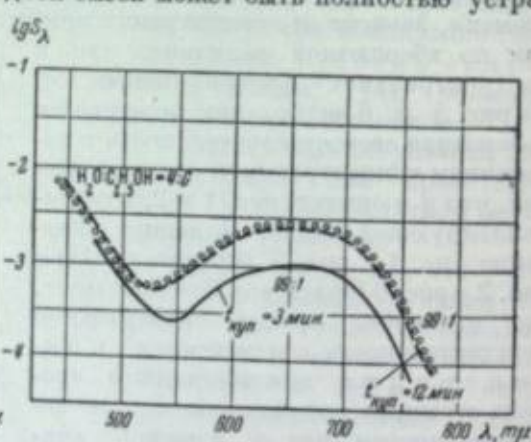


Рис. 8. Зависимость спектрального распределения светочувствительности слоев, sensibilizированных красителем V, от состава растворителя в sensibilizационной ванне.  $t_{куп} = 3$  мин. (и 12 мин.).  $C_{кр} = 5 \cdot 10^{-6}$  М.

нено соответствующим изменением времени купания. Такие же результаты были получены в опытах с красителями II и IV.

Последняя группа опытов такого рода заключалась в sensibilizации ряда одинаковых пластинок постепенно истощающимся раствором sensibilizатора. Каждая следующая пластинка, при сохранявшемся неизменным времени купания, sensibilizировалась все слабее и слабее. Однако, если в необходимой мере увеличить время купания, то и истощенный

раствор может дать и по абсолютной величине добавочной светочувствительности и по ее спектральному распределению тот же эффект, что и с в е ж и й раствор при значительно меньшем времени купания.

Все проведенные опыты свидетельствуют об одном. Строение адсорбционного слоя sensibilizатора, характеризующееся спектральным распределением добавочной светочувствительности sensibilizированного эмульсионного слоя, не представляет собой простого воспроизведения («отпечатка») соотношения агрегатных форм красителя в растворе, из которого производилась sensibilizация. Sensibilizация есть адсорбционный процесс, протекающий во времени. Адсорбция заключается не в простом закреплении на поверхности галогенного серебра тех структурных элементов (будь то ионы, молекулы, полимеры или коллоидные частицы), которые имелись в растворе. По мере накопления вещества в адсорбционном слое в последнем образуются в разных соотношениях структурные элементы, о природе которых мы пока мало знаем, но которые отчетливо проявляются в виде отдельных, часто взаимно накладывающихся, полос sensibilizации, подобно тому, как различные агрегатные формы растворенного красителя проявляют себя в виде отдельных, частично накладывающихся, полос поглощения раствора. В некоторых случаях при этом возникают структурные элементы, которым не отвечает наличие в растворе в заметных количествах соответствующей формы (см., например, рис. 4); эти элементы возникли лишь в результате адсорбции. Адсорбционный слой красителя не следует рассматривать как однородную двумерную систему, своеобразный двумерный кристалл: он сформирован из различных по оптическим и фотохимическим свойствам единиц, совокупность которых и определяет добавочную светочувствительность эмульсионного кристалла. Для разных красителей, ввиду тех или иных особенностей их строения, адсорбционные слои в свою очередь различаются по своему строению.

### 3. Спектральное распределение sensibilizующего действия при разных способах введения красителя в эмульсионный слой

Особый интерес представляет вопрос о том, как зависит строение адсорбционного слоя от способа sensibilizации: введения красителя в готовый слой путем купания или введения красителя в расплавленную эмульсию перед поливом. Действительно, в первом случае красителю до адсорбции приходится диффундировать сквозь набухший желатиновый слой, во втором же случае краситель адсорбируется непосредственно из раствора, т. е. в некоторых отношениях в гораздо более благоприятных условиях. При таких условиях можно ожидать различия в характере sensibilizации.

С целью выяснения указанного обстоятельства были поставлены специальные опыты, при проведении которых на пластинки поливалась одна и та же эмульсия (см. раздел 1) в одних случаях с красителем, заранее введенным в разные концентрации за 30 мин. до полива, в других случаях без красителя. Несensibilizированные пластинки второй группы после высушивания подвергались sensibilizации купанием в течение 3 мин. в растворах того же красителя при концентрациях, равных тем, которые имели место в эмульсии перед поливом в опытах первой группы. Опыты проводились с красителями II, III и IV. Результаты опытов для красителя II приведены на рис. 9 и для красителя III на рис. 10. Результаты для красителя IV не отличаются от таковых для красителя III.



Оказывается, что, несмотря на существенную разницу в условиях проникновения красителя к поверхности эмульсионных микрокристаллов, результат сенсibilизации при одинаковых концентрациях красителя

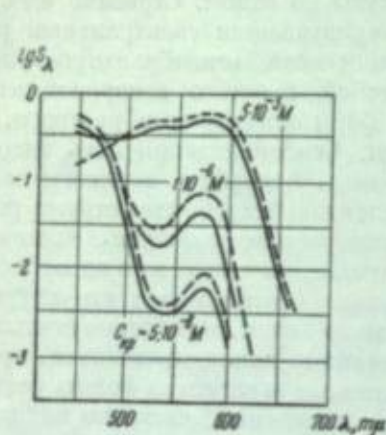


Рис. 9. Сопоставление спектрального распределения светочувствительности при сенсibilизации красителем II перед поливом эмульсии (---) или путем купания готового слоя (—).

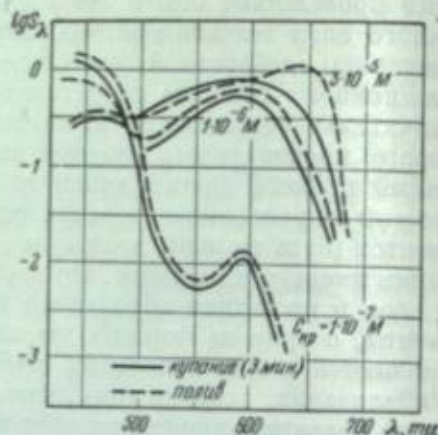


Рис. 10. Сопоставление спектрального распределения светочувствительности на сенсibilизации красителем III перед поливом эмульсии или путем купания готового слоя.

в ванне и соответственно в эмульсии при поливе, за немногими исключениями, совершенно одинаков. Различия обнаруживаются лишь при превышающих оптимальную концентрациях красителей III и IV. В этом случае, как видно, например, из рис. 10, при высоких концентрациях красителя введение красителя в эмульсию при поливе вызывает появление дополнительной (длинноволновой) полосы сенсibilизации, часто называемой в литературе несколько странным термином «сенсibilизация второго рода» [6].

Следовательно, диффузия красителя сквозь желатиновый слой не вносит никаких особенностей в сенсibilизационный процесс, несмотря на существование явления своеобразного фракционирования растворов красителей при диффузии в желатиновом геле [7].

#### 4. Спектральное распределение сенсibilизирующего действия красителя для эмульсий с различным составом твердой фазы

В свое время было установлено [8], что сенсibilизирующее действие, производимое красителем на эмульсиях с различным составом твердой фазы, уменьшается по мере увеличения среднего молекулярного веса последней ( $\text{AgCl} \rightarrow \text{AgCl/AgBr} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{AgBr/AgJ} \rightarrow \text{AgJ}$ ). Эти опыты имели два существенных недостатка. Во-первых, эффект сенсibilизации оценивался по разности ординат полулогарифмической кривой спектральной чувствительности при  $\lambda = 450$  нм и при  $\lambda_{\text{max}}$ . Такая оценка правильна лишь при сенсibilизации сходных по составу бромодидных эмульсий, которые имеют максимум собственной светочувствительности именно при  $\lambda = 450$  нм. Между тем у разных по составу эмульсий, кроме чисто иодистых, область собственной светочувствительности перемещается в сторону

коротких длин волн с уменьшением среднего молекулярного веса твердой фазы [9]. Поэтому оценку сенсibilизирующего действия правильное производить по разности ординат кривой спектральной чувствительности в максимумах собственной и соответственно добавочной светочувствительности.

Вторым недостатком указанных опытов являлось то, что при их проведении не было обращено внимания на характер спектрального распределения чувствительности и на его зависимость от концентрации вводимого красителя.

Все это побудило нас вновь вернуться к данному вопросу. Были изготовлены упомянутые в разделе 1 хлористая, хлоробромистая и бромодидная эмульсии, которые были подвергнуты оптимальной сенсibilизации красителями I, II, III и IV, вводимыми перед поливом; в некоторых опытах сенсibilизации подвергались, кроме того, готовые диапозитивные пластинки. Оптимальная концентрация красителя была несколько различной; по мере перехода от хлоросеребряной к бромодидной эмульсии она возрастала в  $2^{1/2}$ —3 раза.

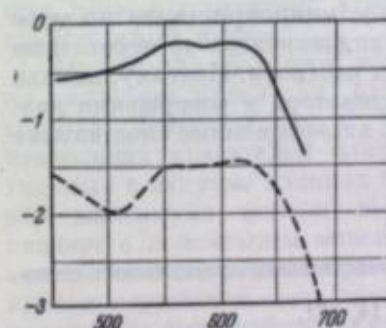


Рис. 12. Кривые спектральной чувствительности эмульсий с различным составом твердой фазы, сенсibilизированных купанием в растворах красителя III.  $C_{\text{крас}} = 4 \cdot 10^{-5}$  М. Состав растворителя  $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 6 : 4$ . — лаборат. бромодидная эмульсия; --- диапозитивная пластинка.

тимальной сенсibilизации во

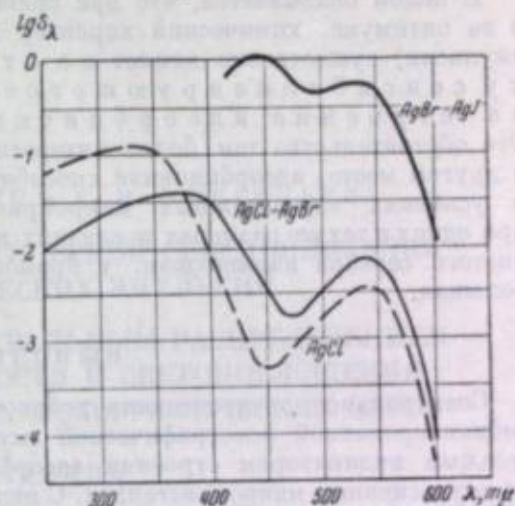


Рис. 11. Кривые спектральной чувствительности эмульсий с различным составом твердой фазы, оптимально сенсibilизированных перед поливом красителем I.

Оптимальная концентрация красителя была несколько различной; по мере перехода от хлоросеребряной к бромодидной эмульсии она возрастала в  $2^{1/2}$ —3 раза.

Некоторые из полученных результатов приведены на рис. 11 и 12. Из рис. 11, относящегося к красителю I, вводимому в эмульсию при поливе, видно, что сенсibilизирующее действие (степень сенсibilизации), оцениваемое по разности значений  $\lg S_\lambda$  в максимумах собственной и добавочной светочувствительности, при оптимальной концентрации красителя повышается с ростом среднего молекулярного веса твердой фазы, а не падает, как мы считали раньше [8], еще не располагая методом определения спектральной чувствительности в фиолетовой и ультрафиолетовой частях спектра<sup>1</sup>. Спектральное же распределение добавочной светочувствительности, несмотря на огромное различие состава эмульсий и абсолютной величины их светочувствительности, оказывается при оптимальной сенсibilизации во всех случаях одинаковым.

<sup>1</sup> В наших теперешних опытах собственная светочувствительность ниже  $\lambda = 450$  нм определялась по методу ультрафиолетовой спектральной сенсibilометрии [10] при тех же условиях проявления и выражения результатов, какие были описаны в разделе 1.



Такой же результат получился и в остальных случаях, в том числе для приведенного на рис. 12 красителя III, вводимого в слой по методу купания.

В целом оказывается, что при сравнимых условиях сенсibilизации, в ее оптимуме, химический характер адсорбента (состав твердой фазы эмульсии) существенно влияет на относительную величину сенсibilизирующего действия, но не влияет на строение адсорбционного слоя сенсibilизатора. Это обстоятельство тем более интересно, что, как будет нами показано в другом месте, адсорбционная способность разных галогенидов серебра в условиях эмульсионных микрокристаллов существенно различна: при одних и тех же размерах последних адсорбционная способность у хлористого серебра наименьшая, у бромодосеребряных эмульсий — наибольшая.

### ВЫВОДЫ

Спектральное распределение добавочной светочувствительности сенсibilизированной фотографической эмульсии является весьма чувствительным индикатором строения адсорбционного слоя сенсibilизатора на эмульсионных микрокристаллах. С целью изучения этого строения был подвергнут спектросенситометрическому исследованию процесс сенсibilизации фотографических эмульсий несколькими красителями по методу купания и путем введения красителя в эмульсию перед поливом, при различных временах купания в ваннах разного состава и при разных концентрациях вводимого красителя, наконец, при различном составе твердой фазы эмульсии. Оказалось, что строение адсорбционного слоя красителя, состоящего из различных структурных элементов, определяется далеко не только относительным содержанием этих элементов в исходном растворе сенсibilизатора. Адсорбционное поле микрокристалла по мере протекания адсорбции во все большей мере видоизменяет те агрегатные формы красителя, которые адсорбировались из раствора. Поэтому, исходя из совершенно различных растворов сенсibilизатора и совершенно разных условий сенсibilизации, можно получить адсорбционные слои вполне одинакового строения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. Изд. АН СССР, 1947.
2. Ю. Н. Гороховский. Труды ГОИ, 1941, 14, 321.
3. ГОСТ 2818—45. Метод спектросенситометрического испытания.
4. Ю. Н. Гороховский, А. А. Крюков, В. И. Федотова. ЖФХ, 1940, 14, 180.
5. Ю. Н. Гороховский. ДАН СССР, 1943, 39, 300.
6. G. Schwarz. Science Ind. photogr., 1939, 10, 233.
7. С. М. Соловьев. ЖОХ, 1946, 16, 743.
8. Ю. Н. Гороховский, А. Я. Смирнов, В. И. Федотова. ЖФХ, 1940, 14, 188.
9. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. ЖФХ, 1944, 18, 152.
10. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. ДАН СССР, 1940, 28, 703.

Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ и Е. И. ОЖЕРЕЛЬЕВА

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСIBILИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

### V. СВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ СЕНСIBILИЗИРОВАННЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

#### ВВЕДЕНИЕ

Со времени открытия явления оптической сенсibilизации фотографических слоев известно, что положение полосы сенсibilизации в спектре не совпадает с положением полосы поглощения раствора сенсibilизирующего красителя. Полоса сенсibilизации всегда смещена в большей или меньшей степени в длинноволновую сторону по сравнению с полосой поглощения раствора сенсibilизатора; обычно это смещение составляет от 20 до 50 м $\mu$ . Природа указанного смещения, наблюдающегося для каждой из составляющих сложную полосу элементарных полос сенсibilизации, даваемых разными агрегатными формами красителя, представляет значительный интерес.

Естественно объяснить это явление воздействием адсорбционного поля на молекулы красителя, адсорбирующиеся на поверхности галогидного серебра. Действительно, С. В. Натансон [1], изучая спектр поглощения нескольких красителей фталенинового ряда, адсорбированных на возгнанных в вакууме пленках бромистого серебра, обнаружила, что положение максимума полосы поглощения адсорбированного красителя совпадает с положением максимума добавочной светочувствительности при сенсibilизации данным красителем. Лирмакерс [2], исследуя спектральные кривые отражения света двумя технически изготовляемыми сенсibilизированными фотографическими слоями, установил довольно хорошее соответствие определенных отсюда спектральных кривых поглощения света и кривых спектральной чувствительности.

Мы продолжили изучение этого вопроса путем сопоставления результатов параллельно проведенных спектрофотометрического и спектросенситометрического исследований фотографических слоев, различно сенсibilизированных рядом красителей. Как будет видно из дальнейшего изложения, такое исследование позволило выяснить роль некоторых оптических факторов в формировании добавочной светочувствительности.

#### 1. Объекты и методика исследования

Опыты проводились на следующих четырех цианиновых красителях, часть которых была объектом исследования в нашей предыдущей работе [3]:



- 1) краситель II — 3,3'-диэтил-9-метилтианкарбониланин;
- 2) краситель V — бис-диаминотианкарбониланин;
- 3) краситель VI — 3,3'-диэтил-4,5,4',3'-дибензотианкарбониланин;
- 4) краситель VII — 3,3'-диэтил-4,5,4',3'-дибензотианкарбониланин.

На рис. 1 приведены спектральные кривые поглощения растворов красителей II, V и VII, аналогичных по составу сенсibilизационным ваннам, применявшимся в данной работе.

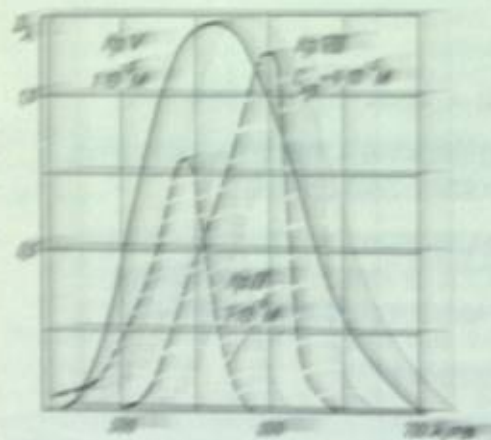


Рис. 1. Спектральные кривые поглощения светом растворов красителей II, V и VII.

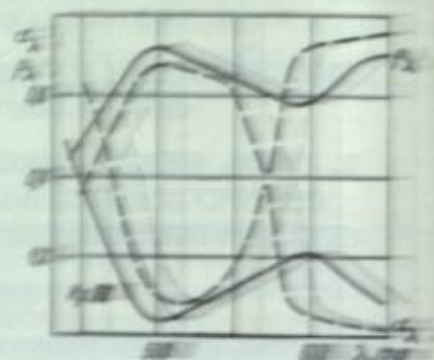


Рис. 2. Иллюстрация зеркального соответствия кривых  $\alpha_\lambda$  и  $\rho_\lambda$  в одном и том же эмульсионном слое.

Во всех опытах сенсibilизации подвергались несенсибилизированные диазотетрациновые пластины фабрики № 2 ГУВНП (светочувствительность 1,5 единицы ГОСТ при коэффициенте контрастности около 3,0). Купание пластинок проводилось в спиртовых ваннах постоянного состава в течение различных времен, диапазоном которых составляли 250—1000. Напомним, что, как было показано в нашей предыдущей статье [3], с увеличением времени купания характер спектрального распределения эффекта сенсibilизации практически движется так же, как и при увеличении концентрации красителя в ванне или при увеличении количества красителя, внесенного в эмульсию перед купанием.

Спектрофотометрические исследования сенсibilизированных пластинок выполнялись в измерениях спектральных кривых коэффициента отражения на прецизионном фотоэлектрическом спектрофотометре по сравнению с пластиной-основой магния. В качестве меры относительного поглощения света —  $\tau$  — использовался коэффициент поглощения  $k$  — на приращении толщины  $l$  —  $\tau = kl$ . Для получения, не будучи строгим, аналога, однако, достаточно близкого к истинному, мы считаем, что кривые коэффициента отражения  $R_\lambda$  представляют собой довольно точно зеркальное изображение кривых коэффициента поглощения ( $\alpha_\lambda$ ). Эти последние кривые получались путем параллельного измерения, с одной стороны, коэффициентом отражения  $R_\lambda$  иллюминированным способом, а с другой — коэффициентом

пропускания  $\tau_\lambda$  методом фотографической фотометрии в его варианте, приспособленном для измерения интегральных коэффициентов пропускания мутных сред; очевидно, что  $\alpha_\lambda = 1 - \tau_\lambda - \rho_\lambda$ . В условиях нормального, сильно поглощающего свет, эмульсионного слоя значения коэффициента пропускания  $\tau_\lambda$  очень малы, а поэтому изменение последнего с длиной волны и при различных условиях сенсibilизации мало отражается на величине  $\alpha_\lambda$ . Поэтому можно принять, что  $\alpha_\lambda = \text{const} - \rho_\lambda$ , где постоянная близка к единице, т. е. что действительно имеет место зеркальное соответствие. Иллюстрацией последнего могут служить две пары кривых для двух красителей, приведенные на рис. 2.

Спектросенситометрическое исследование проводилось так же, как и в предыдущей работе [3]. Пластины экспонировались в спектросенситометре ГОИ [4], проявлялись в проявителе Чибисова при температуре  $+20^\circ \pm 0,5^\circ$ , с применением резиновой кисти, в течение 2 мин. Спектросенситограммы измерялись с помощью визуального клинового денситометра ИФТ-11. Критерием энергетической спектральной чувствительности  $S_\lambda$ , выражавшейся в  $[\text{см}^2/\text{эрг}]$ , являлась оптическая плотность почернения  $D = 1 + D_0$ , где  $D_0$  — оптическая плотность вуали.

## 2. Результаты опытов

На рис. 3, 4 и 5 приведены по два семейства спектральных кривых для слоев, сенсibilизированных красителями V, VI и VII при различных продолжительностях купания; слева приведены кривые поглощения, ординатами которых являлись, как указывалось выше, значения  $1 - \rho_\lambda$ , а справа — кривые спектральной чувствительности тех же слоев.

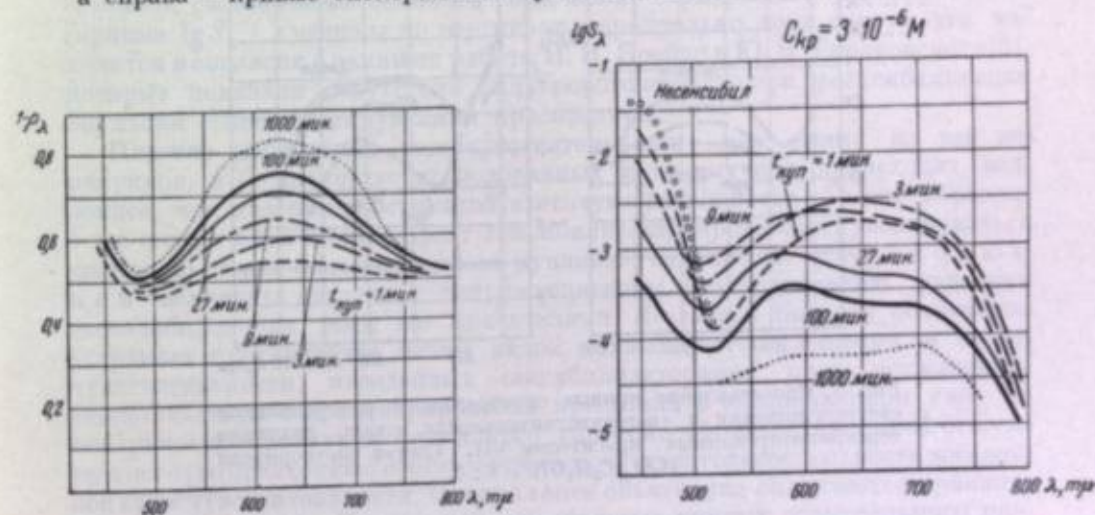


Рис. 3. Совокупление кривых спектрального распределения светового поглощения и светочувствительности слоев, различно сенсibilизированных красителем V. Состав растворителя  $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 93 : 7$ .

Попарное сопоставление кривых обоих семейств для каждого из красителей показывает, что положение по шкале длин волн полосы сенсibilизации и соответственно полосы поглощения адсорбированного красителя в большинстве случаев почти одинаково. Таким образом, сдвиг полосы сенсibilизации по сравнению с полосой поглощения растворенного красителя



(ср. рис. 1 с рис. 3 и 5) действительно связан с изменением оптических свойств красителя при его адсорбции на галлоидном серебре из раствора.

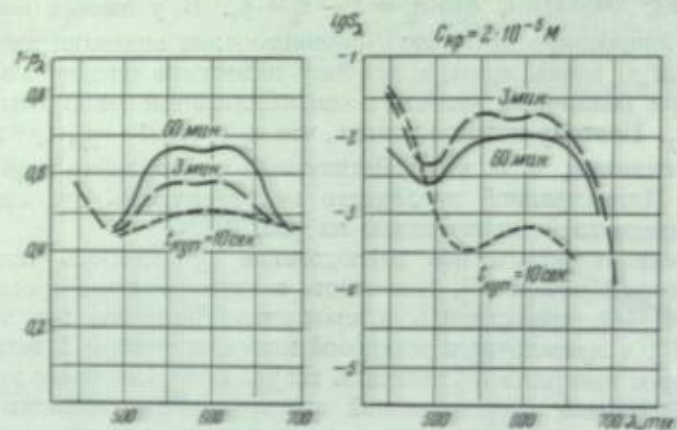


Рис. 4. Сопоставление кривых спектрального распределения светопоглощения и светочувствительности слоев, различно сенсibilизированных красителем VI. Состав растворителя  $H_2O : C_2H_5OH = 6 : 4$ .

Хотя в целом для каждого данного красителя положение в спектре полосы сенсibilизации и полосы поглощения в адсорбированном состоянии одинаково, однако сам вид кривых спектрального распределения того и

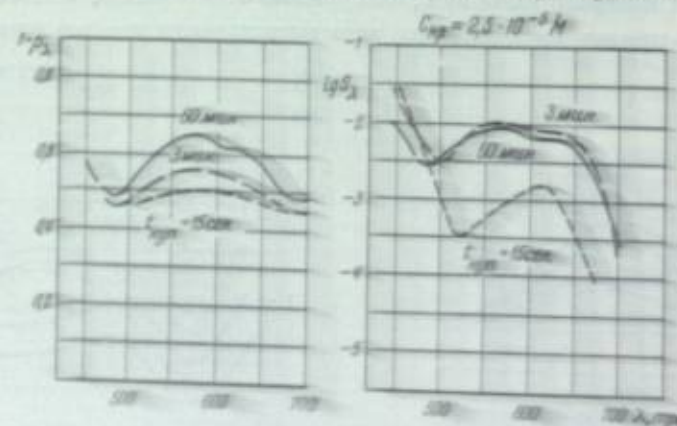


Рис. 5. Сопоставление кривых спектрального распределения светопоглощения и светочувствительности слоев, различно сенсibilизированных красителем VII. Состав растворителя  $H_2O : C_2H_5OH = 6 : 4$ .

другого явления в большинстве случаев существенно различен. Это не имело бы места, если бы полоса поглощения красителя была простой, т. е. отвечала бы одному виду поглощающих центров. Нет оснований думать, что форма кривой светочувствительности, вызванной определенным сенсibilизирующим агентом, может сколько-нибудь существенно (если не игнорировать описанные ниже чисто оптические явления, присущие всему эмульсионному слою в целом) отличаться от кривой светочувствительности этого агента в адсорбированном состоянии. Однако на практике обычно имеют дело с несколькими сосущество-

щими физико-химическими состояниями адсорбированного красителя [3], обладающими разными спектрами поглощения и в сумме дающими сложную (широкую) полосу поглощения и, следовательно, сенсibilизации. Квантовый выход сенсibilизации в пределах каждой такой элементарной полосы поглощения, вероятно, одинаков; для разных же полос он, несомненно, различен, как было в свое время экспериментально показано одним из нас в работе по концентрационному эффекту оптической сенсibilизации [5]. Поэтому форма сложной кривой поглощения и форма кривой сенсibilизации не только могут, но и должны быть различными. Строгое соответствие, наблюдаемое в двух случаях Лирмэкерсом [2], не является правилом; скорее это исключение.

При сопоставлении кривых рис. 3—5 по ординатам обнаруживаются, кроме того, некоторые новые обстоятельства, оставшиеся до сих пор незамеченными.

С одной стороны, для всех красителей<sup>1</sup> светопоглощение в зоне сенсibilизации вплоть до самых больших времен купания непрерывно растет. В то же время поглощение света в зоне собственной светочувствительности галлоидного серебра остается неизменным.

Другая картина имеет место в отношении спектрального распределения светочувствительности. По мере увеличения времени купания добавочная светочувствительность растет лишь до некоторого предела, после чего она начинает падать. В то же время собственная светочувствительность с увеличением времени сенсibilизации систематически падает. Эта десенсibilизация и является причиной того, что добавочная светочувствительность, достигнув по абсолютной величине некоторого предела, начинает уменьшаться. Как видно из рисунков, десенсibilизация в области собственной светочувствительности совершенно спектрально неизбирательна (кривые  $lg S_{\lambda}$ ,  $\lambda$  смещены по вертикали параллельно друг другу); это находится в согласии с данными работы И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховского [6], которые показали отсутствие фильтрового эффекта при десенсibilизации эмульсий сенсibilизирующими красителями.

Падение добавочной светочувствительности, как видно из тех же рисунков, в большинстве исследованных нами случаев происходит медленнее, чем падение собственной светочувствительности. Таким образом, относительный эффект сенсibilизации продолжает увеличиваться вплоть до самых больших времен купания<sup>2</sup>; падение же его абсолютной величины связано с сопровождающим сенсibilизацию явлением десенсibilизации теми же красителями. Казалось бы, это объяснение устраняет противоречие между видом кривых светопоглощения и светочувствительности, наведенных сенсibilизаторами: рост поглощения, свидетельствуя о концентрировании красителя в адсорбционном слое на поверхности кристалла галлоидного серебра, является причиной относительного (по сравнению с собственной светочувствительностью) роста добавочной светочувствительности. Однако такое объяснение оказывается правильным лишь отчасти. Детальное сопоставление кривых спектрального распределения того и другого явления обнаруживает, что вопрос по существу сложнее, чем это кажется на первый взгляд. Оказывается, как мы увидим ниже, что на адсорбционные и фотохимические явления, протекающие в каждом отдельном эмульсионном кристалле

<sup>1</sup> Исключая краситель II, данные о котором мы не приводим.

<sup>2</sup> Разность значений ординат  $lg S_{\lambda}$  при  $\lambda = 450$  нм и в максимуме сенсibilизации (величина, обратная степени сенсibilизации) систематически уменьшается.



сравнительно независимо, а складываются в светочувствительности, следовательно, свойственно модулю и инверсии спектров фотоэмульсий.

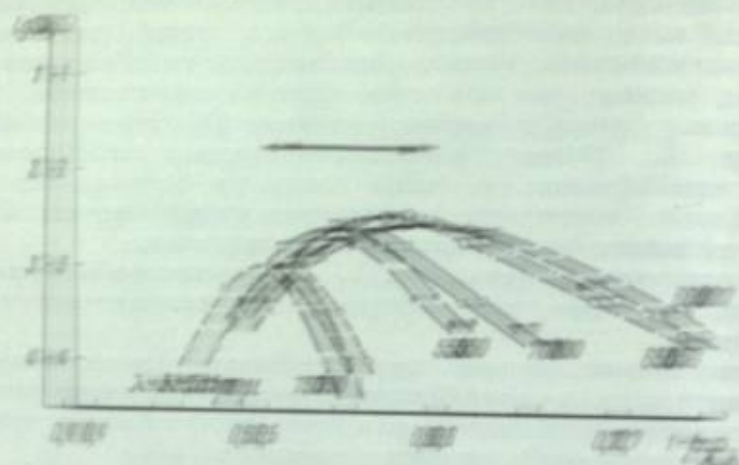


Рис. 6. Связь между спектральной чувствительностью и светопоглощением при одинаковых длинах волн для слоев, сенсibilизированных красителем V (см. рис. 3).

Рис. 7. Характер зависимости связи между светочувствительностью и светопоглощением для слоев, сенсibilизированных красителем VI (см. рис. 4).

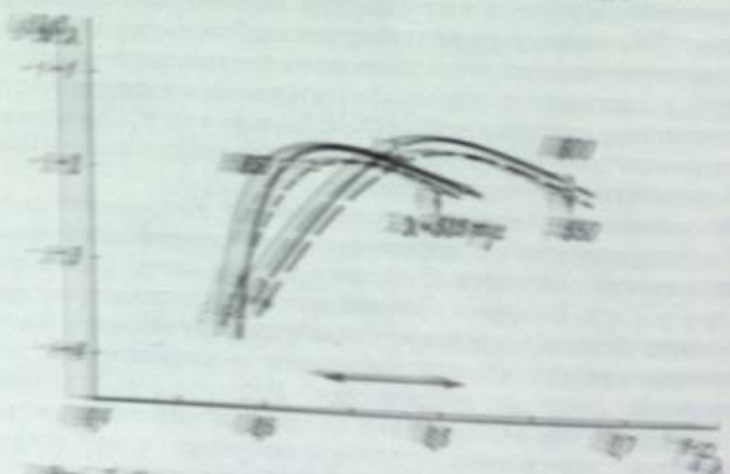


Рис. 7. Связь между спектральной чувствительностью и светопоглощением при одинаковых длинах волн для слоев, сенсibilизированных красителем VI (см. рис. 4).

представлены в результате дублирования данных рис. 3, 4 и 5 кривые  $\Delta \lg S_\lambda$  (рис. 9). Соответственно на рис. 9, 10 и 11 приведены кривые  $\Delta \lg S_\lambda$  ( $= \lg S_\lambda - \lg S_{450}$ )  $\Delta(1 - \rho_\lambda)$ . Если бы светочувствительность однозначно определялась светопоглощением и между величинами, характеризующими эти свойства, существовала линейная связь, то на рис. 6—8 получалось бы по одной прямой линии с монотонно убывающим наклоном, а на рис. 9—11 — прямые линии. На самом деле это не так: кривые светочув-

\* Кривые рис. 7 и 8 построены по недостаточному числу точек, что не позволяет однозначно определить для всех случаев зависимость.

ствительности и светопоглощения лишь в ограниченных пределах подобны друг другу. Как видно из рис. 6—8, кривые  $\lg S_\lambda$ ,  $1 - \rho_\lambda$ , объединяющие

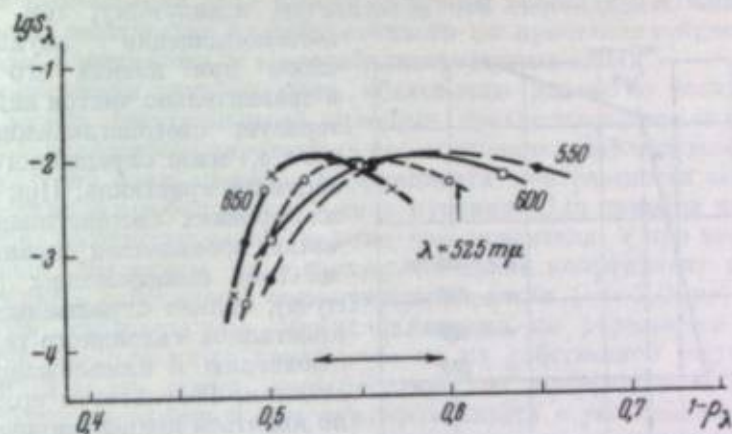


Рис. 8. Связь между спектральной чувствительностью и светопоглощением при одинаковых длинах волн для слоев, сенсibilизированных красителем VII (см. рис. 5).

точки, которые отвечают различным сенсibilизированным пластинкам, для разных длин волн не совпадают между собой и имеют максимум.

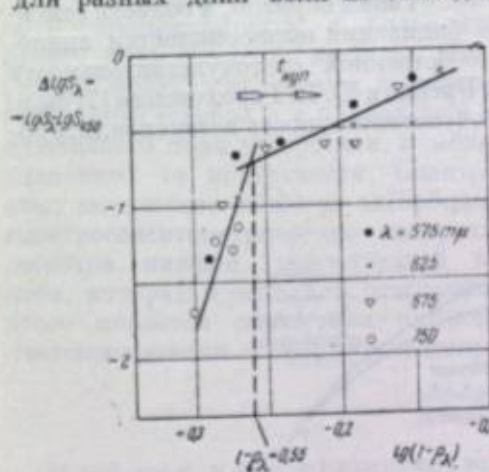


Рис. 9. Связь между спектральной чувствительностью и светопоглощением при одинаковых длинах волн для слоев, сенсibilизированных красителем V (см. рис. 3).

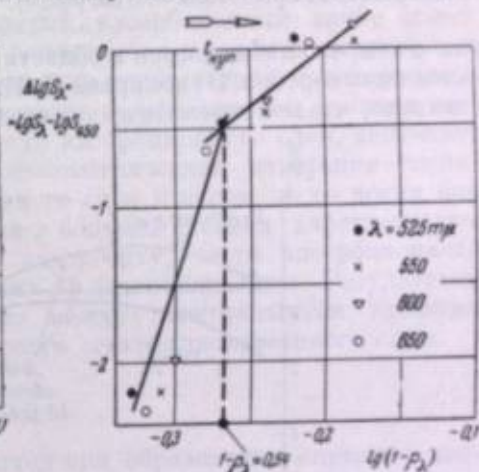


Рис. 10. Связь между спектральной чувствительностью и светопоглощением при одинаковых длинах волн для слоев, сенсibilизированных красителем VI (см. рис. 4).

Этот максимум для всех красителей, при всех длинах волн, соответствует значениям  $1 - \rho_\lambda$ , равным 0,5—0,6. Поскольку понижение кривых при большем поглощении может быть вызвано, как указывалось выше, десенсibilизацией, были построены кривые рис. 9—11, где ординаты выражают относительную (с учетом десенсibilизации) величину эффекта сенсibilизации  $\Delta \lg S_\lambda = \lg S_\lambda - \lg S_{450}$ . Полученные кривые, несмотря на довольно большой разброс точек, близки к прямым с изломом; участки после излома соответствуют большим временам купания при сенсibilизации. Излом во всех случаях лежит опять-таки при  $1 - \rho_\lambda = 0,50—0,55$ .



Итак, при некотором определенном значении светочувствительности относительная светочувствительность в области сенсibilизации в фоточувствительном слое замедляется. Это объясняется, по видимому, тем, что при

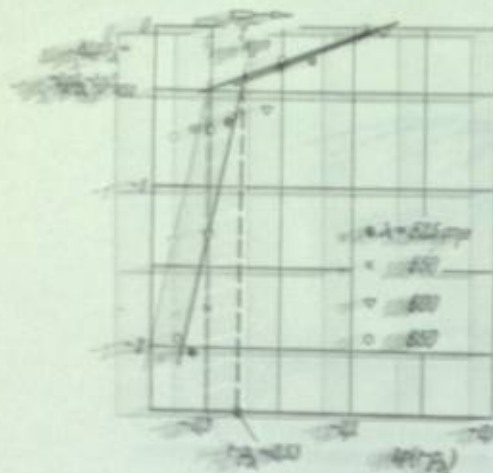


Рис. 11. Связь между спектральной чувствительностью и светопоглощением при одинаковых длинах волн для слоя, сенсibilизированного красителем VII (см. рис. 5).

Таким образом, в области сенсibilизации выражается аналогия с тем, что наблюдается в области собственной светочувствительности галогенного серебра. В свое время Н. И. Брейдо и Ю. Н. Героховским [7] было показано, что монохроматическая светочувствительность не сенсibilизиру-

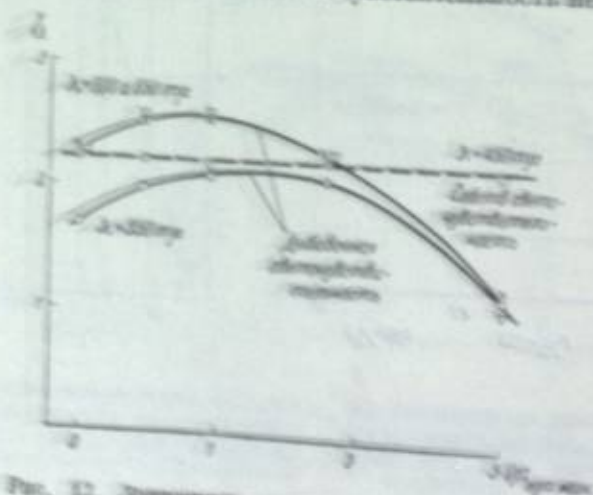


Рис. 12. Зависимость спектрального коэффициента чувствительности слоя, сенсibilизированного красителем V,  $C_{10} = 2 \cdot 10^{-4} M$  (растворитель  $H_2O$ ;  $C_2H_5OH = 85:15$ ), от длины волны купания.

емых фотографических слоев изменяется совместно с поглощением лишь при низких значениях последнего, т. е. в относительно длинноволновой области спектра. Если же положение света галогенным серебром становится очень большим (в фиолетовой и ультрафиолетовой области), то светочувствительность, достигнув максимума, начинает уменьшаться из-за возникающей выщелачиваемости эмульсионного слоя для излучений;

эффективная (используемая) толщина слоя начинает уменьшаться, и в связи с этим падает коэффициент контрастности. То же самое явление — только не в отношении зависимости от длины волны, а в отношении зависимости от количества адсорбированного на кристаллах красителя, — имеет место, по видимому, и в сенсibilизированных слоях.

Подтверждением данному выше объяснению далеко не полного соответствия между спектральными кривыми светопоглощения и светочувствительности сенсibilизированных слоев является наблюдавшийся для всех красителей факт падения коэффициента контрастности сенсibilизированного слоя при больших временах купания. Для примера на рис. 12 приводятся соответствующие данные для красителя V при нескольких длинах волн. Мы видим, что монохроматический коэффициент контрастности в области собственной светочувствительности ( $\lambda = 450 m\mu$ ) остается неизменным; следовательно, десенсibilизация не отражается на распределении эмульсионных кристаллов по их собственной светочувствительности. В то же время монохроматические коэффициенты контрастности в области добавочной светочувствительности с увеличением времени купания сначала растут, вследствие увеличения числа ставших сенсibilизированными эмульсионных кристаллов и уменьшения индивидуальных различий в их добавочной светочувствительности, а затем падают, вследствие вышеуказанного экранирующего действия и уменьшения эффективной толщины эмульсионного слоя.

При высоких концентрациях красителя, когда последний образует не мономолекулярный, а более толстый адсорбционный слой, может играть роль еще одно явление. Оно заключается в различии оптических свойств молекул красителя, непосредственно прилегающих к поверхности галогенного серебра и в наибольшей степени испытывающих влияние возмущающего поля адсорбента, и молекул адсорбционного слоя, несколько удаленных от поверхности. Спектрофотометрические измерения оценивают оптические свойства адсорбционного слоя в целом, в то время как спектросенситометрические измерения в большей степени характеризуют свойства нижней, прилегающей к адсорбенту, части адсорбционного слоя, которая в основном ответственна за сенсibilизацию. Результатом этого является опять-таки различие между спектральными кривыми светопоглощения и светочувствительности сенсibilизированного слоя.

## ВЫВОДЫ

В той мере, в какой квантовый выход при образовании скрытого изображения в области оптической сенсibilизации остается постоянным, добавочная светочувствительность (с учетом десенсibilизирующего действия сенсibilизатора), казалось бы, должна быть линейно связана со светопоглощением сенсibilизированного слоя. С целью выяснения этого вопроса было проведено спектрофотометрическое и спектросенситометрическое исследование различно сенсibilизированных несколькими красителями эмульсионных слоев. Оказалось, что при сравнительно низких уровнях сенсibilизации величина монохроматической светочувствительности в области сенсibilизации довольно строго соответствует величине светопоглощения. При высоких же уровнях сенсibilизации картина усложняется возникновением значительного экранирующего действия сильно окрашенных вышележащих эмульсионных кристаллов [на нижележащие]. В результате этого рост относительной светочувствительности в области сенсibilизации замедляется, эффективная толщина эмульсионного слоя уменьшается и коэффициент контрастности в области сенсibil-



лизации падает. Это явление весьма сходно с природой спектрального распределения собственной светочувствительности эмульсионных слоев. В обоих случаях на фотохимические явления, протекающие в каждом эмульсионном кристалле сравнительно независимо, накладываются чисто оптические явления, связанные со свойствами эмульсионного слоя в целом.

Метод энергетической спектральной сенситометрии позволил в области добавочной светочувствительности — так же, как раньше это удалось сделать для области собственной светочувствительности, — обнаружить некоторые существенные особенности процесса оптической сенсibilизации, которые обычно ускользают от внимания из-за применения слишком грубых для такого тонкого явления методов исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Натансон. *Nature*, 1937, 140, 197; *ЖФХ*, 1939, 13, 1620; 1940, 14, 989.
2. J. Leermakers. *Journ. Chem. Phys.*, 1938, 5, 889.
3. Ю. Н. Гороховский, Е. И. Ожерельева. Настоящий сборник, стр. 110.
4. ГОСТ 2818—45. Метод спектросенситометрического испытания.
5. Ю. Н. Гороховский. *ДАН СССР*, 1943, 39, 300.
6. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. *ЖФХ*, 1943, 17, 57.
7. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. *ДАН СССР*, 1949, 65, 633.

И. И. БРЕЙДО и П. Х. ПРУСС

### СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯНИЯ СВЕТА ФОТОГРАФИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ И ВЛИЯНИЕ СЕНСIBILИЗАЦИИ НА РАЗРЕШАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ

#### ВВЕДЕНИЕ

До сих пор оставалось неясным, как влияет оптическая сенсibilизация на разрешающую способность фотографического материала. Литературные данные по этому вопросу противоречивы. По исследованиям К. В. Чибисова и Н. В. Макарьева [1], И. М. Клинико [2], оптическая сенсibilизация или не влияет на разрешающую способность фотографических материалов, или в некоторых случаях уменьшает ее. Другие исследователи, напротив, указывают на возможность значительно повысить разрешающую способность некоторых эмульсий путем их сенсibilизации (И. Р. Протас и П. М. Чулков [3]). Мы поставили своей целью выяснить, в каких случаях оптическая сенсibilизация увеличивает разрешающую способность, а в каких уменьшает или не воздействует на нее, и чем это объясняется.

Известно, что разрешающая способность фотографического слоя в большей степени определяется рассеянием света микрокристаллами галоидного серебра; чем меньше рассеяние, тем, при прочих равных условиях, выше разрешающая способность слоя. Исходя из этого, было сделано предположение, что различное влияние сенсibilизации на разрешающую способность связано с разным спектральным ходом рассеяния света различными фотографическими слоями.

#### 1. Спектральный ход рассеяния света фотографическими слоями в зависимости от размеров эмульсионных кристаллов

Уже очень давно было известно, что фотографические слои с различной величиной эмульсионных кристаллов имеют в проходящем свете различный цвет, а именно: низкодисперсные слои кажутся синими, а высокодисперсные — красными. Указание на это можно найти еще в журнале «Фотограф» за 1883 г. [4]. В некоторых руководствах по технологии синтеза фотографических эмульсий [5] предлагается даже по цвету мазка эмульсии определять степень ее дисперсности и таким образом контролировать ход первого созревания.

Той с сотрудниками [6] измерял мутность фотографических эмульсий, пользуясь четырьмя светофильтрами, и установил, что относительная мутность фотографических эмульсий с разными размерами эмульсионных кристаллов различным образом зависит от длины волны. Никаких других



работ по исследованию спектрального хода рассеяния света фотографическими слоями нам неизвестно.

Рассмотрим прежде всего, какие выводы о рассеянии света кристаллами галондного серебра фотографического слоя можно сделать, исходя из общих положений оптики мутных сред. Как известно, согласно закону Рэлея рассеяние света частицами, малыми по сравнению с длиной волны, обратно пропорционально  $\lambda^4$ , т. е. такие частицы рассеивают преимущественно коротковолновые излучения. В общем виде для сферических частиц любого размера задачу о рассеянии решил Ми [7]. Выведенный им закон рассеяния оказался весьма сложным; поэтому конкретные расчеты Ми смог произвести лишь для частиц с радиусом  $\leq 100$  мр. Теория Ми впоследствии применялась и развивалась многими авторами.

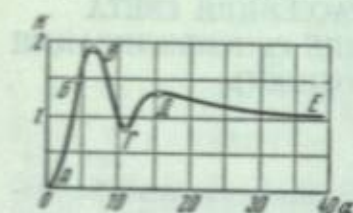


Рис. 1. Кривая функции рассеяния для случая капелек воды в воздухе.

В последние годы К. С. Шифрин [8] дал подробное решение задачи о рассеянии света сферическими частицами в виде системы интегральных (а не дифференциальных, как у Ми) уравнений, а также предложил упрощенные формулы для расчета. В. В. Шулейкин [9], а также Страттон и Хоутон [10] решили в численном виде задачу о рассеянии для случая капелек воды в воздухе (относительный показатель преломления  $n=1,5$ ). На рис. 1 приведена вычисленная для этой системы кривая функции рассеяния, представляющая собой зависимость величины  $k$  (назовем ее коэффициентом рассеяния), пропорциональной отношению энергии, рассеянной частицей, к энергии, упавшей на нее, от параметра  $\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$ , характеризующего отношение радиуса частицы  $r$  к длине волны рассеянного света  $\lambda$ . Из рассмотрения кривой можно сделать заключение о том, как меняется доля рассеянного света с изменением длины волны для частиц данного размера, т. е. каков спектральный ход коэффициента рассеяния. Кривая эта, впрочем, справедлива только для такого диапазона изменения  $\lambda$ , в котором величины показателя преломления  $n$  и показателя поглощения  $\kappa$  не зависят от  $\lambda$ . Из кривой видно, что при очень маленьких длинах волны очень быстро увеличивается, следуя в этой области закону Рэлея. С ростом  $\alpha$  подъем кривой замедляется. При  $\alpha = 6,2$  (радиус частицы равен длине волны)  $k$  достигает максимума. При больших размерах рассеивающих частиц (часть кривой  $ВГ$ ) рассеяние уменьшается с уменьшением длины волны, т. е. красные лучи рассеиваются сильнее синих. На кривой есть еще второй, менее ярко выраженный, максимум рассеяния при  $\alpha = 15$ ; при дальнейшем возрастании размеров частиц (часть кривой  $ДЕ$ ) кривая идет почти параллельно оси абсцисс, т. е. рассеяние света крупными частицами оказывается спектрально неизбирательным.

Описанный общий ход функции рассеяния объясняет тот факт, что высокодисперсные фотографические слои оказываются на просвет красными, а низкодисперсные — синими. Однако положение максимума функции рассеяния для данной системы определяется величинами показателя преломления рассеивающих частиц и их показателем поглощения. Поэтому для того, чтобы рассчитать спектральную кривую рассеяния света для фотографических слоев с определенными размерами эмульсионных кристаллов, необходимо специально решить задачу о рассеянии света данной

системой: кристаллами галондного серебра в желатине. Характерные особенности этой системы заключаются в следующем:

- 1) частицы не являются сферическими;
- 2) система не монодисперсна;
- 3) относительный показатель преломления  $n = 1,5$  (для  $AgBr$   $n = 2,25$ ; для желатины  $n = 1,5$ ) можно считать постоянным в большей части видимой области спектра. Однако в области собственного светопоглощения галондного серебра ход зависимости  $n$  от  $\lambda$ , а также  $\kappa$  от  $\lambda$ , мало известен.

Все это делает задачу теоретического рассмотрения спектрального хода рассеяния для данной системы чрезвычайно сложной. Поэтому мы решили определить спектральный ход рассеяния света в зависимости от размеров эмульсионных кристаллов экспериментально, путем спектрофотометрических измерений.

## 2. Методика измерений

Рассеяние света фотографическими слоями характеризовалось нами следующим образом. На объективном фотоэлектрическом спектрофотометре типа СФ-11 двумя различными способами были измерены кривые зависи-

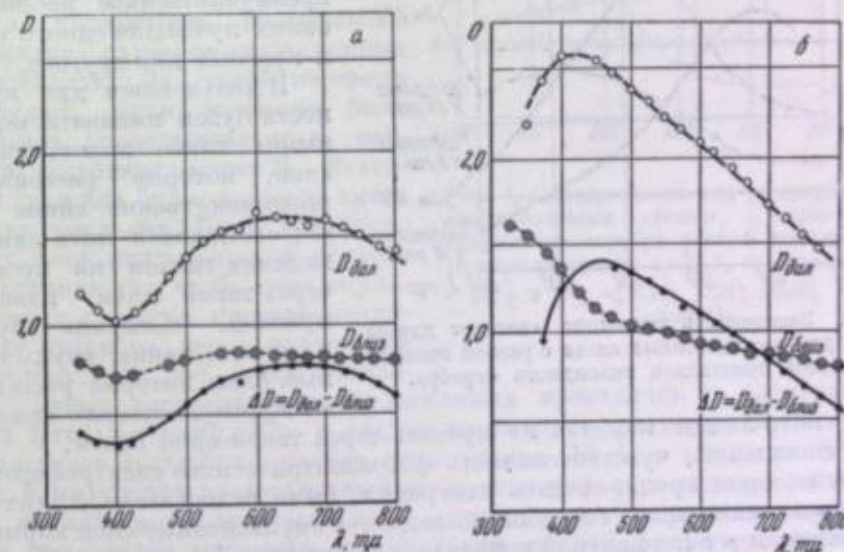


Рис. 2. Зависимость  $D_{близ}$ ,  $D_{дал}$  и  $\Delta D = D_{дал} - D_{близ}$  от длины волны.

а — «синий» эмульсионный слой; б — «красный» эмульсионный слой.

мости оптической плотности  $D_{\lambda}$  непроявленных фотографических слоев от длины волны. В первом способе приемник энергии — фотоэлемент — располагался в непосредственной близости к поглощающему слою таким образом, чтобы воспринимать по возможности весь прошедший через слой световой пучок, в том числе и свет, рассеянный во всех направлениях. Во втором способе приемник энергии располагался на значительном расстоянии, 12—14 см от слоя, таким образом, чтобы воспринимать только ту часть светового пучка, которая прошла через слой, не отклонившись. Легко видеть, что если бы объект нашего исследования представлял собой нерассеивающую среду, то измерения в обоих случаях дали бы совпадающий результат. Для рассеивающей среды, напротив, эти



измерения должны дать различные результаты; чем сильнее рассеивает объект, тем больше будут различаться между собой оптические плотности, измеренные в разных условиях. Мы характеризовали рассеяние света нашим объектом разностью оптических плотностей  $\Delta D = D_{\text{дал}} - D_{\text{близ}}$ , где  $D_{\text{дал}}$  — значение плотности, измеренное при значительном удалении фотоэлемента от рассеивающего слоя, а  $D_{\text{близ}}$  — значение плотности, измеренное при контакте фотоэлемента и слоя. Чем сильнее рассеяние, тем больше величина  $\Delta D$ .

На рис. 2 изображены для некоторых эмульсионных слоев кривые зависимости  $D_{\text{дал}}$ ,  $D_{\text{близ}}$  и  $\Delta D = D_{\text{дал}} - D_{\text{близ}}$  от длины волны. Если бы рассеяние не зависело от длины волны, то спектральные кривые для  $D_{\text{дал}}$  и  $D_{\text{близ}}$  шли бы параллельно друг другу, а кривая для  $\Delta D$  представляла бы собой прямую, параллельную оси абсцисс. Как видно из рисунка, в нашем случае имеет место преимущественное рассеяние синих лучей для одного слоя и красных для другого.

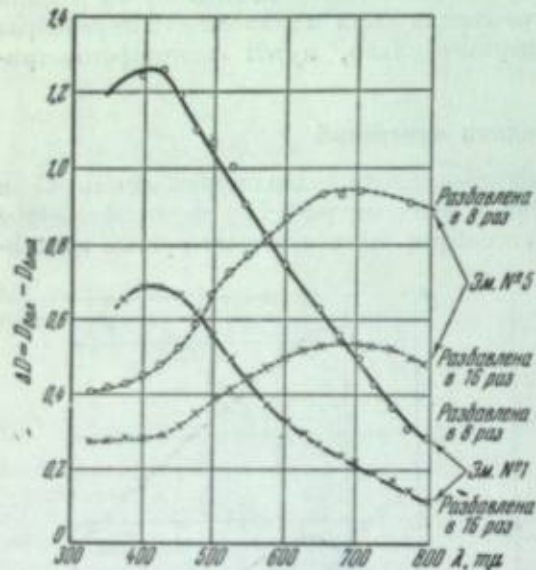


Рис. 3. Зависимость рассеяния света от длины волны для эмульсионных слоев с разной концентрацией кристаллов галоидного серебра.

лучи; нить лампы кажется на просвет через такой слой синей.

К сожалению, чувствительность фотоэлектрического спектрофотометра, на котором производились измерения, была недостаточной для того, чтобы описанным выше способом исследовать эмульсионные слои нормальной толщины и с нормальной концентрацией галоидного серебра. Поэтому все данные о спектральном ходе рассеяния света были получены для слоев с концентрацией галоидосеребряных кристаллов, уменьшенной в 8 раз против нормальной. Специальные опыты показали, что общий характер и положение максимумов спектральных кривых рассеяния света не меняются при уменьшении концентрации кристаллов галоидного серебра; при этом уменьшается лишь крутизна кривых. Это видно из рис. 3, на котором приведены подобные кривые для двух эмульсий, разбавленных в 8 и 16 раз 6%-ным желатиновым раствором.

### 3. Результаты измерений и выводы

На рис. 4 приведены полученные описанным методом спектральные кривые рассеяния для четырех эмульсионных слоев, весьма сильно различающихся по размерам эмульсионных кристаллов (опыт 1). Мы видим, что в то время, как рассеяние эмульсии № 1, со средним размером эмульсион-

ных кристаллов  $< 0,1 \mu^2$ , быстро уменьшается с увеличением длины волны, для эмульсии № 2 максимум рассеяния лежит при  $\lambda = 450 \text{ м}\mu$ , а рассеяние эмульсии № 3, еще более низкодисперсной, увеличивается с ростом длины волны и максимум рассеяния лежит в красной области спектра при  $\lambda = 700 \text{ м}\mu$ . Наконец, рассеяние эмульсии № 4, самой низкодисперсной, со средним размером эмульсионных кристаллов около  $1,5 \mu^2$ , оказывается почти одинаковым для всех длин волн видимого спектра. Соответственно этому эмульсионные слои № 1 и 2 кажутся на просвет красными, № 3 — синими, а № 4 — бесцветным.

Эти четыре эмульсии были синтезированы по различным рецептам. Казалось интересным установить, как будет меняться форма спектральной кривой рассеяния для некоторой определенной серии эмульсий, синтезируемых по одному рецепту и различающихся между собой лишь одним каким-либо параметром, вызывающим изменение размеров эмульсионных кристаллов. За такой параметр в первой серии эмульсий была выбрана продолжительность первого созревания (опыт 2). Исходной служила бромодистая аммиачная эмульсия. Было подобрано пять продолжительностей первого созревания так, чтобы цвет эмульсионных слоев на просвет менялся от красного через пурпурный к синему. На рис. 5 представлены кривые распределения эмульсионных кристаллов по размерам для всех пяти эмульсий. Как и следовало ожидать, размеры эмульсионных кристаллов постепенно растут от эмульсии № 1 к эмульсии № 5. Из рис. 6, на котором представлены кривые спектрального хода рассеяния для тех же пяти эмульсионных слоев, следует, что по мере роста эмульсионных кристаллов максимум спектральной кривой рассеяния постепенно перемещается в длинноволновую часть спектра. Это подтверждается табл. 1, в которой сопоставлены средние размеры эмульсионных кристаллов

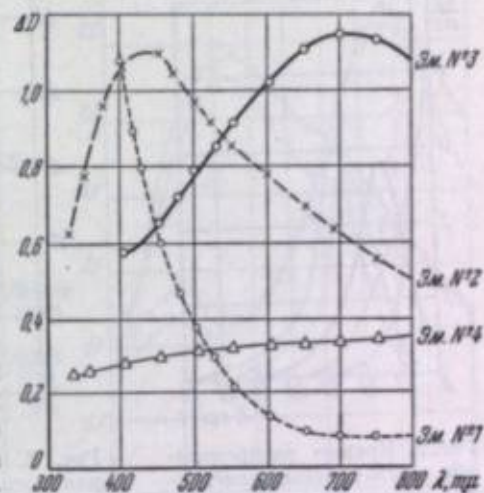


Рис. 4. Спектральный ход рассеяния света эмульсионными слоями с кристаллами галоидного серебра разной дисперсности. Номера эмульсий: 1, 2, 3, 4; соответственно  $\bar{\chi}$  в  $\mu^2$ :  $< 0,10$ ;  $0,30$ ;  $0,50$ ;  $\sim 1,5$  (опыт 1).

Таблица 1

Эмульсия №	$\bar{\chi}$ , $\mu^2$	Цвет эмульсии на просвет	$\lambda_{\text{макс}}$ , $\text{м}\mu$
1	0,09	Красный . . . . .	420
2	0,18	» . . . . .	450
3	0,38	Пурпурный . . . . .	525
4	0,53	Лиловый . . . . .	620
5	0,58	Синий . . . . .	675



$\bar{\chi}$  ( $\mu^2$ ) и положения максимумов спектральных кривых рассеяния света соответствующими эмульсионными слоями.

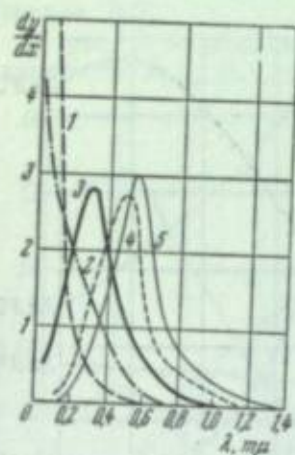


Рис. 5. Кривые распределения эмульсионных кристаллов по размерам для ряда эмульсий, различающихся продолжительностью первого созревания. Номера эмульсий: 1, 2, 3, 4, 5.

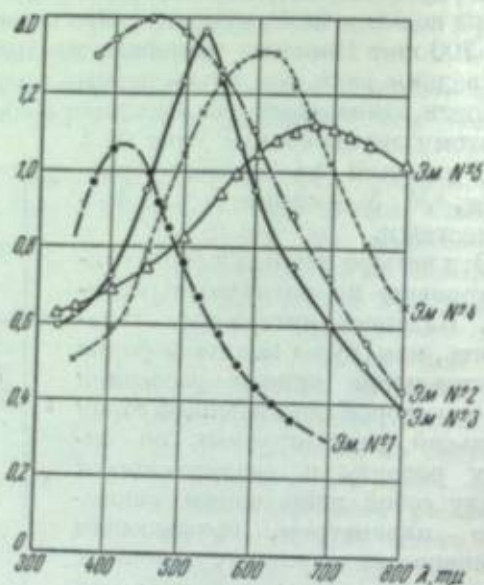


Рис. 6. Спектральный ход рассеяния света для того же ряда эмульсий. Номера эмульсий: 1, 2, 3, 4, 5; соответственно времени созревания в минутах: 0, 5, 15, 30, 120;  $\bar{\chi}$  в  $\mu^2$ : 0,09; 0,18; 0,38; 0,53; 0,58 (опыт 2).

В следующей серии эмульсий фактором, изменяющим размеры эмульсионных кристаллов, служило изменение концентрации бромистого калия и аммиака при эмульсификации, достигаемое путем изменения количества воды в реакционных растворах (опыт 3). На рис. 7 приведены спектральные кривые рассеяния для трех эмульсионных слоев:

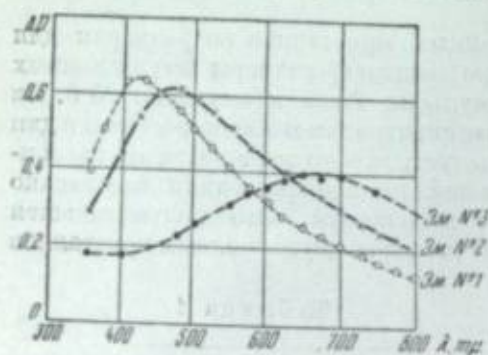


Рис. 7. Спектральный ход рассеяния света эмульсионными слоями с кристаллами галлоидного серебра разной дисперсности. Номера эмульсий: 1, 2, 3; соответственно  $\bar{\chi}$  в  $\mu^2$ : 0,13; 0,29; 0,49 (опыт 3).

№ 1, 2, 3 со средними размерами кристаллов  $\bar{\chi}$  ( $\mu^2$ ) соответственно 0,13; 0,29 и 0,49. Мы видим, что общая картина здесь получается такой же, как и раньше: по мере увеличения размеров эмульсионных кристаллов максимум кривой, характеризующей спектральный ход рассеяния света, перемещается по спектру в сторону больших длин волн.

Любопытно отметить, что при смачивании эмульсионного слоя водой максимум кривой спектрального хода рассеяния света перемещается в сторону больших длин волн (что ведет к «посинению» слоя). Это явление, иллюстрированное рис. 8, вполне обратимо: при высыхании слоя форма

кривой становится прежней. Так как изменение объемной концентрации галлоидного серебра не влияет, как мы видели, на положение максимума кривой рассеяния, то наблюдаемое смещение кривой объясняется, по-видимому, имеющим место при смачивании уменьшением показателя преломления желатины, окружающей эмульсионные кристаллы, так как для воды  $n = 1,33$ .

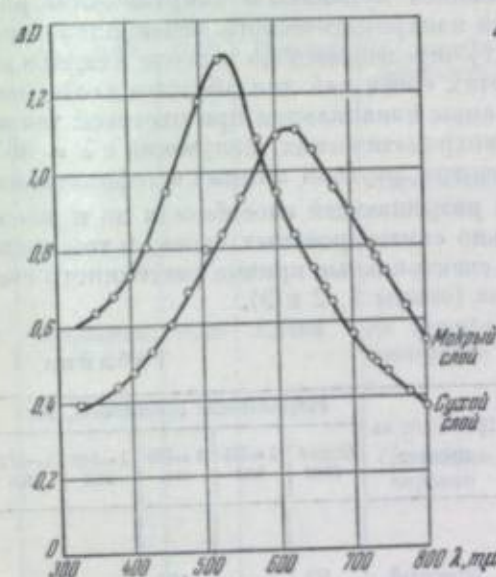


Рис. 8. Смещение спектральной кривой рассеяния света при смачивании эмульсионного слоя.

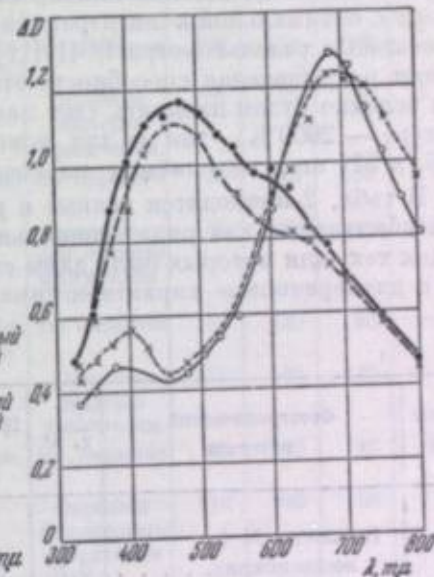


Рис. 9. Спектральный ход рассеяния света эмульсионными слоями до sensibilization (сплошные линии) и после sensibilization (пунктирные).

В связи с тем, что в дальнейшем нас будет интересовать рассеяние света сенсibilизированными фотографическими слоями, были поставлены специальные опыты по выяснению того, меняется ли характер спектральной кривой рассеяния света после sensibilization фотографического слоя. Пять различных фотографических слоев были sensibilизированы купанием в спиртовом растворе тиокарбонильного панхроматического красителя оптимальной (с точки зрения наибольшей степени sensibilization) концентрации. Несмотря на некоторое, видимое на глаз, изменение цвета слоя в отраженном свете, форма спектральной кривой рассеяния света мало меняется после sensibilization (рис. 9). Поэтому можно считать, что общий характер рассеяния и в этом случае определяется попрежнему размерами эмульсионных кристаллов.

В результате всех описанных опытов мы приходим к следующему выводу: спектральный ход рассеяния света фотографическими слоями определяется размерами их эмульсионных кристаллов. По мере роста кристаллов рассеяние синих лучей уменьшается, а рассеяние красных растет, и максимум кривой спектрального хода рассеяния перемещается из синей части спектра, в которой он лежит для кристаллов порядка  $\leq 0,2 \mu^2$ , в красную (для кристаллов порядка  $0,6 \mu^2$ ). При еще больших размерах эмульсионных кристаллов ( $> 1 \mu^2$ ) рассеяние света становится одинаковым для всех длин волн.



#### 4. Влияние сенсibilизации на разрешающую способность фотографических материалов

Для исследования влияния сенсibilизации на разрешающую способность фотографических материалов был поставлен ряд опытов. Описанные выше «красные» высокодисперсные и «синие» низкодисперсные эмульсионные слои сенсibilизировались купанием в спиртовом растворе с оптимальной концентрацией панхроматического сенсibilизатора. С помощью резольвометра ГОИ [11] определялась до и после сенсibilизации разрешающая способность этих слоев как для «белого» света (как мы условно будем называть свет лампы накаливания при цветовой температуре  $\sim 2600^\circ\text{K}$ ), так и для монохроматических излучений с  $\lambda = 365$ , 546 и 577 м $\mu$ , выделяемых из спектра ртутной лампы светофильтрами.

В табл. 2 приводятся данные о разрешающей способности до и после сенсibilизации для ряда специально синтезированных слоев, в том числе и для тех, для которых были даны спектральные кривые рассеянного света и дисперсионные характеристики (опыты 1, 2 и 3).

Таблица 2

Опыт №	Фотографический материал	$\bar{x}, \mu^2$	Цвет слои на просвет	Разрешающая способность, мм $^{-1}$				
				белый свет	$\lambda=365$ м $\mu$	$\lambda=436$ м $\mu$	$\lambda=546$ м $\mu$	$\lambda=577$ м $\mu$
1	Эмульсия № 1: несенсibilиз. . . . .	0,10	Красный	92	—	100	—	—
	сенсibilизир. . . . .			165	—	100	—	165
	Эмульсия № 3: несенсibilиз. . . . .	0,50	Синий	78	—	82	—	—
	сенсibilизир. . . . .			73	—	82	—	73
2	Эмульсия № 1: несенсibilиз. . . . .	0,09	Красный	100	155	108	—	—
	сенсibilизир. . . . .			125	155	108	120	145
	Эмульсия № 5: несенсibilиз. . . . .	0,58	Синий	85	125	84	—	—
	сенсibilизир. . . . .			85	125	84	88	85
3	Эмульсия № 1: несенсibilиз. . . . .	0,13	Красный	117	235	112	—	—
	сенсibilизир. . . . .			155	235	117	135	155
	Эмульсия № 3: несенсibilиз. . . . .	0,49	Синий	105	155	105	—	—
	сенсibilизир. . . . .			105	155	105	105	105
4	Эмульсия № 1: несенсibilиз. . . . .	<0,10	Красный	155	>240	160	—	—
	сенсibilизир. . . . .			200	>240	170	200	208
5	Эмульсия № 1: несенсibilиз. . . . .	—	Красный	108	185	115	—	—
	сенсibilизир. . . . .			155	185	120	142	155
6	Эмульсия № 1: несенсibilиз. . . . .	<0,10	Красный	145	235	155	—	—
	сенсibilизир. . . . .			185	235	162	190	195

Таблица 3

Опыт №	Фотографический материал	$\bar{x}, \mu^2$	Цвет слои на просвет	Сенсibilизация	Окраска слои	Разрешающая способность, мм $^{-1}$				
						белый свет	$\lambda=365$ м $\mu$	$\lambda=436$ м $\mu$	$\lambda=577$ м $\mu$	
2	Эмульсия № 1	0,10	Красный	Не сенсibilизирован	Не окрашен	100	155	108	—	
					Окрашен желтым красителем	120	165	160	—	
					Сенсibilизирован	Не окрашен	125	155	108	145
						Окрашен фиолетовым красителем	140	160	112	155
2	Эмульсия № 5	0,60	Синий	Не сенсibilизирован	Не окрашен	85	120	85	—	
					Окрашен желтым красителем	110	140	135	—	
					Сенсibilизирован	Не окрашен	85	130	85	85
						Окрашен фиолетовым красителем	110	135	90	115

Из табл. 2 видно, что сенсibilизация высокодисперсных «красных» фотографических слоев приводит к росту разрешающей способности, причем в некоторых случаях весьма значительному. При этом существенно, что увеличение разрешающей способности фотографического слоя для белого света обязано высокой разрешающей способности фотографического слоя для излучений, относящихся к области сенсibilизации ( $\lambda = 546$  и  $577$  м $\mu$ ), в то время как разрешающая способность для излучений, относящихся к области собственной светочувствительности ( $\lambda = 365$  и  $436$  м $\mu$ ), остается после сенсibilизации неизменной. Сенсibilизация низкодисперсных «синих» фотографических слоев или не влияет на разрешающую способность, или даже несколько понижает ее.

Полученные результаты находят естественное объяснение в различном спектральном ходе рассеяния света фотографическими слоями, галонидное серебро которых имеет разную дисперсию. Действительно, как было показано, высокодисперсные слои рассеивают преимущественно синие лучи, а низкодисперсные — красные. До сенсibilизации изображение в высокодисперсном фотографическом слое в основном образовывалось за счет синих лучей, сильно рассеиваемых таким слоем, а после панхроматической сенсibilизации изображение в большей степени образуется за счет желтых и красных лучей, которые этим слоем рассеиваются меньше. Этим и объясняется значительное увеличение разрешающей способности высокодисперсных слоев после их сенсibilизации. Напротив, панхроматическая сенсibilизация низкодисперсных слоев, рассеивающих преимущественно красные лучи, не приводит к повышению разрешающей способности, а может, напротив, вызвать ее падение, так



как в этом случае после сенсibilизации изображение образуется за счет лучей, сильно рассеиваемых слоем.

В заключение было исследовано, как меняется разрешающая способность фотографического слоя после прокрашивания его различными несенсибилизирующими красителями: желтым красителем (фильтр гелб рапид), поглощающим синие и фиолетовые лучи, и фиолетовым красителем (фиолетовый кислотный), поглощающим желтые и оранжевые лучи. Фотографические слои окрашивались купанием в растворах с концентрацией 20 г/л для первого и 2 г/л для второго красителя.

В табл. 3 приведены результаты опытов для двух материалов с разными размерами эмульсионных кристаллов.

Как видно из таблицы, введение в фотографический слой несенсибилизирующих красителей повышает разрешающую способность всех слоев независимо от размеров их эмульсионных кристаллов. При этом увеличение разрешающей способности наблюдается лишь для той области спектра, в которой данный краситель поглощает. Так, желтый краситель повышает разрешающую способность для синих лучей ( $\lambda = 436$  м $\mu$ ), а фиолетовый — для желтых лучей ( $\lambda = 577$  м $\mu$ ). Причина увеличения разрешающей способности в этом случае иная, нежели при сенсibilизации слоев. Разрешающая способность увеличивается потому, что окрашенная желатина эмульсионного слоя поглощает свет, рассеянный кристалликами галоидного серебра внутри эмульсионного слоя.

### 5. Зависимость разрешающей способности фотографического материала от длины волны действующего излучения

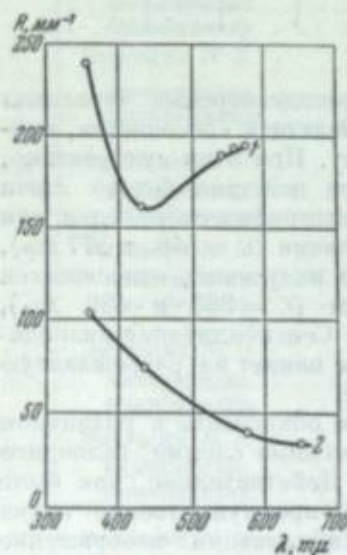


Рис. 10. Зависимость разрешающей способности от длины волны для разных фотографических материалов.

1 — пленка Микрат; 2 — низкодисперсная пленка.

зависимости разрешающей способности от длины волны для группы высокодисперсных («красных») и низкодисперсных («синих») сенсibilизированных материалов.

Аналогичные данные по сопоставлению разрешающей способности в области собственной и добавочной светочувствительности приведены также в табл. 2 и 4.

Таблица 4

Опыт №	Группа материалов	Фотографический материал	Разрешающая способность, мм <sup>-1</sup>				
			$\lambda = 365$ м $\mu$	$\lambda = 436$ м $\mu$	$\lambda = 546$ м $\mu$	$\lambda = 577$ м $\mu$	$\lambda = 600$ м $\mu$
1	Высокодисперсные слои	Мелкодисперсные панхроматические пластинки ГУКПП . . . . .	120	80	110	110	110
2		Пластинки Микрат ГУКПП . . . . .	150	130	220	—	—
3		Пленка Микрат 130 ГУКПП . . . . .	170	125	145	155	—
4		Пленка Микрат ГУКПП . . . . .	160	120	155	170	185
5		Пленка Изопан FF Агфа . . . . .	155	120	145	155	—
6	Низкодисперсные слои	Киневгатив В ГУКПП . . . . .	105	75	75	75	—
7		Панхроматическая пленка ГУКПП . . . . .	120	80	70	70	—
8		Крупнодисперсная пленка ГУКПП . . . . .	100	75	—	40	40
9		Пленка Ультрарапид Агфа . . . . .	85	60	50	50	—
10		Пленка Суперная Агфа . . . . .	105	75	—	65	—

Для проверки того, что полученные результаты не зависят от метода определения разрешающей способности, мы провели аналогичные измерения разрешающей способности другим методом: контактным копированием маленькой миры непосредственно на фотографический материал; мира при копировании освещалась параллельным пучком света. Ход зависимости разрешающей способности от длины волны получился совершенно аналогичным, хотя абсолютные значения оказались более высокими<sup>1</sup>.

Мы видим, что в полном соответствии с вышесказанным у высокодисперсных слоев разрешающая способность при действии синих лучей ( $\lambda = 436$  м $\mu$ ) оказывается значительно меньше, чем при действии желтых лучей ( $\lambda = 577$  м $\mu$ ), соответствующих области сенсibilизации. Напротив, у низкодисперсных слоев разрешающая способность при действии синих лучей оказывается более высокой. В то же время для всех слоев наблюдается отмеченное нами ранее [15] увеличение разрешающей способности в ультрафиолетовой области спектра.

Упомянутые выше результаты Ф. Л. Бурмирова, а также Сэндвика и Зильберштейна объясняются, по видимому, тем, что эти авторы имели в своем распоряжении лишь низкодисперсные фотографические слои.

Заметим еще, что по характеру зависимости разрешающей способности сенсibilизированных слоев от длины волны действующего излучения можно сделать заключение о том, какой была разрешающая способность данного фотографического материала до его сенсibilизации. Ясно, что рост разрешающей способности при сенсibilизации имел место лишь для тех фотографических материалов, для которых разрешающая

<sup>1</sup> Причиной расхождения абсолютных значений разрешающей способности, определенных разными методами, является различие в распределении энергии в картине, налагаемой на исследуемый слой при разных способах определения разрешающей способности.



способность в желтых лучах превышает разрешающую способность в синих лучах. Как мы уже видели из табл. 4, это условие выполняется для высокодисперсных эмульсий. Тем самым еще раз подтверждается сделанный нами вывод о том, что только для высокодисперсных слоев оптическая сенсibilизация приводит к росту разрешающей способности.

### ВЫВОДЫ

1. Спектральный ход рассеяния света фотографическими слоями зависит от размеров их эмульсионных кристаллов. Фотографические слои с малыми размерами кристаллов ( $\bar{x} < 0,2 \mu^2$ ) рассеивают преимущественно фиолетовые и синие лучи. По мере роста средних размеров кристаллов рассеяние синих лучей уменьшается, а красных — увеличивается. При среднем размере эмульсионных кристаллов около  $0,6 \mu^2$  максимум кривой спектрального хода рассеяния света лежит в красной части спектра. При еще больших размерах эмульсионных кристаллов ( $> 1 \mu^2$ ) рассеяние света становится практически одинаковым для всех волн видимого спектра.

2. Оптическая сенсibilизация по-разному влияет на разрешающую способность фотографических материалов в зависимости от спектрального хода рассеяния света этими слоями. Панхроматическая сенсibilизация высокодисперсных фотографических материалов, рассеивающих преимущественно синие лучи, приводит к значительному увеличению их разрешающей способности. Напротив, панхроматическая сенсibilизация низкодисперсных фотографических материалов, рассеивающих преимущественно красные лучи, оставляет неизменной или несколько понижает их разрешающую способность.

3. Зависимость разрешающей способности от длин волн имеет различный характер для высоко- и низкодисперсных фотографических слоев. Разрешающая способность зерных оказывается большей для области сенсibilизации, меньшей для синих лучей; разрешающая способность вторых, наоборот, оказывается большей для синей области спектра.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность кандидату химических наук И. Р. Протас за руководство эмульсионной частью работы и П. Т. Сидоренковой за участие в работе, выраженные в приготовлении лабораторных эмульсий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Чибриков, И. В. Макаров: Труды НИИФН, 1935, 3, 30.
2. И. М. Вильямский: Труды НИИФН, 1947, 7, 69.
3. И. Р. Протас, И. М. Чулков: ЖХХ, 1944, 17, 635.
4. А. О. Баллод: Фотограф (орган V отдела Русского технич. об-ва), 1883, 7, 198.
5. Э. Уолл: Фотографические эмульсии: ГИИИ, 1931, стр. 65.
6. F. Toy, E. Davies, B. Crowford, B. Fattow: Proc. 7. Photog. Intern. Congress, London, 1928, стр. 72.
7. G. Mie: Ann. d. Physik, 1908, 25, 378.
8. И. С. Шифрин: Труды Главной геофиз. обсерватории, 1947, вып. 6 (68), 3, 1950, вып. 19 (81), 255.
9. В. В. Шульцкин: Физика моря, т. I, глава «Оптика моря», ГИИИ, 1933.
10. Г. Гертнер: Прозрачность воздушной атмосферы для инфракрасных лучей. Гесамверhandl., 1949, стр. 42.
11. ГОСТ 2819-45. Метод революционнометрического измерения.
12. P. M. K. J. ZS f. wiss. Photogr., 1949, 29, 2.
13. Ф. Л. Бурштейн: Труды ГОИ, 1934, 10, вып. 90, 39.
14. O. Sander et al. G. Sillberrstettn. ZS f. wiss. Photogr., 1939, 27, 149.
15. И. И. Брейдо: ИТФ, 22, 1952.

А. И. КИРЯНОВ

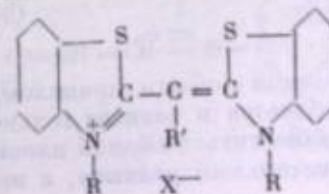
### О РАБОТАХ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ АКАДЕМИИ НАУК УССР ПО СИНТЕЗУ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Сенсibilизирующее действие цианиновых красителей зависит от особенностей строения этого класса соединений. Способность сенсibilизировать к свету галонидное серебро, свойственная именно цианиновым красителям, до сих пор не объяснена полностью, но в результате систематического изучения связи между строением и свойствами цианиновых красителей выясняется ряд частных зависимостей, имеющих существенное значение.

Одним из важных факторов, влияющих на цвет красителей, их химические и физические свойства и, несомненно, на их способность сенсibilизировать фотоэмульсию, является пространственное расположение ядер и радикалов, составляющих молекулу цианинового красителя. Этому фактору не придавали ранее особого значения. Его роль раскрыта в известной степени, по крайней мере в отношении цвета красителей, в работах последних лет нашей лаборатории [1], лаборатории И. И. Левкоева [2], Брукера в США [3], Ван Дормеля в Бельгии [4] и других авторов.

Напомним кратко то, что известно в этой области. Молекулы красителей любого класса представляют собой плоские образования. Хромофор красителя, т. е. его цепь конъюгации, включающая ароматические и гетероциклические ядра, и ауксохромы красителя, т. е. группы, способные отдавать электроны на хромофор или оттягивать электроны от хромофора, — все эти элементы смещения, характерные для молекулы всякого красителя, происходят только в плоских молекулах. Мы можем, однако, ввести в молекулу красителя столь объемистые радикалы, что копланарное расположение ядер и ауксохромов станет невозможным. Тогда копланарность частей молекулы нарушается, молекула перестает быть плоской, и это отражается прежде всего на цвете красителя и на интенсивности цвета.

Типичным примером зависимости цвета вещества от пространственного расположения частей его молекулы могут служить простейшие монометицианины, исследованные мной и Л. П. Яковлевой [5]:





Схемы строения этих препаратов, приведенные на рис. 1 с учетом радиусов атомов и групп, показывают, что молекула может оставаться плоской до тех пор, пока мы не введем в нее три метильных радикала. Три метильных радикала рядом в одной плоскости не помещаются, в результате происходит поворот одного бензотиазольного ядра относительно другого, копланарность ядер нарушается. Препарат из желтого становится оранжевым (смещение максимума поглощения от 425 до 465 м $\mu$ ).

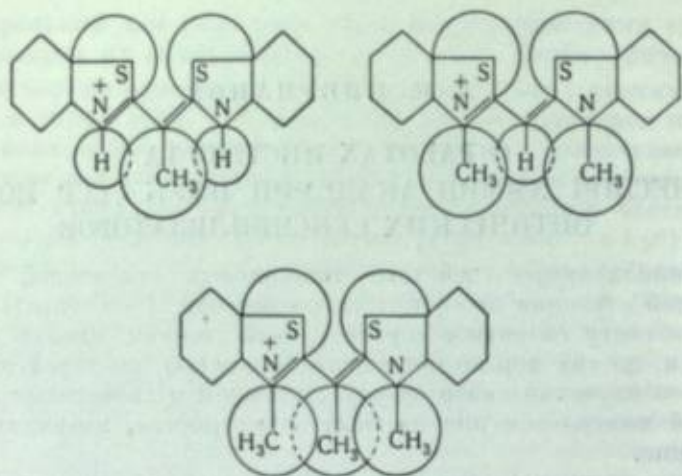
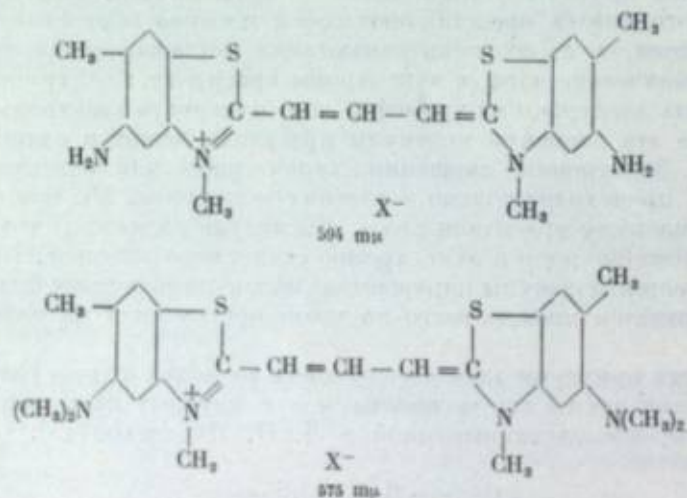


Рис. 1.

Другим примером пространственных затруднений в красителях могут служить тетразамещенные тиакарбоцианины, полученные И. Н. Жмуровой. Краситель, содержащий в бензольных кольцах диметиламиногруппы в орто-положениях к метилам, окрашивается менее глубоко, чем такой же краситель с незаменными аминогруппами:

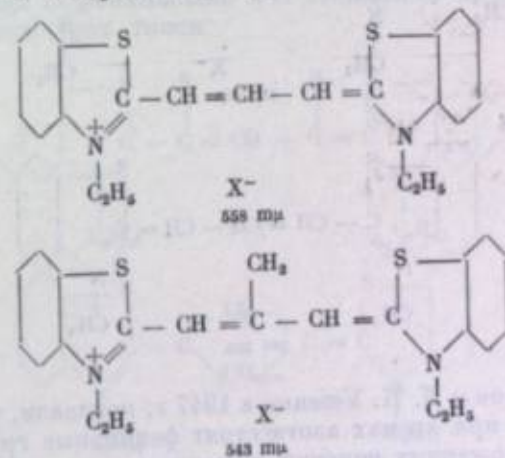


Это находится в противоречии с общим правилом, что при алкилировании аминогруппы цвет углубляется и зависит только от того, что диметиламиногруппа не может разместиться в одной плоскости с бензольным кольцом, если рядом стоит метильный радикал, а неалкилированная группа

разместиться может. Так как диметиламиногруппа оказывается повернутой на некоторый угол относительно плоскости бензольного кольца, смещение электронной пары с атома азота на ядро затруднено и влияние аминогруппы на цвет частично исключается. Аналогичное наблюдение было сделано на тетразамещенных тиакарбоцианинах еще в 1944 г. И. И. Левковым с сотрудниками [2].

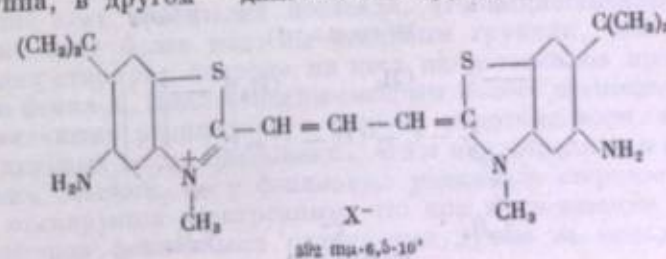
В ряде случаев причины и механизм влияния пространственных затруднений на цвет красителя остаются неясными. Мы до сих пор не можем дать ответа на вопрос, почему в одних случаях нарушение копланарности частей молекулы смещает полосу поглощения в сторону коротких волн, а в других случаях — в сторону длинных волн?

Изучение пространственных влияний на цвет очень осложняется тем, что радикалы оказывают действие не только своим объемом, но и своей электронной природой, и отделить чисто пространственные факторы от электронных крайне трудно. Именно поэтому изучают обычно влияние алифатических радикалов, вводя их на место водородных атомов и предполагая при этом, что электронные воздействия алкилов незначительны. Однако это не всегда бывает верно. Мы знаем, что замена водородного атома на метильный радикал в мезометиновой группе тиакарбоцианина, где о пространственных влияниях говорить не приходится, смещает полосу поглощения в коротковолновую часть спектра на 15 м $\mu$ :

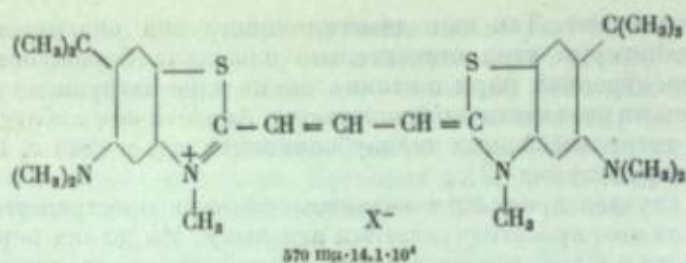


Только систематическое накопление фактов и их анализ позволят нам продвинуться далее в понимании пространственных влияний. О некоторых наших наблюдениях в этой области я хотел бы коротко сообщить.

И. Н. Жмурова синтезировала два новых тиакарбоцианина с весьма объемистыми третично-бутильными радикалами в качестве заместителей. В одном, в орто-положении к третичному бутилу, стоит незамененная аминогруппа, в другом — диметиламиногруппа:

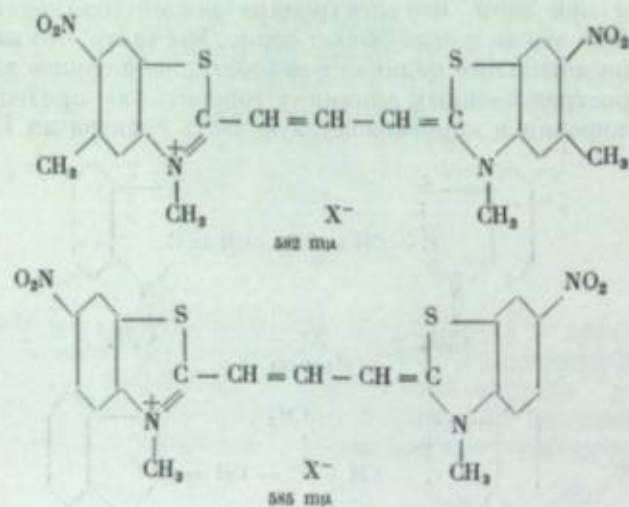




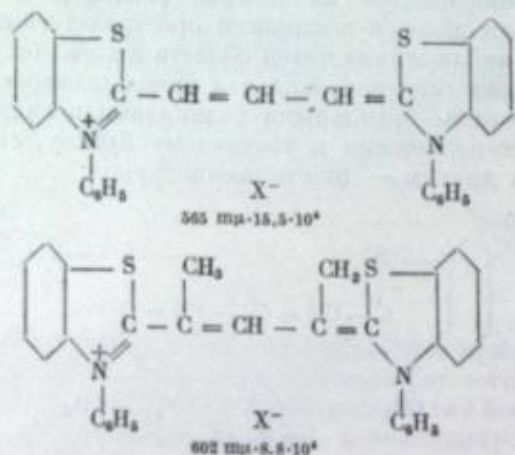


Эти препараты аналогичны тем, о которых я уже упоминал, однако вместо метильных групп здесь введены третично-бутильные радикалы. Увеличение радикалов мало отразилось на положении максимума поглощения.

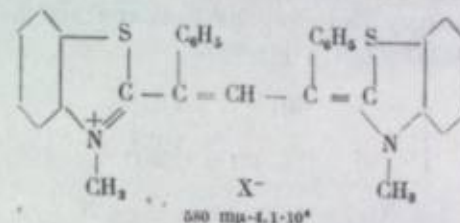
И. Н. Жмуровой был получен также тетразамещенный тиакарбоцианин с метильными радикалами и нитрогруппами в орто-положениях:



А. И. Киприанов и И. К. Ушенко в 1947 г. показали, что тиакарбоцианины, у которых при атомах азота стоят фенильные группы, а по соседству в 2, 2'-положениях цепочки находятся метилы, необычно глубоко окрашены:

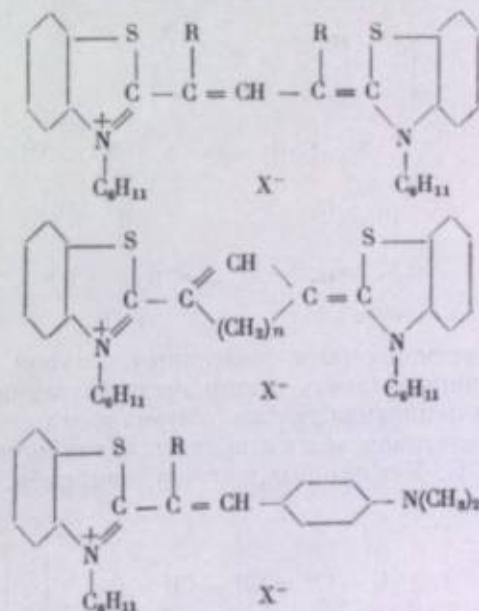


Это было приписано нами пространственным затруднениям, нарушающим копланарность ядер аналогично тому, как это наблюдается в монометицианинах [1]. Впрочем, тогда же было установлено, что если метильные и фенильные радикалы поменять местами, максимум поглощения смещается в сторону коротких волн, хотя экстинкция остается очень низкой.



Несомненно во всяком случае, что фенильные радикалы могут влиять на цвет не только своим объемом, но и своей ароматической природой, оттягивая электроны.

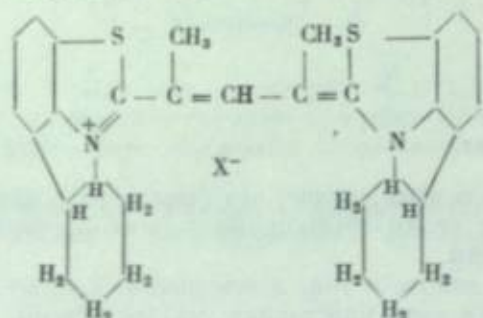
Чтобы решить вопрос о том, в чем именно состоит причина действия фенильных групп в этих красителях на поглощение: в их объеме или в их электронной природе, И. К. Ушенко получил недавно красители с циклогексильными остатками у атомов азота и сравнил их поглощение с соответствующими *N*-фенильными и *N*-этильными производными. Были получены красители трех типов.



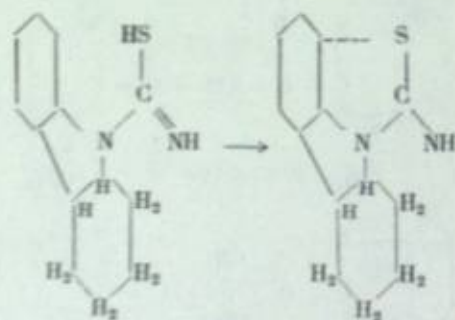
Исследование этих красителей показало, что циклогексилы по своему действию на цвет более подобны этильным группам, чем фенильным. В красителях-стирилах влияние на цвет циклогексильных противоположно влиянию фенилов. Циклогексилы смещают полосу поглощения по сравнению с этильными радикалами в сторону коротких волн, а фенилы — в сторону длинных волн. Несомненно, что и циклогексилы и фенилы действуют своим объемом, но у фенильных радикалов стерическое влияние настолько маскируется электронным, что при исследовании пространственных факторов фенильными радикалами лучше не пользоваться.



И у фенильных и у циклогексильных остатков имеется еще один недостаток, затрудняющий обсуждение их стерических влияний. Он состоит в свободном вращении этих радикалов около связи, соединяющей радикал с атомом азота. Для того, чтобы помешать свободному вращению циклогексидов и закрепить их примерно в плоскости тиазольного кольца, мы предприняли попытку синтезировать из гексагидрокарбазола цианиновый краситель следующего строения:

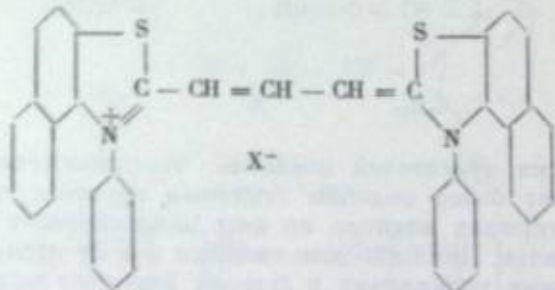


К сожалению, синтез этот не удалось осуществить именно из-за пространственных препятствий. По ходу синтеза было необходимо циклизовать путем окисления бромом в хлороформе соответствующую тиомочевину:



Расстояние между атомом серы и бензольным кольцом, указанное пунктиром, слишком велико, и связь в этом месте не замкнулась.

Несомненно, что фенильная группа у атома азота способна вращаться вокруг своей связи с атомом азота и принимать наиболее удобное положение в молекуле. И. К. Ушенко был получен, например, тиакарбоцианин:



в котором фенильные радикалы не могут располагаться в плоскости соседних ядер и вынуждены повернуться на  $90^\circ$ . Максимум поглощения этого красителя ( $602 \text{ m}\mu$ ) мало отличается от максимума поглощения его этильного аналога ( $598 \text{ m}\mu$ ).

Ван Дормель высказал предположение, что фенильная группа в мезоположении цепочки тиакарбоцианинов своими  $o, o'$ -водородными атомами вступает в сильное взаимодействие с атомами серы тиазольных колец (рис. 2) и вследствие этого фенил выходит из плоскости и перестает влиять на цвет [4]. В самом деле, максимум поглощения  $\beta$ -фенилтиакарбоцианина ( $560,5 \text{ m}\mu$ ) очень мало отличается от максимума поглощения незамещенного в цепи красителя ( $558 \text{ m}\mu$ ), несмотря на то, что именно  $\beta$ -место в цепочке тиакарбоцианинов, как мы видели, особенно чувствительно к замещению.

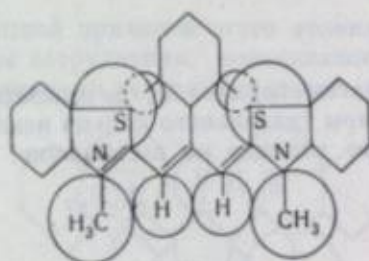
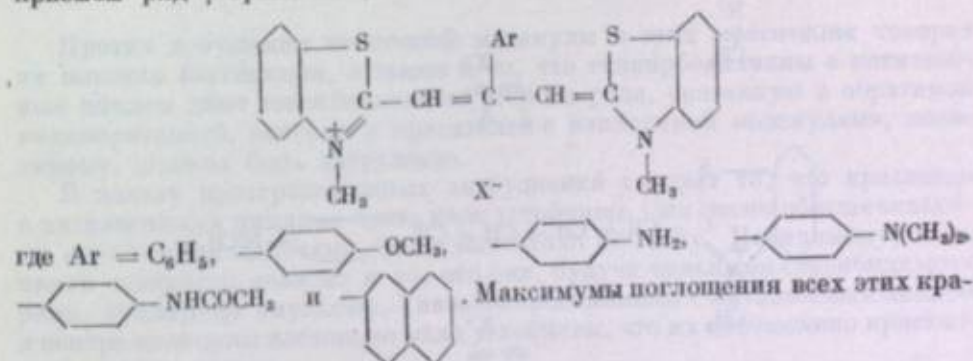
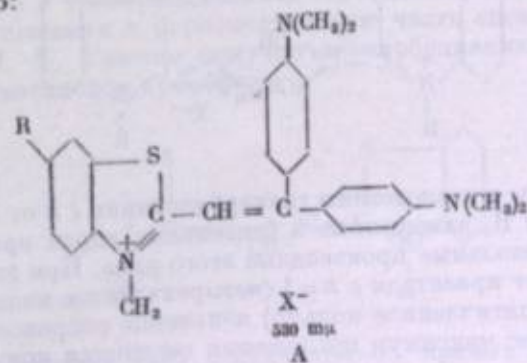


Рис. 2.

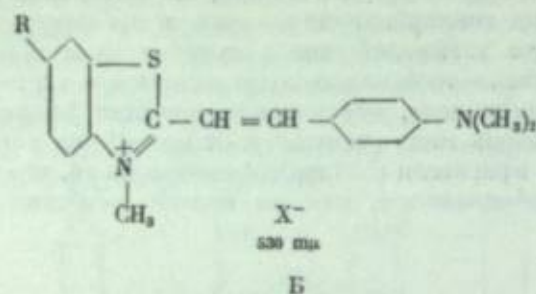
Это предположение Ван Дормеля согласуется с нашими наблюдениями. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко и Г. М. Оксенгендлер получили новым приемом ряд  $\beta$ -арилзамещенных тиакарбоцианинов вида



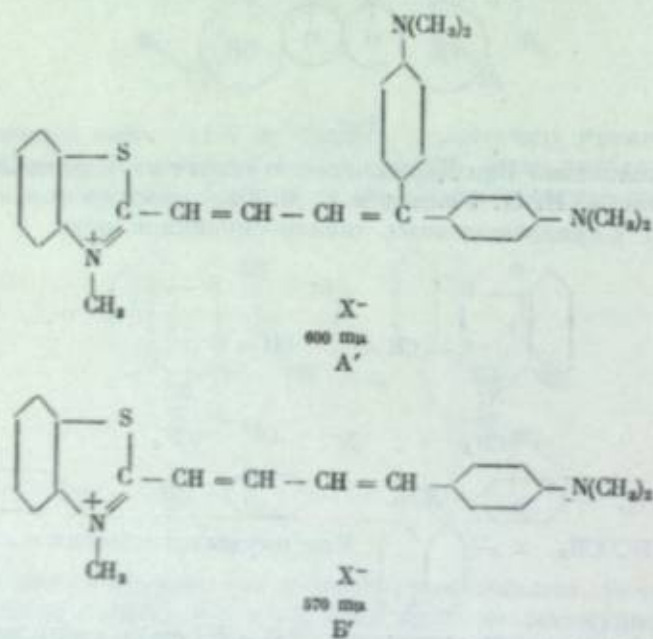
Точно так же десять стиролов типа А, полученных Г. М. Оксенгендлером, почти не отличались по их максимумам поглощения от соответствующих стиролов типа Б:



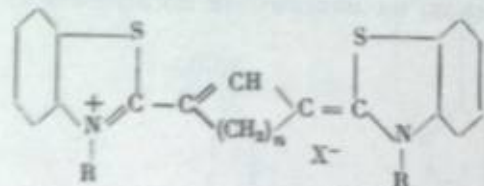




Но в виниленовых гомологах стирилов А', где взаимодействие между арильной группой и атомом серы тиазольного кольца исключено, арильный радикал оказывает сильное влияние на поглощение:



И. К. Ушенко весьма подробно исследовал группу α, γ-полиметилена-тиакарбоцианинов:



Были получены и исследованы тиакарбоцианины с n от 0 до 6 с различными радикалами R, замещенные в бензольных ядрах красители, нафто-тиазольные и тиазольные производные этого ряда. При этом было найдено, что переход от красителя с n=1 (четырёхчленное кольцо в центре молекулы) к n=2 (пятичленное кольцо) неизменно сопровождается резким скачком в окраске: максимум поглощения смещается примерно на 40 нм

в сторону длинных волн [6]. При дальнейшем росте кольца максимум поглощения опять смещается к коротким волнам:

n	λ <sub>max</sub>	E·10 <sup>-4</sup>
1	558	14,8
2	601	15,0
3	565	13,0
4	575	6,1

Наиболее естественной причиной этого явления можно было бы считать пространственные затруднения, возникающие между жестким пятизвенным кольцом и алкилами тиазольных колец (рис. 3).

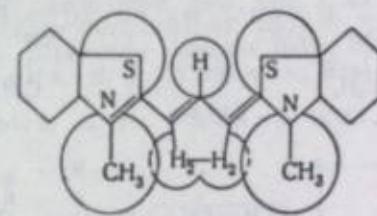


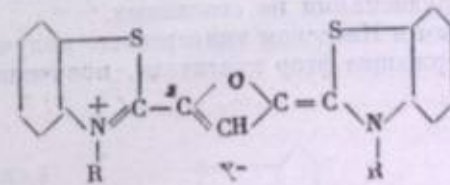
Рис. 3.

Против допущения неплоской молекулы в этих красителях говорит их высокая экстинкция, а также и то, что тиакарбоцианины с пятизвенным циклом дают сенсibilизацию второго рода, связанную с обратимой полимеризацией, которая у красителей с неплоскими молекулами, повидимому, должна быть затруднена.

В пользу пространственных затруднений говорит то, что красители с пятизвенными циклами очень мало устойчивы. Они легко обесцвечиваются кислотами и щелочами, легко выцветают на свету. Повидимому, от их малой стойкости зависит и то, что они, будучи сильными сенсibilizаторами, вуалируют эмульсию. Тиазолокарбоцианины с пятизвенным циклом в центре молекулы настолько мало устойчивы, что их невозможно кристаллизовать из спирта.

Недавно И. К. Ушенко нашел еще одно подтверждение того, что в красителях с пятизвенными циклами имеются пространственные затруднения. В мезо-метиновую группу красителя на место водородного атома были введены метил и этил. При этом наблюдалось резкое углубление цвета, тогда как обычно в тиакарбоцианинах такое замещение вызывает смещение полосы поглощения в коротковолновую часть спектра.

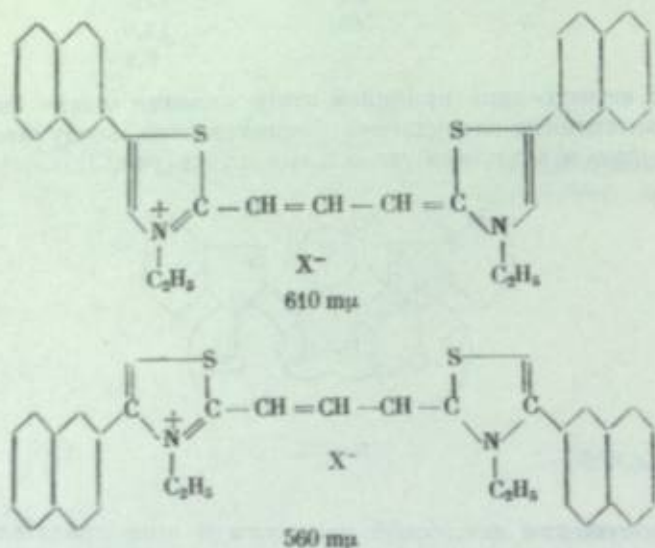
В 1950 г. И. К. Ушенко получил тиакарбоцианины с кислородным мостиком в трехметновом хромофоре:



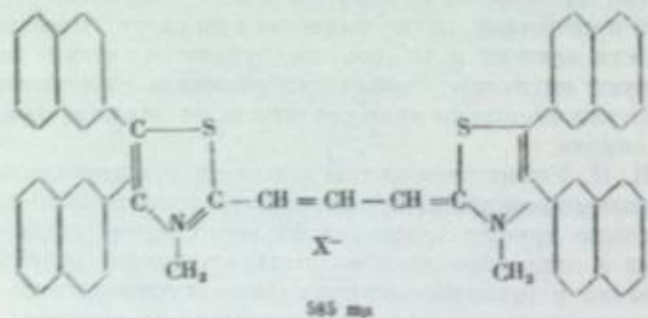
Их кривые поглощения мало отличаются от кривых соответствующих метилпроизводных.



Е. Д. Смч синтезировала в последнее время ряд тиазолокарбоцианинов с тяжелыми арильными радикалами в качестве заместителей в 4- и 5-положениях тиазольных колец. При этом установлено, что в 5-положении заместитель оказывает на цвет гораздо более сильное влияние, чем в 4-положении; то же наблюдал И. И. Левкоев на фенилзамещенных:



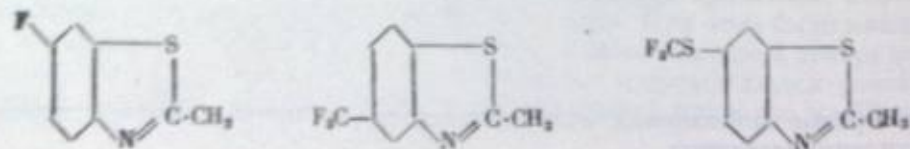
Замечательно, что краситель с теми же арильными радикалами одновременно и в 4- и в 5-положениях окрашен не так глубоко, как краситель с заместителем только в 5-положении:



Очевидно, что арильные радикалы мешают друг другу своим объемом.

В заключение я упомяну еще о работах Л. М. Ягупольского, с пространственными затруднениями не связанными.

Л. М. Ягупольским в Киевском университете получены и исследованы тиазианиновые, содержащие фтор красители, полученные им из следующих оснований:



Атомы фтора были введены также в  $\alpha, \gamma$ -положения цепочки тиакарбоцианина. На оптические свойства красителей введение атомов фтора оказывает мало влияния. Однако фтортиазианины более устойчивы к свету и к действию кислот, чем незамещенные тиазианины. Возможно, что благодаря своей большей светопрочности они найдут применение в качестве фильтровых красителей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Киприанов. Юбилейный сборник АН УССР. Киев, 1947, стр. 40.  
А. И. Киприанов, И. К. Ушенко. ЖОХ, 1950, 20, 141, 514. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1950, 492.  
И. К. Ушенко, ЖОХ, Укр. хим. журн., 1950, 16, 451.
2. И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, И. Н. Горбачева, А. Ф. Воине. Труды НИКФИ, 1944, вып. 7, 49.
3. Brooker et al. Chem. Rev., 1947, 41, 325.
4. Van Dormael. L'industrie chimique Belge, 1950, 15, 138.
5. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1950, 492.
6. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко. ЖОХ, 1950, 20, 139.



Л. И. ПЕТРУШКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции СЕНСibilизаторов  
НА БРОМИСТОМ СЕРЕБРЕ

## ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы состояла в изучении вопроса об обратимости адсорбции сенсibilизаторов на бромистом серебре. В качестве адсорбента был выбран порошок бромистого серебра, приготовленный путем перекристаллизации из насыщенного раствора бромистого аммония. При этом получался осадок, достаточно монодисперсный и состоящий в основном из отдельных кристалликов.

Были изучены два сенсibilизатора: ортохром-ТГ и замещенный оксакарбониланин.

Определение активной поверхности адсорбента представляет некоторую трудность. Наиболее распространены микротографическое, определение поперечного сечения, достаточно надежных результатов не случается. Поэтому удачно пытались определить поверхность пористых методом адсорбции в известном размере молекулы.

При определении адсорбированного на поверхности органическое соединение при взаимодействии с водой образует молекулярную пленку, подобную конденсированной пленке на воде. Так как площадь, занимаемая молекулой в конденсированной пленке, мала, органических соединений можно подсчитать, что площадь поверхности адсорбента, составленная из предположительно перекристаллизованного порошка, составляет определенное количество в зависимости от количества адсорбированного вещества.

## 1. Методика определения адсорбции сенсibilизаторов

Навеска 45 г бромистого серебра помещалась в сосуд с притертой пробкой и заливалась 60 мл раствора лауриновой кислоты в бензоле. Смесь встряхивалась механически до установления равновесия. После адсорбции отбиралась проба в 20 мл и переносилась в заранее взвешенный бюкс. Такое же количество исходного раствора кислоты помещалось в другой взвешенный бюкс. Обе пробы помещались в сушильный шкаф и бензол испарялся при 40—45°. Затем оба бюкса взвешивались. Количество адсорбированной кислоты определялось по разности.

Количество кислоты определялось также путем титрования спиртового раствора ее спирто-водным раствором 0,05 н. КОН. В качестве индикатора служил фенолфталеин. Однако вследствие перекакого изменения окраски индикатора при титровании более надежным является метод взвешивания.

десорбированного красителя также определялось путем измерения оптической плотности сенсibilизатора на спектрофотометре СФ-11.

## 2. Методика определения активной поверхности адсорбента

По изотерме адсорбции лауриновой кислоты на бромистом серебре определялось количество кислоты, насыщающее поверхность адсорбента. Подсчет поверхности адсорбента проводился по следующей формуле

$$S = 10^{-20} \cdot a \cdot N \cdot 20,5 : b,$$

где  $S$  — площадь адсорбента в  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $10^{-20}$  — переходный коэффициент от  $\text{А}^2$  к  $\text{м}^2$ ;  $a$  — адсорбированное количество кислоты в молях;  $N$  — число Авогадро; 20,5 — площадь молекулы кислоты в конденсированной пленке в  $\text{А}^2$ ;  $b$  — количество адсорбента в г.

## 3. Обсуждение результатов

Из рассмотрения приведенных на рис. 1 и 2 кривых общей адсорбции и необратимой адсорбции, построенных на основании процентных определений, видно, что первые порции сенсibilизатора адсорбируются

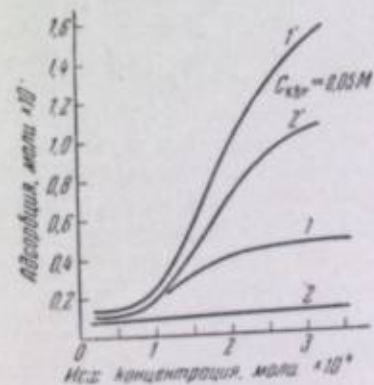


Рис. 1. Изотермы общей и необратимой адсорбции красителя ортохром-Т.

1, 1' — изотермы общей адсорбции; 2, 2' — изотермы необратимой адсорбции.

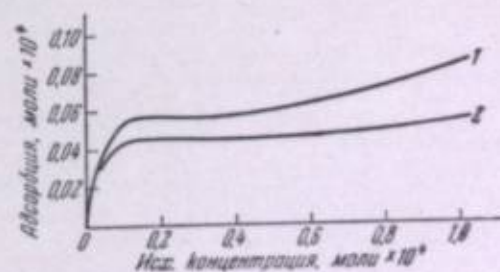


Рис. 2. Изотермы общей и необратимой адсорбции замещенного оксакарбониланина.

1 — изотерма общей адсорбции; 2 — изотерма необратимой адсорбции.

необратимо. Это объясняется, вероятно, тем, что сначала заполняются наиболее активные места поверхности адсорбента. Мономолекулярный



слой адсорбированного сенсibilизатора частично десорбируется. Возможно, что при этом сенсibilизатор смывается с менее активных частей поверхности адсорбента.

При больших концентрациях сенсibilизатора кривая необратимой адсорбции несколько поднимается. Можно предположить, что при больших концентрациях образуются комплексы красителя, один из катионов которых хорошо укрепляется на поверхности адсорбента.

Общая адсорбция сенсibilизатора ортохрома-Т в присутствии ионов брома (0,05 моль/л) повышается особенно резко при больших концентрациях. Кривая необратимой адсорбции также значительно поднимается. Если считать, что ионы брома способствуют образованию комплексов, то возможно, что за счет образования таких комплексов повышается адсорбция и уменьшается десорбция при больших концентрациях сенсibilизатора.

#### ВЫВОДЫ

Основные сенсibilизаторы адсорбируются необратимо, если не достигнуто полное насыщение поверхности.

Ионы брома увеличивают адсорбцию основных сенсibilизаторов и не вызывают их десорбции.

#### Часть третья

### ПРОЦЕСС ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

СОВЕТСКИЙ СОЮЗ НАУКИ И ТЕХНИКИ

Исследования в области фотографии, проведенные в СССР, в основном связаны с работами А. А. Мухоморова, А. С. Давыдова, Н. Д. Давыдова, А. Г. Бондарева, А. А. Мухоморова, А. Е. Писарева, С. И. Шарова, Н. П. Давыдова, А. В. Писарева, К. В. Мухоморова и других.

Исследования в области фотографии, проведенные в СССР, в основном связаны с работами А. А. Мухоморова, А. С. Давыдова, Н. Д. Давыдова, А. Г. Бондарева, А. А. Мухоморова, А. Е. Писарева, С. И. Шарова, Н. П. Давыдова, А. В. Писарева, К. В. Мухоморова и других.

Исследования в области фотографии, проведенные в СССР, в основном связаны с работами А. А. Мухоморова, А. С. Давыдова, Н. Д. Давыдова, А. Г. Бондарева, А. А. Мухоморова, А. Е. Писарева, С. И. Шарова, Н. П. Давыдова, А. В. Писарева, К. В. Мухоморова и других.

Исследования в области фотографии, проведенные в СССР, в основном связаны с работами А. А. Мухоморова, А. С. Давыдова, Н. Д. Давыдова, А. Г. Бондарева, А. А. Мухоморова, А. Е. Писарева, С. И. Шарова, Н. П. Давыдова, А. В. Писарева, К. В. Мухоморова и других.

Исследования в области фотографии, проведенные в СССР, в основном связаны с работами А. А. Мухоморова, А. С. Давыдова, Н. Д. Давыдова, А. Г. Бондарева, А. А. Мухоморова, А. Е. Писарева, С. И. Шарова, Н. П. Давыдова, А. В. Писарева, К. В. Мухоморова и других.

Исследования в области фотографии, проведенные в СССР, в основном связаны с работами А. А. Мухоморова, А. С. Давыдова, Н. Д. Давыдова, А. Г. Бондарева, А. А. Мухоморова, А. Е. Писарева, С. И. Шарова, Н. П. Давыдова, А. В. Писарева, К. В. Мухоморова и других.

Исследования в области фотографии, проведенные в СССР, в основном связаны с работами А. А. Мухоморова, А. С. Давыдова, Н. Д. Давыдова, А. Г. Бондарева, А. А. Мухоморова, А. Е. Писарева, С. И. Шарова, Н. П. Давыдова, А. В. Писарева, К. В. Мухоморова и других.



Г. П. ФАЕРМАН

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРОЯВЛЕНИЯ

Проявление является существенной стадией фотографического процесса. Без правильного понимания сущности проявления и основанного на этом понимании умения им управлять невозможен дальнейший прогресс фотографии. В настоящей статье сделан обзор современного состояния одной из теорий процесса фотографического проявления, так называемой электрохимической теории, развитием и обоснованием которой автор занимается уже около двадцати лет. В данной работе участвовали С. Г. Богданов, В. А. Вейденбах, А. И. Кан-Коган, С. И. Чербов, Н. Н. Шихкина, Н. В. Полякова, Е. Д. Воейкова и другие.

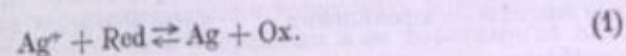
Помимо названной группы работников, существенный вклад в развитие электрохимической теории проявления был сделан Х. С. Багдасарьяном, Д. А. Франк-Каменецким, В. С. Анастасевичем, П. Д. Данковым и другими советскими исследователями, а также некоторыми иностранными учеными.

Каковы вопросы, на которые прежде всего должна ответить любая теория проявления? Этих вопросов, по нашему мнению, три.

Первый и важнейший вопрос — это вопрос о том, почему проявитель быстрее восстанавливает бромистое серебро, содержащее центры скрытого изображения, нежели бромистое серебро, не затронутое действием света. Далее, теория проявления должна объяснить назначение и действие веществ, входящих в состав проявителя. Наконец, теория должна указать связь между составом проявляющего раствора, временем проявления, температурой и другими факторами и получаемым в результате их совокупного действия фотографическим эффектом.

Первый вопрос будет затронут в статье Е. Д. Воейковой и автора [1]. Вторые два вопроса рассматриваются здесь в той мере, в какой это позволяет современное состояние разрабатываемой теории.

Фотографическое проявление представляет собой сложное сочетание ряда химических и физических процессов. В основе его лежит, как известно, реакция восстановления ионов серебра проявляющим веществом, приводящая к образованию металлического серебра и продуктов окисления проявляющего вещества:



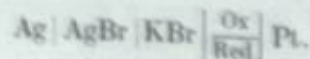
Источником ионов серебра могут служить сами восстанавливаемые кристаллы галоидного серебра фотографической эмульсии. В этом случае мы имеем дело с химическим проявлением. Ионы серебра могут быть введены в раствор проявителя в виде растворимой серебряной соли. В этом



случае будет происходить физическое проявление. (Особенностью является то, что является возможность проявить скрытое изображение, оставшееся на светочувствительном слое после предшествующего проявления (фиксирования).

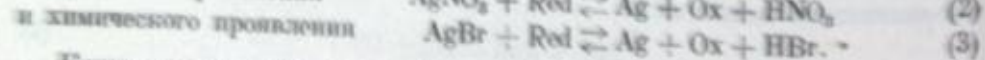
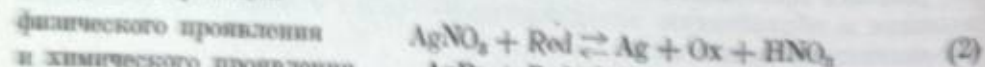
Реакцию (1) мы будем и дальше называть «реакцией проявления», чтобы отличить ее от «процесса проявления», составной частью которого она является. Эта реакция гетерогенна и протекает в среде диэлектрика, следовательно, или в жидких или в твердых светочувствительных слоях. Слои эти всегда нанесены на пленку, стекло или бумагу и, следовательно, только с одной стороны соприкасаются с проявляющим раствором. Сухой чувствительный слой в процессе проявления набухает, а также происходят другие разнообразные физические и химические процессы. Очевидно, что общий ход реакции проявления существенно осложняется параллельно протекающими процессами диффузии, набухания, растворения, кристаллизации и т. д. Кажется бы, задача разобраться в столь сложной совокупности явлений безнадежна. Однако доминирующая роль в процессе проявления играет реакция восстановления ионов серебра, а поэтому, рассматривая свойства этой реакции и действие факторов, на нее влияющих, можно довольно значительно продвинуться в понимании процесса проявления. Это рассмотрение следует вести с очень общих точек зрения, чтобы избежать исключать все частности и особенности той или иной конкретной обстановки опыта. Такую общую точку зрения предоставляет в наше распоряжение термодинамика. Она дает нам возможность, отделившись от вопроса о конкретном механизме протекания реакции, исследовать ее влияние, а также влияние на нее различных факторов.

Направление реакции, как известно, определяется величиной и знаком ее свободной энергии. Удобным способом измерения этой величины является измерение э. д. с. обратимого гальванического элемента, построенного на основе изучаемой реакции. Работами Т. П. Гранца, М. В. Савостьяновой, А. С. Тонора, П. В. Мейклера и других в настоящее время твердо установлено, что скрытое изображение представляет собой коллоидные частицы металлического серебра. Поэтому в нашем случае такой гальванический элемент может быть построен в результате сочетания серебряного или галогносеребряного электрода, погруженного в раствор проявителя с известной концентрацией ионов серебра или ионов галогена, и платинового электрода, погруженного в тот же раствор, содержащий восстановленную и окисленную формы проявляющего вещества.



Если реакция окисления — восстановления проявляющего вещества является обратимой, то платиновый электрод приобретает значение обратимого окислительно-восстановительного потенциала этого вещества в растворе.

Разность потенциалов этих электродов пропорциональна максимальной работе реакций



Когда разность потенциалов, а, следовательно, и максимальная работа, равна нулю, имеется состояние равновесия. Когда она положительна, реакция идет в направлении слова направо, т. е. происходит проявление, а когда отрицательна — в обратном направлении, т. е. происходит ослабление проявленного изображения.

Аналитическими выражениями сказанного являются уравнения:

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}} = \left[ E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] \right] - \left[ E_{\text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{RT}{nF} \ln f [\text{H}^+] \right], \quad (4)$$

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}} = \left[ E_{\text{AgBr}}^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Br}^-] \right] - \left[ E_{\text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{RT}{nF} \ln f [\text{H}^+] \right], \quad (5)$$

где

$$E_{\text{AgBr}}^0 = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{L}{[\text{Br}^-]}, \quad \text{а } L = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-].$$

Графически вытекающие из этих уравнений соотношения могут быть выражены следующей схемой.

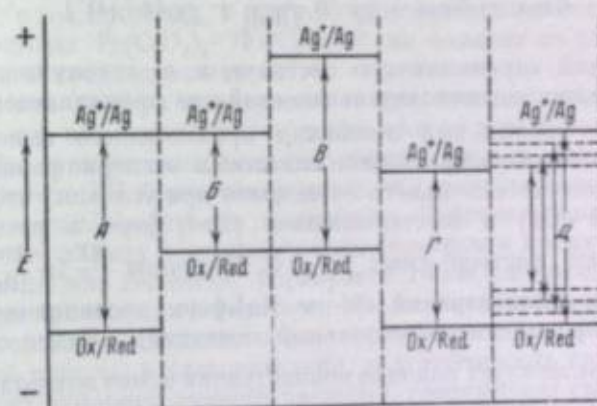


Схема разностей потенциалов «серебряной» и «проявляющей» систем для различных случаев фотографического проявления

А — обычное «химическое» проявление; Б — повышение потенциала «проявляющей» системы электроположительнее, уменьшает разность потенциалов «серебряной» и «проявляющей» систем и тем самым замедляет или вовсе прекращает проявление; В — «физическое» проявление протекает в кислом растворе проявителя вследствие увеличения разности потенциалов «серебряной» и «проявляющей» систем. Смещение потенциала «серебряной» системы в сторону положительных значений производится растворением в проявителе азотнокислым серебром; Г — бромистый калий смещает потенциал серебряной системы в сторону отрицательных значений, уменьшает тем самым разность потенциалов «серебряной» и «проявляющей» систем и замедляет проявление; Д — в проявителе, не забуференном в отношении концентрации ионов водорода и брома, в процессе проявления происходит сближение потенциалов «серебряной» и «проявляющей» систем. Уменьшение разности потенциалов этих систем вызывает истончение проявителя, т. е. замедление его действия.

Чтобы иметь основания термодинамически трактовать реакцию проявления, необходимо прежде всего быть уверенным в ее обратимости или, что то же самое, в обратимости рассмотренных выше гальванических элементов. Обратимость серебряного и галогенно-серебряного элементов была доказана неоднократно. Обратимость же окисления — восстановления проявляющего вещества должна быть специально установлена. Обратимость реакции проявления феррооксалатом калия была доказана прямыми



опытами Шепарда [2]. Обратимые окислительно-восстановительные потенциалы гидрохинона, парааминофенола и метилпарааминофенола (метола) в кислых растворах были измерены Бильманом, Физером и другими. С. Г. Богданов [3] был первым, кто измерил значения окислительно-восстановительных потенциалов парааминофенола и метола в щелочных растворах и специально поставленными опытами доказал их обратимость. Камерон [4] повторил и подтвердил эти опыты, а также измерил значения окислительно-восстановительных потенциалов гидрохинона в области  $pH > 8,0$ . Наконец, Рейндерс и де-Мише [5] измерили значения обратимых окислительно-восстановительных потенциалов растворов комплексных соединений ионов двух- и трехвалентного железа с анионами лимонной, малоновой, щавелевой и винной кислот.

Таким образом, в настоящее время не приходится сомневаться в обратимости реакции проявления, а следовательно, и в правомерности ее термодинамической трактовки.

Рассмотрим второй член разности в уравнениях (4) и (5):

$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{RT}{nF} \ln f / [\text{H}^+], \quad (6)$$

характеризующий «проявляющую систему», т. е. совокупность параметров, определяющих восстановительные свойства проявляющего вещества.

Здесь  $E_{\text{Red}}^0$  — нормальный потенциал проявляющего вещества. Это — константа, характеризующая данное вещество и численно равная значению окислительно-восстановительного потенциала при условии, что концентрации окисленной  $[\text{Ox}]$  и восстановленной  $[\text{Red}]$  форм в растворе равны друг другу и что раствор имеет  $pH = 0$ . Величина  $\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$  характеризует влияние концентраций  $\text{Ox}$ - и  $\text{Red}$ -форм проявляющего вещества на его окислительно-восстановительный потенциал. Наконец, величина  $\frac{RT}{nF} \ln f / [\text{H}^+]$  характеризует влияние концентрации ионов водорода в растворе на окислительно-восстановительный потенциал проявляющего вещества. Вид функции  $f / [\text{H}^+]$  зависит от конкретных свойств данного проявляющего вещества, его констант диссоциации и типа реакции окисления. Для гидрохинона эта функция имеет вид

$$\frac{RT}{2F} \ln (K_1 K_2 + K_2 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2),$$

для метола

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{K_1 K_2 + K_2 [\text{H}^+] + K_3 [\text{H}^+]^2}{K_2 + K_3 [\text{H}^+]}$$

При значениях  $[\text{H}^+]$ , лежащих в пределах от  $10^{-7}$  до  $10^{-10}$  М, оба эти выражения приводят к приблизительно линейной зависимости  $E_{\text{Red}}$  от  $pH$ . Таким образом, устраняется возможность влиять окислительно-восстановительный потенциал проявляющего раствора путем изменения его  $pH$  — возможности, которая была нами в дальнейшем широко использована.

Одним из первых следствий изложенного способа рассмотрения реакции проявления явилось объяснение роли щелочи в проявителе, данное в работе автора и Н. Н. Шишкиной [6] в 1931 г.

Как следует из уравнений (4) и (5), увеличение концентрации водородных ионов делает окислительно-восстановительный потенциал проявляющего вещества более отрицательным, т. е. увеличивает разность  $\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}}$ .

Максимальная работа реакции (1) при этом возрастает и проявление происходит быстрее. Если это объяснение роли щелочи справедливо, то действие проявителя не должно зависеть от изменения природы входящей в его состав щелочи при условии, что  $pH$  при этом остается неизменным. Специально поставленными опытами удалось показать, что действие проявителя в первом приближении не зависит от природы входящей в его состав щелочи и существенно зависит от  $pH$  проявляющего раствора. Значение  $pH$  для характеристики свойств проявителей было указано одновременно и независимо от нас Рейндерсом и Бейкерсом [7].

Если проявляющее действие проявителя зависит от окислительно-восстановительного потенциала проявляющего вещества в растворе, а роль щелочи в проявителе заключается в изменении окислительно-восстановительного потенциала проявляющего вещества путем изменения  $pH$  раствора, то следует ожидать, что в случае, когда окислительно-восстановительный потенциал проявляющего вещества не зависит от  $pH$ , действие проявителя, содержащего это вещество, также не будет зависеть от  $pH$ . Опыты проявления щавелево-железным проявителем в интервале  $pH$  от 4 до 8, т. е. в тех пределах, в которых окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} / \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  не зависит от  $pH$ , полностью подтвердили это предположение [8].

Независимость свойств проявителя от природы входящей в него щелочи имеет место, как было сказано выше, только в первом приближении. При более детальном рассмотрении результатов опытов уже в первой упомянутой работе [6] было обнаружено, что природа щелочи существенно сказывается на истощаемости проявителя. Действительно, при химическом проявлении, наряду с металлическим серебром и продуктами окисления проявляющегося вещества, образуется галонводородная кислота, при физическом проявлении — азотная. Кислота нейтрализуется щелочью, входящей в состав проявляющего раствора. Понижение  $pH$  проявителя в процессе его работы, а следовательно, и устойчивость свойств проявителя, зависит от буферной емкости раствора, создаваемой смесью веществ, входящих в его состав.

С. Г. Богданов и Н. В. Полякова [9] показали, что буферная емкость проявителя имеет значение не только с точки зрения сохранения неизменности свойств проявителя во всем его объеме, но сказывается также и на форме характеристической кривой проявляемого слоя.

На участках изображавшегося при проявлении металлического серебра, образуется и большое количество бромистоводородной кислоты. В проявителях с малой буферной емкостью это ведет к местному понижению  $pH$  на данном участке слоя и к соответствующему замедлению проявления. Таким образом, удалось не только объяснить сущность действия «выравнивающих» проявителей, но и сформулировать принципы составления рецептуры таких проявителей.

Существенное значение буферных свойств щелочи, входящей в состав проявителя, было обнаружено Н. Н. Шишкиной при выяснении возможности замены поташа содой. Выяснилось, что такая замена возможна без изменения свойств проявителя при условии, что сода не содержит бикарбоната натрия. В противном случае никаким увеличением концентрации соды невозможно достигнуть желаемого значения  $pH$  раствора. В этом факте нет ничего удивительного, если вспомнить, что смесь карбоната и бикарбоната натрия является хорошей буферной смесью и что  $pH$  буферного раствора почти не зависит от концентраций веществ, образующих буферную систему.



Влияние концентрации проявляющего вещества в проявителе на ход реакции проявления количественно учитывается выражением

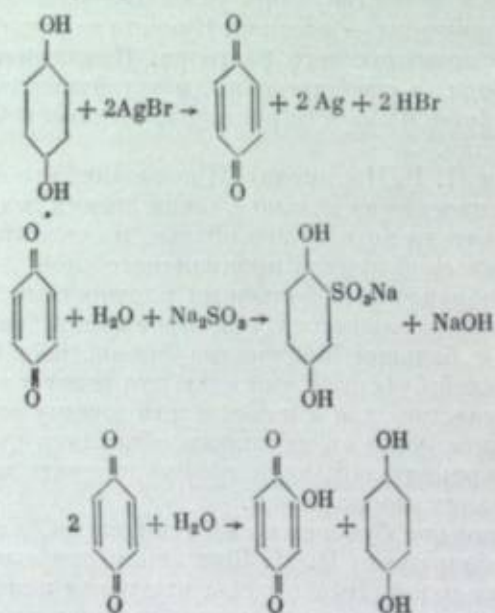
$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

в уравнениях (4), (5) и (6).

Концентрация [Red] в процессе проявления убывает, а [Ox] возрастает. Следовательно, величина  $E_{Red}$  становится электроположительнее, разность  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red}$  убывает, а проявление соответственно замедляется.

Такая картина действительно имеет место в проявителях типа щавелево-железного, быстро истощающихся в процессе проявления. Проявители с органическими проявляющими веществами в этом отношении значительно устойчивее. Эта устойчивость создается присутствующим в проявляющем растворе сульфитом. Роль сульфита, как участника сопряженной реакции окисления органических проявляющих веществ, замедляющего эту реакцию, была подробно выяснена в работах Н. А. Шилова [10]. С. Г. Богданов [3], измеряя окислительно-восстановительный потенциал раствора, содержащего метол и сульфит, титруемого раствором красной кровяной соли, показал, что окислительно-восстановительный потенциал такого раствора остается постоянным до тех пор, пока к нему не будет добавлено количество красной кровяной соли, необходимое для окисления находящегося в растворе сульфита. Только после этого потенциал начинает изменяться, вследствие накопления в растворе окисленной формы метола.

Леман и Тауш [11] показали, что окисленная форма проявляющего вещества реагирует с сульфитом по схеме



Моносulfонат гидрохинона в свою очередь является проявляющим веществом, хотя и более слабым. Он окисляется в дисulfонат по аналогичной схеме. Таким образом, присутствующий в растворе проявителя сульфит, реагируя с окисленной формой проявляющего вещества, предотвращает ее накопление в растворе и связанное с этим торможение реакции проявления. Ивэнс и Генсон [12] обратили внимание на то, что опыт

С. Г. Богданова указывает на достаточно быстрое протекание реакции между хиноном или хинонином и сульфитом. Таким образом, пока присутствует сульфит, в растворе не происходит накопления окисленной формы проявляющего вещества. Концентрация ее остается малой и, как они предположили, постоянной. В результате окислительно-восстановительный потенциал остается на постоянном и наиболее отрицательном уровне, что и наблюдал С. Г. Богданов. В то же время это означает, что выражение  $E_{Red} = E_{Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$  при постоянном pH обращается в

$$E_{Red} = E_n - \frac{RT}{nF} \ln [Red], \quad (7)$$

т. е. окислительно-восстановительный потенциал проявляющего вещества оказывается линейно зависящим от логарифма концентрации его в растворе. Если принять, что скорость реакции проявления пропорциональна величине  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red}$ , то можно ожидать, что средняя скорость проявления, характеризуемая оптической плотностью проявленного изображения (при постоянном количестве освещения), получаемой за некоторое постоянное время проявления, будет находиться в линейной зависимости от логарифма концентрации проявляющего вещества. Эта зависимость отчетливо подтверждается при пересчете по уравнению (7) данных А. И. Кан-Когана [13], впервые исследовавшего зависимость скорости проявления от концентрации проявляющего вещества в условиях постоянства pH проявляющего раствора.

В. А. Вейденбах и Е. А. Карлович [14] показали, что та же линейная зависимость имеет место и при цветном проявлении, когда роль сульфита как агента, связывающего окисленную форму проявляющего вещества, в значительной степени исполняет краскообразующая компонента.

Реакция между сульфитом и окисленной формой проявляющего вещества превращает процесс проявления в необратимый. Она делает невозможным достижение равновесия реакции проявления (1), сдвигая ее по уравнению вправо, но не превращая ее, однако, в необратимую и не нарушая тем самым правомерности ее термодинамической трактовки.

Отсутствие или минимальная концентрация окисленной формы проявляющего вещества в содержащих сульфит растворах проявителей является причиной того, что прямые измерения окислительно-восстановительных потенциалов этих растворов не дают воспроизводимых значений равновесных потенциалов проявляющих веществ, а зависят от кинетических соотношений реакций, протекающих на платиновом электроде, в том числе и реакции окисления проявляющего вещества кислородом воздуха.

Переходя к рассмотрению потенциала «серебряной» системы, определяемого величиной

$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+] \quad \text{и} \quad (8)$$

$$E_{Ag} = E_{AgBr}^0 - \frac{RT}{F} \ln [Br^-], \quad (9)$$

мы прежде всего устанавливаем, что уравнения (8) и (9) дают количественное выражение влияния концентрации растворимого бромида на ход проявления. Из уравнения (9) следует, что с увеличением концентрации ионов брома в растворе потенциал центра проявления, если рассматривать этот последний как частицу массивного серебра, становится электроотрицательнее, а разность  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red}$  уменьшается, и, следовательно, проявление замедляется. Линейная зависимость средней скорости



проявления от логарифма концентрации ионов брома была установлена Нитцем [15] и подтверждена в наших опытах.

В доказательство того, что значение потенциала центра проявления, по крайней мере отчасти проявленного, тождественно с потенциалом бромосеребряного электрода, погруженного в раствор проявителя, можно привести большое число опытов, выполненных различными авторами [16, 12]. Сущность этих опытов состоит в том, что пленки с предварительно немного проявленным, но неотфиксированным, фотографическим изображением помещаются в растворы с различными известными значениями окислительно-восстановительного потенциала и с известной концентрацией ионов брома.

Оказывается, что если окислительно-восстановительный потенциал раствора отрицательнее потенциала бромосеребряного электрода в этом растворе, то происходит дальнейшее проявление. Если же, напротив, он положительнее, то проявленное изображение растворяется. При равенстве обоих потенциалов не происходит никаких изменений плотности предварительно проявленного изображения.

Рейндерс [16], однако, сделал наблюдение, что для начала проявления экспонированного, но предварительно не проявленного, скрытого изображения нужна некоторая минимальная положительная разность потенциалов  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red} \approx 80-100$  мв, названная им «критической». Предполагая, что очень малые частицы серебра, образующие начальные центры проявления, вследствие большей растворимости имеют более отрицательный потенциал, чем крупные частицы, Рейндерс сделал попытку подсчитать размер центра проявления. Если даже оставить без рассмотрения этот довольно ориентировочный расчет, то все же предположение об отличии электрохимического потенциала очень малой частицы от потенциала более крупной представляется весьма вероятным. К сожалению, этот вопрос, важный не только для теории проявления, совершенно не исследован.

Физическое проявление может быть осуществлено только в кислых растворах. В щелочных растворах выпадение серебра из раствора проявителя происходит так быстро, что о проявлении не может быть речи. Мы знаем теперь, что подкисление проявителя резко понижает восстановительную способность проявляющего вещества, так как оно делает его окислительно-восстановительный потенциал более электроположительным. При той очень малой концентрации ионов серебра в растворе, которая достигается ввиду растворения бромистого серебра, разность потенциалов  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red}$  становится настолько малой, что реакция химического проявления практически не идет. Если же в раствор проявителя ввести ионы серебра, как это делается при физическом проявлении, путем растворения азотнокислого серебра или какой-либо комплексной серебряной соли с подходящей константой распада, то создается необходимая величина  $E_{Ag}$  и  $\Delta E$  и проявление происходит. В этом случае не требуется уже наличия бромистого серебра в слое. Опыты, проведенные автором и Н. Н. Шишкиной [17], подтвердили правильность такого понимания сущности физического проявления и, как нам кажется, показали, что различие между двумя способами проявления не имеет принципиального характера. Таким образом, рассмотрение с термодинамической точки зрения реакции проявления на основе уравнений (4) и (5) позволяет понять значение всех обычно применяемых составных частей проявителя и количественно учесть влияние изменения их концентраций на ход проявления. Таким образом, мы получаем ответ на второй из поставленных выше вопросов.

Ответ на третий вопрос — о связи между составом проявителя, условиями проявления (временем, температурой, размешиванием и т. п.) и получаемым фотографическим эффектом, т. е. оптической плотностью проявленного изображения, — значительно сложнее. Сложность эта происходит не только из-за экспериментальных трудностей, возникающих при кинетических исследованиях, но имеет принципиальный характер. Сущность затруднений состоит в том, что между «химическим средством» реакции, характеризуемым величиной максимальной работы, свободной энергии или какой-либо иной термодинамической функции, и скоростью реакции не существует однозначной зависимости. Здесь нет возможности рассматривать этот чрезвычайно важный и интересный вопрос. Формулируя его современное состояние, можно сказать, что для данной, уже происходящей, элементарной (не осложненной какой-либо последовательностью стадий, побочными реакциями и т. п.) реакции, в некотором интервале характеризующих ее величин максимальной работы, можно ожидать приблизительной пропорциональности между «средством» и скоростью этой реакции. Скорости различных реакций при равных величинах «средства» могут быть самые разнообразные. Но для элементарных реакций какого-либо одного вещества с серией близких по свойствам веществ, например с соседними членами гомологического ряда или некоторыми продуктами замещения, не отличающимися от исходного по своему строению, можно в отдельных случаях установить равенство скоростей реакций при равных значениях свободных энергий.

В литературе имеется уже некоторое число примеров реакций подобного рода [18, 19].

Реакция проявления является, по видимому, одной из таких реакций. В ряде случаев экспериментально была установлена линейная зависимость между скоростью проявления и величиной разности потенциалов  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red}$  [20, 16].

В качестве меры скорости проявления в этих случаях принималась либо величина оптической плотности изображения, полученной за некоторое время проявления при постоянном количестве освещения, либо величина, обратная продолжительности проявления до достижения некоторой заданной плотности. Н. Н. Шишкиной [20] для парааминофенола и метола было показано, что характеризуемая таким образом скорость проявления линейно возрастает с ростом рН проявителя, т. е. с увеличением разности потенциалов  $\Delta E$ . Конечно, коэффициенты в уравнении прямой для каждого проявителя различны и изменяются в широких пределах. Разумеется, описанный способ характеристики скорости не пригоден для реакций с большим индукционным периодом. Такие же результаты, т. е. линейность зависимости, были получены нами с Н. Н. Шишкиной [21] недавно для цветного проявителя, т. е. растворов диэтилпарааминофенола и этилоксиэтилпарааминофенола. Некоторые иностранные авторы установили линейную зависимость между  $\Delta E$  и  $D$  проявленного изображения при проявлении комплексными солями железа [15], амидом [11] и другими проявителями.

Измерения окислительно-восстановительных потенциалов парааминофенола и метола, проведенные С. Г. Богдановым при различных рН растворов и различных температурах, дали отсутствовавший ранее материал для различного рода сопоставлений.

Выяснилось, что если приготовить растворы парааминофенолового и метолового проявителей, тождественные во всех отношениях, за исключением природы проявляющих веществ, и создать такие значения рН этих растворов, при которых окислительно-восстановительные



потенциалы метола и парааминофенола одинаковы, то эти растворы проявляют совершенно одинаково [22].

Та же закономерность будет иметь место и при другой температуре, если учесть изменение окислительно-восстановительных потенциалов этих веществ с температурой. Н. Н. Шишкина [23] получила результаты, подтверждающие сказанное, вследствие чего мы не останавливаемся на этом вопросе; укажем лишь, что таким образом в область электрохимической теории проявления включается такой важный фактор, как влияние температуры.

Как известно, до сих пор влияние этого фактора оставалось вне рассмотрения какой бы то ни было теорией.

Здесь были наложены по преимуществу результаты, полученные в нашей лаборатории. Как уже указывалось, существенный вклад в развитие электрохимической теории проявления внес Х. С. Багдасарьян [24]. Он приложил кинетическую теорию электродных потенциалов, развитую А. Н. Фрумкиным [25], к случаю фотографического проявления и, опираясь на нее, вывел уравнение, связывающее скорость проявления с разностью потенциалов  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red}$ :

$$\frac{d[Ag]}{dt} = K_3 \frac{F}{RT} [Ox][Ag^+]^{\gamma} \Delta E \cdot S. \quad (10)$$

В своей статье Х. С. Багдасарьян пишет: «Так как уравнение имеет очень ограниченную область применения, то оно, очевидно, не может служить теоретическим основанием для утверждений Рейндерса и Фаермана о существовании некоторой универсальной и простой (пропорциональной!) зависимости между скоростью физического и химического проявления и величиной  $\Delta E$ »; далее: «Экспериментальный материал, приводимый этими авторами, не дает оснований для такого утверждения». Однако ни автор данной статьи, ни, насколько известно, Рейндерс, никогда не утверждали, что существует «универсальная» зависимость между скоростью проявления и  $\Delta E$ . Существование такой зависимости скорее вытекает из уравнения Багдасарьяна. Оговорка Х. С. Багдасарьяна является по сути дела словесной маскировкой того, что из его уравнения эта зависимость (конечно, вообще говоря, не универсальная) непосредственно вытекает. Здесь не место критически разбирать работу Х. С. Багдасарьяна, в которой, по нашему мнению, содержится ряд ошибок, проистекающих от формального переноса теории А. Н. Фрумкина на процесс проявления, без учета конкретных условий протекания последнего. Нам представляется, что уравнение (10), согласно которому скорость проявления оказывается пропорциональной концентрации окисленной формы проявляющего вещества, в этой части противоречит фактам и неправильно, хотя и построено на правильных исходных положениях. Опыты, сделанные разными авторами с довольно большим числом проявителей, обнаружили наличие линейной зависимости между скоростью проявления и  $\Delta E$ . Коэффициенты в уравнении прямой для различных веществ, разумеется, различны. Эту экспериментально найденную зависимость не следует «теоретически» опровергать, а следует теоретически осмыслить, что, мне кажется, можно сделать на основании той же теории электродных потенциалов А. Н. Фрумкина. Крупной заслугой Х. С. Багдасарьяна является распространение этой теории на процесс фотографического проявления, что, как будет показано в статье автора и Е. Д. Воейковой, позволяет построить электрохимический механизм процесса проявления, т. е. охватить с электрохимической точки зрения все вопросы теории проявления, сформулированные выше.

Мы не рассматриваем других теорий проявления. Некоторые из них имеют только исторический интерес, другие, как, например, адсорбционная теория, еще живут. Но ни одна из них не в состоянии охватить такой разнообразный круг явлений, относящихся к фотографическому проявлению, какой охватывается электрохимической теорией. Ни одна из них не приводит к количественным закономерностям, а потому позволительно сомневаться, чтобы в споре об истине победа осталась на их стороне.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Фаерман, Е. Д. Воейкова. Настоящий сборник, стр. 174.
2. S. E. Sheppard, C. E. Kenneth Mees. Untersuchungen über die Theorie des photographischen Prozesses, 1912, стр. 106.
3. С. Г. Богданов. ЖФХ, 1934, 5, 1445; 1936, 7, 733.
4. A. E. Cameron. Journ. Phys. Chem., 1938, 42, 1217.
5. W. Reinders, C. H. de Minjer. Rec. Trav. Chim. de Pay-Bas, 1938, 57, 594.
6. Г. П. Фаерман, Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1932, 3, 390.
7. W. Reinders, W. Beukers. Ber. VIII Intern. Kongress wiss. Photogr. Dresden, 1932, стр. 171.
8. Г. П. Фаерман, Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1934, 5, 464.
9. С. Г. Богданов, Н. В. Полюкова. ЖПХ, 1950, 23, 702.
10. Н. А. Шилов. К теории фотографического проявителя. М., 1914.
11. E. Lehmann, E. Tausch. Phot. Korr., 1935, 71, 17.
12. R. M. Evans, W. T. Hanson. Journ. Phys. Chem., 1937, 41, 509.
13. А. И. Кан-Коган. Фотохимпром., 1924, 2, № 3, 35.
14. В. А. Вейденбах, Е. А. Карнович. ЖФХ, 1951, 25, 929.
15. А. Н. Nietz. Theorie of Development. 1922.
16. W. Reinders. Journ. Phys. Chem., 1934, 38, 783.
17. Г. П. Фаерман, Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1934, 5, 456.
18. Л. Гаммет. Успехи химии, 1936, 5, 270.
19. O. Dimroth. ZS angew. Chem., 1933, 46, 571.
20. Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1937, 10, 848.
21. Г. П. Фаерман, Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1951, 85, 1026.
22. Г. П. Фаерман. С. Р. IX Congrès intern. fotogr. Paris, 1935, стр. 198.
23. Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1948, 22, 331.
24. Х. С. Багдасарьян. ЖФХ, 1943, 17, 336.
25. А. Н. Фрумкин. Труды 2-й конференции по коррозии металлов. Изд. АН СССР, 1940, стр. 5.



К. С. ЛЯЛИКОВ и В. Н. ПИСКУНОВА

### МИКРОФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОЯВЛЕНИЯ

Микрофотографические исследования процесса проявления были проведены в свое время К. В. Чибисовым, а затем значительно позже А. И. Рабиновичем, Фризером и другими советскими и иностранными исследователями. Эти работы сыграли большую роль в развитии теории фотографических процессов. В ранее проведенных исследованиях вопросы теории проявления большей частью решались только с качественной стороны. А. И. Рабинович впервые использовал микрофотографический метод для получения количественных данных. Новейшее развитие микрофотографической техники, в особенности применение электронного микроскопа, позволило заново исследовать некоторые из изучавшихся ранее проблем.

В этой работе мы поставили задачу разработать некоторые методы исследования процесса проявления, позволяющие приблизиться к решению принципиально важных вопросов теории проявления. В качестве таковых мы выбрали прежде всего вопрос об абсолютной скорости роста кристаллов серебра в процессе проявления и вопрос о том, как происходит отложение атомов на растущем кристалле: из раствора или непосредственно из твердого бромистого серебра.

Первый вопрос очень близок к тому, который уже однажды решался А. И. Рабиновичем путем изучения скорости проявления крупных микрокристаллов бромистого серебра (эмульсионных зерен) непосредственно во время наблюдения<sup>1</sup>. Однако электронно-микроскопические наблюдения показали, что проявленное серебро, видимое в оптический микроскоп как сплошная частица серебра, на самом деле является сложным переплетением нитевидных монокристаллов серебра.

Таким образом, изучая проявленное серебро в оптический микроскоп, мы получаем только приблизительное представление об истинных размерах частицы металлического серебра.

Первая попытка применить электронный микроскоп к изучению размеров кристаллов серебра, получающихся при проявлении крупных эмульсионных зерен, показала полную невозможность определения истинных размеров монокристаллов серебра. Это становится особенно ясным при рассмотрении стереоскопических снимков (см. рис. 1) зерна негативной эмульсии, проявленного в течение 20 сек. в нормальном амидоловом проявителе<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В данной статье авторы применяют термин «эмульсионные зерна» вместо принятого в других статьях термина «эмульсионные микрокристаллы». — *Ред.*

<sup>2</sup> Для удобства стереоскопического рассмотрения оригинал уменьшен вдвое.

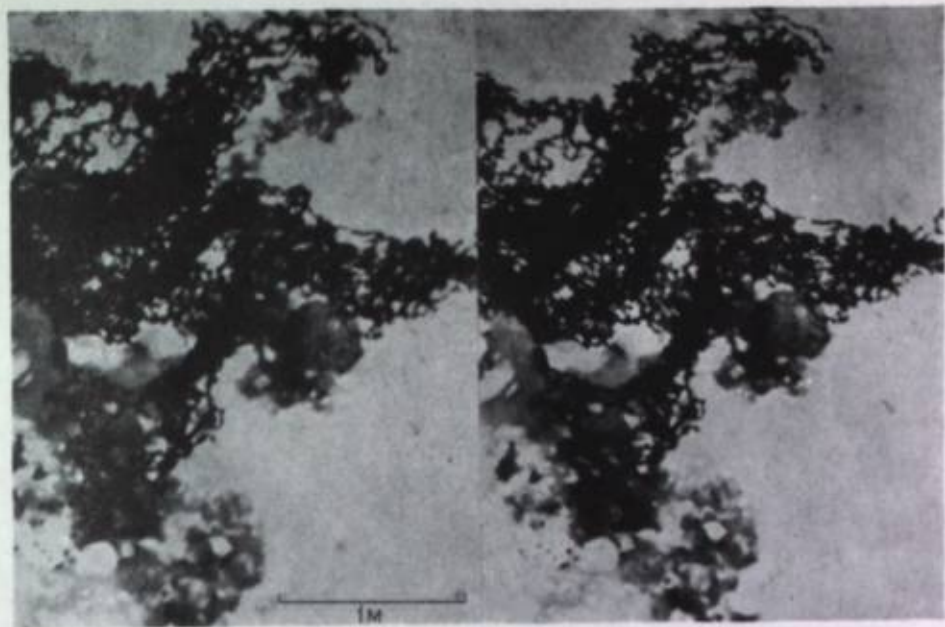


Рис. 1. Стереопара зерна негативной эмульсии, проявленного в течение 20 сек. в амидоловом проявителе.

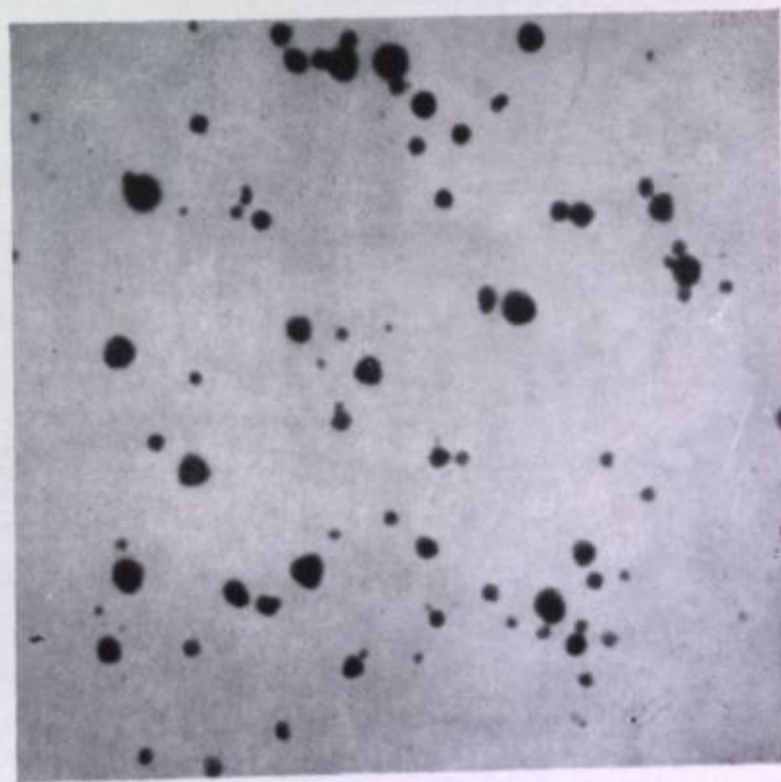


Рис. 2. Микрофотография зерен эмульсии Микрат-200. Увеличение 25 000 раз.



Чтобы иметь возможность измерить кристаллы серебра, мы решили изучать проявление более мелких эмульсионных зерен. Зерна эмульсии Микрат-200 оказались достаточно мелкими и позволили изучать последовательные стадии процесса проявления. На рис. 2 и 3 представлены, соответственно, микрофотография зерен этой эмульсии и кривая распределения зерен по размерам, построенная на основании измерения 307 зерен. Результаты измерений даны в табл. 1.

Таблица 1

Классы зерен в предельных радиусах, выраженных в сотых долях микрона	Число зерен данного класса	Классы зерен в предельных радиусах, выраженных в сотых долях микрона	Число зерен данного класса
0,5	3	7	17
1	26	8	11
2	44	9	11
3	50	10	11
4	44	11	1
5	47	12	1
6	41		

Наибольший диаметр зерен составляет около 0,2  $\mu$ , наименьший — 0,01  $\mu$  и средний — около 0,1  $\mu$ . Экспонированная пленка проявлялась в течение 2, 4, 8 и 16 минут в парафенилендиаминно-глициновом проявителе следующего состава:

Сульфит натрия безводный . . . . .	90 г
Парафенилендиамин, основание . . . . .	10 »
Глицин . . . . .	6 »
Вода . . . . .	до 1000 мл

Затем пленка фиксировалась и промывалась. После этого эмульсия плавилась, смывалась с пленки и после сильного разбавления наносилась на тонкую коллоксилиновую пленку для электронно-микроскопического исследования. Электронные микрофотографии делались на микроскопе ЭМ-3 при 40 кВ ускоряющего напряжения с полюсными наконечниками малого увеличения, на третьей ступени увеличения. Это дает электронное увеличение приблизительно в 10 000 раз. С негативов делались увеличенные изображения так, что окончательное увеличение всегда было в 50 000 раз.

Частицы серебра, образующиеся в течение 2 минут проявления, еще очень мелки. На снимке они представляются практически шарообразными

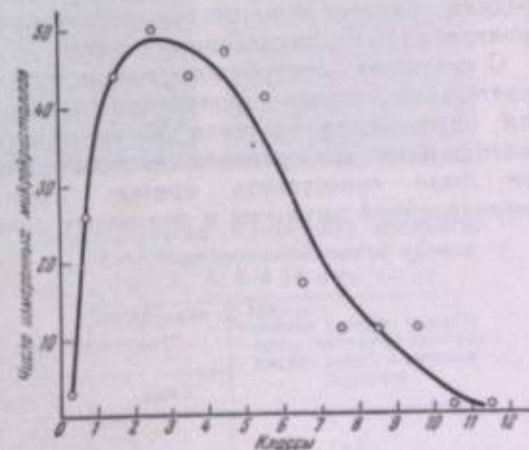


Рис. 3. Кривая распределения по размерам зерен эмульсии Микрат-200.



и измерение их никакого труда не представляет, если не считать того, что самые мелкие из них уже лежат на пределе разрешающей способности электронного микроскопа и поэтому измеряются с небольшой точностью. При дальнейшем проявлении, например уже при 4 мин., появляются типичные для химического проявления ленточные монокристаллы. Наиболее крупными они делаются в последние моменты проявления, при этом причудливо изгибаются. Ширина этих ленточек может быть довольно надежно оценена в 0,02  $\mu$ . Толщина их, легко находящаяся в тех местах, где ленточка перекручивается, может быть оценена приблизительно в 0,005  $\mu$ . Таким образом, если измерить длину отдельного монокристалла, то можно определить его массу. При измерении длины прежде всего возникает вопрос: лежит ли ленточка в одной плоскости?

Ответ на этот вопрос дает электронно-микроскопическая стереофотография. Промеры, сделанные на стереокомпараторе, показали, что такие одиночные ленточные кристаллы всегда лежат в одной плоскости. Иногда невозможно решить, имеем ли мы дело с одним монокристаллом или с двумя, случайно сцепившимися при изготовлении препарата, но процент таких сомнительных случаев сравнительно невелик. Мы полагаем, что если изучать процесс проявления на эмульсиях, еще более высокодисперсных, чем Микрат-200, то этот источник ошибки может быть сведен на нет. Измерение длины монокристаллов производилось на снимках с большой точностью с помощью циркуля.

Таким образом, при измерении размеров ленточных монокристаллов сомнительным является только один из множителей, а именно их толщина. Мы принимали в этой работе, что монокристаллы растут только в одном направлении и, следовательно, ширина и толщина монокристалла остаются постоянными. Если принять это довольно правдоподобное допущение, то мы, во-первых, можем сделать вывод, что размеры ленточных кристаллов определяются нами с точностью до постоянного множителя. Во-вторых, это допущение позволит в дальнейшем определить и величину этого множителя. Для этого необходимо знать средний размер эмульсионных зерен до проявления и затем определить вышеуказанным способом средний размер монокристаллов серебра, получающихся при полном проявлении этих эмульсионных зерен.

С помощью электронного микроскопа невозможно наблюдать последовательные стадии проявления одного и того же зерна. Поэтому для определения скорости роста кристаллов серебра в процессе проявления нами был применен статистический метод. Для того чтобы удобнее было сопоставить кривые распределения по величине зерен непроявленной эмульсии и ленточных кристаллов проявленного серебра,

Таблица 2

Классы зерен в эквивалентных радиусах, выраженных в сотых долях микрона	Число зерен при различном времени проявления			
	2 мин.	4 мин.	8 мин.	16 мин.
0,5	46	7	3	10
1	173	29	23	26
2	78	52	37	28
3	17	53	39	57
4	4	7	18	23
5	—	—	2	14

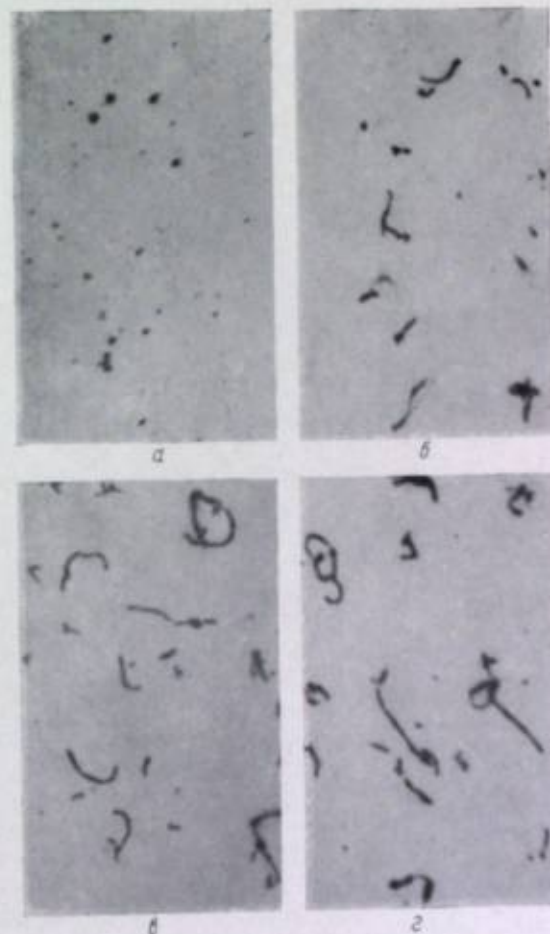


Рис. 4. Зерна эмульсии Микрат-200, проявленные в парафенилендиаминглициновом проявителе в течение 2, 4, 8 и 16 мин. (а—д).

Увеличение 25 000 раз



Таблица 3

Время проявления	2 мин.	4 мин.	8 мин.	16 мин.
Средний размер проявленных зерен, выраженный числом атомов серебра . . . . .	$1,7 \cdot 10^6$	$3,88 \cdot 10^6$	$5,53 \cdot 10^6$	$7,84 \cdot 10^6$

размеры последних выражались через радиусы шариков, равных по массам измеренным ленточным монокристаллам.

На рис. 4, а — г приведены микрофотографии зерен эмульсии Микрат-200, проявленных в парафенилендиамино-глициновом проявителе в течение 2, 4, 8 и 16 мин., на рис. 5 — кривые распределения по размерам проявленных зерен эмульсии Микрат-200. В табл. 2 дана сводка экспериментальных данных по измерению проявленных зерен.

По этим данным были вычислены следующие средние размеры проявленных зерен, выраженные числом атомов серебра, образующих монокристалл (см. табл. 3.).

Кривая, построенная по этим данным, приводится на рис. 6. Конечно, преждевременно делать окончательные выводы на основании одной только серии измерений. Тем не менее можно сказать, что наши данные подтверждают прежние наблюдения А. И. Рабиновича: в начале процесса проявления рост кристаллов идет с некоторым ускорением (т. е. является автокаталитическим), а затем наблюдается замедление роста кристаллов.

Недостатком нашего метода по сравнению с методом А. И. Рабиновича является то, что изучается только средний размер проявленных кристаллов. Преимуществом же является то, что действительно определяется размер отдельных кристаллов серебра. Приведенные цифры позволяют проверить и данную А. И. Рабиновичем вероятную величину частицы скрытого изображения в 20 000 атомов серебра. Согласно нашим измерениям через 2 мин. проявления средний размер проявленных частиц равен  $1,7 \cdot 10^6$  атомов. При этом на снимке можно наблюдать много частиц с размерами меньше 31 000 атомов. Очевидно, что размеры частиц скрытого изображения должны быть значительно меньше последнего из размеров, а следовательно, и меньше размеров, данных А. И. Рабиновичем.

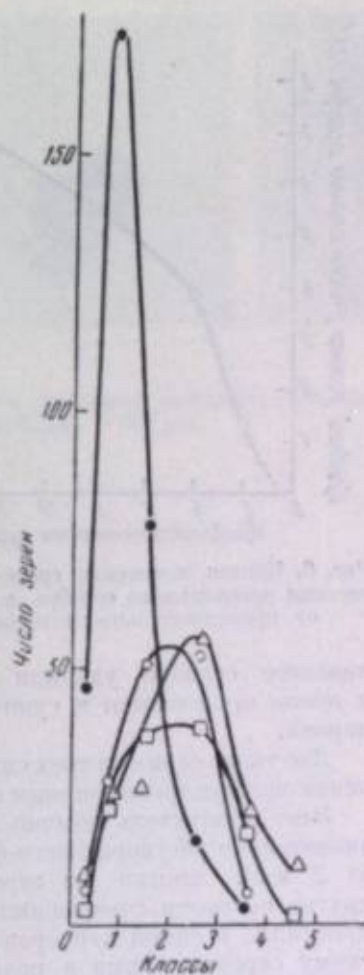


Рис. 5. Кривые распределения по величинам проявленных зерен эмульсии Микрат-200. Времена проявления: —●— 2 мин.; —□— 4 мин.; —◇— 8 мин.; —△— 16 мин.



Для решения вопроса о том, как происходит отложение атомов серебра на растущих кристаллах серебра, мы изучали проявление двумя типичными проявителями: метолгидрохиноновым с большим содержанием сульфита и поверхностным, не имеющим в своем составе растворителей бромистого серебра.

Электронно-микроскопическое изучение проявленных зерен показало, что, несмотря на резкое отличие поверхностного проявителя от прочих проявителей, вид монокристаллов серебра, получающихся в поверхностном проявителе (рис. 7, а, б, в), мало отличается от вида кристаллов, получающихся в проявителях с большим содержанием растворителей бромистого серебра.

Кроме того, для электронного микроскопа зерна бромистого серебра совершенно не прозрачны, и это затрудняет наблюдение их разрушения в процессе проявления. Поэтому для этого исследования мы прибегли к оптическому микроскопу, разработав следующую методику.

Определенное место препарата сравнительно крупнодисперсной несенсibilизированной эмульсии фотографировалось в неактиничном свете. Затем препарат подвергался засветке и кратковременному проявлению в изучаемом проявителе. Проявление останавливалось 1%-ной уксусной кислотой, препарат промывался и сушился, после чего с того же места делали снимок. После этого металличе-

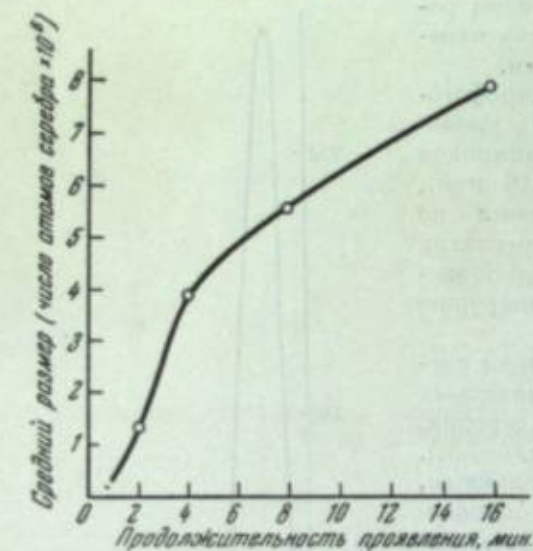


Рис. 6. Кривая изменения среднего размера частицы проявленного серебра в зависимости от продолжительности проявления.

ческое серебро удаляли подкисленным раствором бихромата калия и после промывания и сушки снова делали снимок того же места препарата.

Две такие серии из трех снимков приведены на рис. 8 для случая проявления метолгидрохиноновым проявителем с большим содержанием сульфита.

Этот проявитель обычно приводит в качестве примера проявителя, значительно растворяющего бромистое серебро. Между тем мы видим, что за 2 мин. многие из зерен проявляются нацело и в то же время другие остаются совершенно неизменными. Более того, на проявляемом кристалле в самой непосредственной близости к отлагаемому металлическому серебру форма и размеры углов кристаллов бромистого серебра совершенно не изменяются.

На рис. 9 мы видим, что при разрушении кристалла бромистого серебра в процессе проявления образуются очень острые углы. Между тем известно, что растворение обязательно начинается с углов кристалла и всегда приводит к образованию округлых форм. Следует отметить, что и в поверхностном проявителе, совершенно не имеющем в своем составе растворителей бромистого серебра, остатки частично проявленных зерен имеют такую же форму (рис. 10) с острыми углами.

Приводимые микрофотографии, конечно, не доказывают того, что в процессе проявления вообще не происходит растворения бромистого

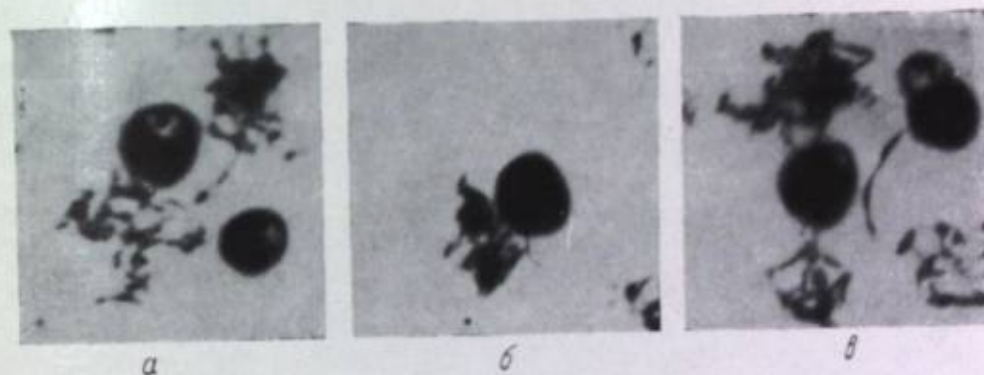


Рис. 7. Зерна эмульсии Микрат-200, проявленные поверхностным проявителем (а — в). Увеличение 50 000 раз.



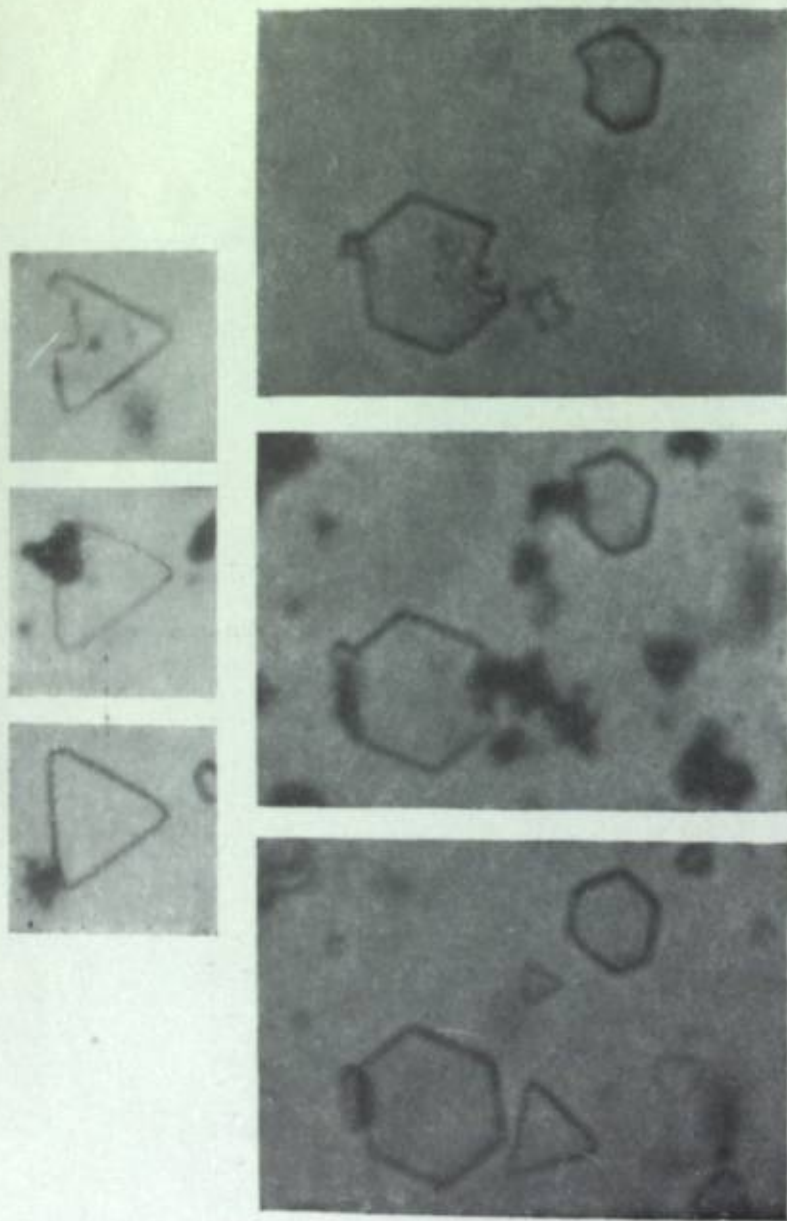


Рис. 8. Однослойный препарат до проявления (а), после 2-минутного проявления в метолгидрохиноновом проявителе с сульфитом (б), и после удаления металлического серебра (в). Увеличение 5 000 раз.

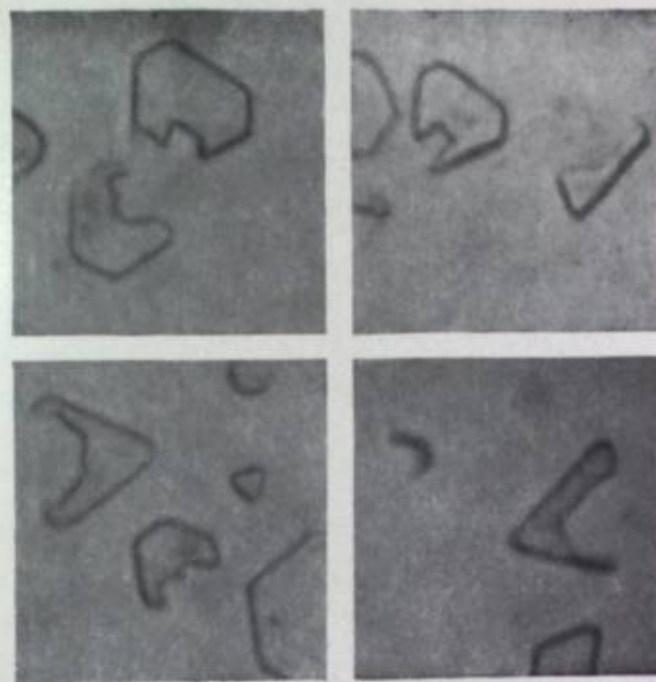


Рис. 9. Формы эмульсионных зерен, разрушенных при проявлении в метолгидрохиноновом проявителе с сульфитом

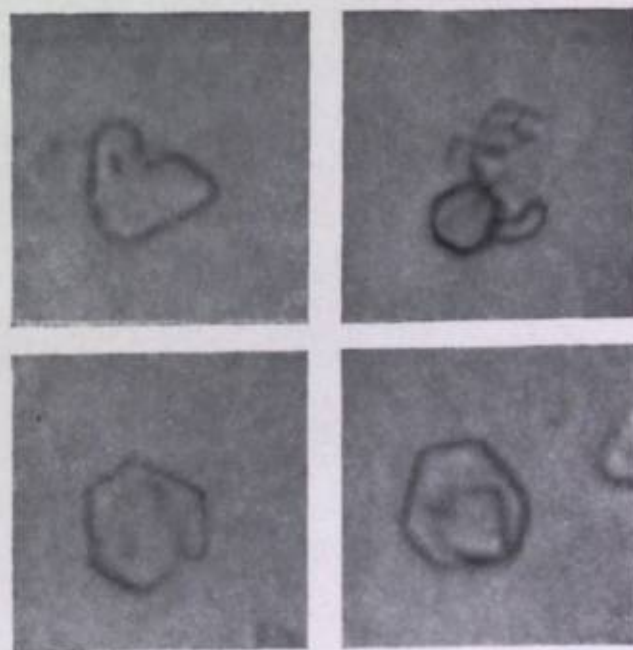


Рис. 10 Формы эмульсионных зерен, разрушенных в поверхностном проявителе.



серебра. Вместе с тем они, безусловно, говорят о том, что при нормальном проявлении, даже в проявителе с большим содержанием сульфита, за то время, за которое многие эмульсионные зерна успевают проявиться нацело, не происходит заметного перехода бромистого серебра в раствор и, следовательно, восстановление идет непосредственно в твердой фазе.

#### ВЫВОДЫ

Разработан электронно-микроскопический метод изучения скорости роста отдельных ленточных кристаллов серебра в процессе проявления. Установлено, что в начале проявления они растут ускоренно, а затем скорость роста начинает уменьшаться.

Установлено, что при проявлении в проявителе с большим содержанием сульфита не происходит заметного растворения эмульсионных зерен. Характер разрушения эмульсионных зерен при проявлении в проявителе поверхностном и проявителе с большим содержанием сульфита одинаков.



Г. П. ФАЕРМАН и Е. Д. ВОЕЙКОВА

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ  
ЦЕНТРОВ ПРОЯВЛЕНИЯ

Общезвестно, что при проявлении фотографического изображения восстановление галогидного серебра происходит значительно быстрее на освещенных участках пластинки или пленки, чем на неосвещенных. Несмотря на то, что этот факт является основой фотографического процесса, он до сих пор не получил еще исчерпывающего объяснения.

Известно также, что скрытое фотографическое изображение состоит из коллоидных частиц металлического серебра [1]. Эти частицы образуются в результате фотолитза микрокристаллов галогидного серебра фотографической эмульсии. Те из них, которые расположены на поверхности этих кристаллов, могут, как показали микрофотографии [2], служить центрами, от которых начинается процесс восстановления галогидного серебра проявителем.

Фиксирование экспонированного эмульсионного слоя полностью удаляет из него галогидное серебро, но скрытое изображение при этом не удаляется. Оно может быть проявлено физически. Для этого в кислый (а не щелочной, как обычно) раствор проявляющего вещества добавляется азотнокислосеребро. Восстанавливаемое из раствора серебро кристаллизуется на оставшихся в слое центрах скрытого изображения и образует видимое почернение. При этом кристаллизационный процесс происходит быстрее, чем общее восстановление серебра в растворе.

Это обстоятельство послужило основанием для предположения, что центры скрытого изображения служат центрами кристаллизации серебра из его пересыщенного раствора, возникающего в результате обратимого восстановления ионов серебра проявляющим веществом по реакции



Эта теория пересыщения долгое время была общепринятой. Однако она оказалась не в состоянии объяснить некоторые существенные факты и в настоящее время представляет только исторический интерес.

На смену ей пришла новая — каталитическая — теория. В первоначальной форме [3] она представляла собой только предположение, что центры скрытого изображения катализируют реакцию восстановления бромистого серебра проявителем. Однако слово «катализ» само по себе еще ничего не объясняет. Относительно же механизма этого катализа не было высказано никаких предположений.

Мы не будем излагать истории каталитических представлений относительно механизма проявления. В настоящее время, в особенности после

того, как прямыми опытами было доказано каталитическое действие золотой  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pd}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  на реакцию восстановления ионов серебра гидрином [4], не может быть никакого сомнения в каталитической природе явления. Однако существует несколько объяснений причины этого каталитического действия. Их можно подразделить на адсорбционные и электрохимические.

Адсорбционная теория проявления, в первоначальном ее виде выдвигнутая А. И. Рабиновичем [5, 6], предполагала, что причиной повышения скорости реакции восстановления освещенных кристаллов галогидного серебра является адсорбция проявляющего вещества на центрах скрытого изображения и связанное с нею местное повышение концентрации, а следовательно, и увеличение действующей массы восстановителя.

В этом виде теория не смогла объяснить некоторых существенных фактов. Тем не менее она сыграла большую роль в развитии теории проявления, так как была первой каталитической теорией, в которой отчетливо была сформулирована физико-химическая схема механизма катализа.

В настоящее время адсорбционный механизм проявления в иной форме предлагается и защищается Джеймсом [7]. Его представление о сущности механизма проявления сводится к тому, что на частицах скрытого изображения происходит адсорбция ионов серебра, а проявляющее вещество адсорбируется на бромистом серебре или на границе: металлическое серебро /бромистое серебро/ — раствор. Энергия активации реакции между проявляющим веществом и ионами серебра при этом снижается за счет энергии адсорбции. В результате реакция проявления ( $I$ ) протекает быстрее. Таким образом, механизм катализируемой реакции, по Джеймсу, не отличается от механизма гомогенной реакции. Предполагается, что передача электрона от проявляющего вещества ионам серебра совершается непосредственно, в то время как электрохимическая теория предполагает эту передачу совершающейся при посредстве катализатора.

Еще в 1877 г. В. В. Лермантов [8] высказал предположение, что при проявлении происходит электрохимическое осаждение серебра из проявителя на серебряных частицах скрытого изображения. Оно является следствием работы локального гальванического элемента, образованного серебряной частицей, растворимой солью серебра и проявляющим раствором (железным проявителем).

Эта правильная идея не получила дальнейшего развития, была отеснена появившейся позже и казавшейся в то время более обоснованной теорией пересыщения Оствальда и в конце концов была забыта.

Попытки применения электрохимических представлений к объяснению процесса проявления, предпринятые в первой четверти XX века Шенпардом и Нитцем, не только не привели к укреплению и подтверждению представлений В. В. Лермантова, — кстати сказать, ими не упоминаемого, но запутали вопрос и повели развитие его по неправильному пути. В результате в начале 20-х годов нашего столетия создалось убеждение, что электрохимическое объяснение процесса проявления неплотворно и ошибочно.

Только сравнительно недавно Г. П. Фаерман с сотрудниками [9—17, 31] и Рейндерс [19—20] показали, что можно дать удовлетворительное не только качественное, но и количественное истолкование зависимости действия проявителя от его состава, исходя из электрохимической точки зрения на процесс проявления. Это было сделано с помощью прямых измерений окислительно-восстановительных потенциалов проявляющих веществ и на основе применения термодинамической теории гальванического элемента к рассмотрению процесса проявления.



Попытки построения электрохимических схем механизма проявления предпринимались рядом авторов [21, 22]. Некоторые из них пытались строить на их основе количественные теории [23, 24]. Эти попытки в большинстве своем были неудачны. Только Х. С. Багдасарьяну [25, 26] путем применения кинетической теории электродных потенциалов, разработанной А. Н. Фрумкинским [27], удалось дать в основных чертах удовлетворительную полуквантитативную теорию механизма проявления, несмотря на то, что он исходил из неправильной качественной схемы Герни и Мотта [21].

Можно следующим образом представить себе механизм проявления и каталитического действия частицы скрытого изображения на реакцию восстановления ионов серебра проявляющим веществом.

Серебряная частица скрытого изображения, вступая во взаимодействие с находящимися в растворе ионами серебра и брома, приобретает электрохимический потенциал, соответствующий потенциалу находящегося в этих условиях серебряного или галоген-серебряного электрода. Но та же частица находится во взаимодействии с присутствующим в растворе проявляющим веществом и должна приобретать потенциал, отвечающий значению окислительно-восстановительного потенциала этого вещества. Этот потенциал отрицательнее первого.

В растворе проявителя эти потенциалы обычно довольно значительно отличаются друг от друга. Очевидно, в этих условиях потенциал частицы скрытого изображения не будет равновесным. На частице будут одновременно происходить анодный процесс передачи ей электронов от молекул или ионов проявляющего вещества и катодный процесс разряда ионов серебра. Образующиеся при этом атомы серебра будут отлагаться на частице и увеличивать ее размеры. Эти процессы будут продолжаться до тех пор, пока потенциалы «серебряной» и «проявляющей» системы не сравняются или пока все ионы серебра не восстановятся.

Таким образом, серебряная частица может явиться как бы каналом, по которому происходит передача электронов от проявляющего вещества к ионам серебра.

Так как эта передача электронов составляет сущность реакции проявления (1), то частица скрытого изображения будет катализировать реакцию только в том случае, если передача электронов при ее посредстве будет происходить легче, чем непосредственно от проявляющего вещества ионам серебра. Такое облегчение будет иметь место в том случае, если активационные барьеры соответствующих электродных реакций будут ниже уровня энергии активации для гомогенно протекающей реакции (1). Таким образом, каталитическое действие центра скрытого изображения связано с его способностью к обмену электронами с находящимися в растворе реагирующими частицами и с наличием у него электронной проводимости.

Механизм катализа, предполагаемый электрохимической теорией, только в том случае может иметь место, если катализатор способен к обмену электронами с находящимися в растворе реагирующими веществами и обладает электронной проводимостью.

Если бы оказалось, что электропроводящие вещества катализировали реакцию (1), а непроводящие вещества катализаторами не являются, то это могло бы служить подтверждением правильности механизма избирательного проявления освещенных кристаллов, предлагаемого электрохимической теорией.

Какие же вещества могут катализировать реакцию восстановления ионов серебра проявляющими веществами? Как это ни странно, но эта

реакция, имеющая столь большое значение в фотографии, сама по себе изучена очень мало.

Сравнительно недавно было установлено [28], что реакция



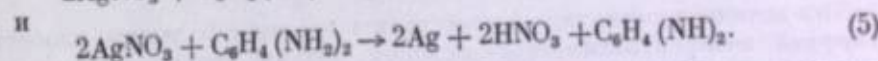
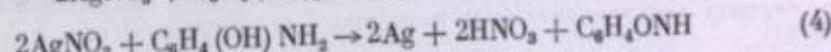
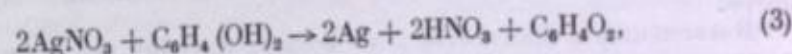
является типично автокаталитической и что индукционный период ее сильно сокращается при добавлении в реакционную смесь коллоидного раствора серебра. Обнаружено также аналогичное действие солей золота [29].

Было выполнено несколько работ [4, 30], в которых специально исследовались реакции восстановления  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{AgCl}$  различными проявляющими веществами. Показано, что все эти реакции автокаталитичны и катализируются коллоидным серебром. Из числа других катализаторов испытано на некоторых реакциях золото и на одной — палладий и сернистое серебро. Можно предполагать, что действие катализаторов различно только в начальной стадии реакции, так как затем частица катализатора серебрится и далее действует каталитически уже металлическое серебро.

А. И. Рабинович [32] изящными опытами показал, что защищенный желатиной золь бромистого серебра почти не восстанавливается проявляющими веществами. Добавление к нему золя серебра не влияет на скорость восстановления; но если золь серебра ввести в золь  $\text{AgBr}$  до желатины, то происходит слипание частиц бромистого и металлического серебра, и золь, даже защищенный затем желатиной, очень быстро восстанавливается проявляющими веществами. Таким образом, А. И. Рабинович убедительно показал, что ускорение реакции восстановления золя  $\text{AgBr}$  связано: 1) с наличием металлического серебра и 2) с наличием непосредственного контакта между металлическим и бромистым серебром.

Если действительно механизм катализа таков, как это предполагает электрохимическая теория, то должны быть каталитически активны золи всех металлов и полупроводников, обладающих достаточной темновой электронной проводимостью и способных принимать значения восстановительно-окислительных потенциалов раствора, в который они были погружены, когда собственный потенциал этих зольных положительно окислительно-восстановительного потенциала проявляющего вещества. Следует также ожидать, что золи ионно-проводящих соединений и диэлектриков не будут каталитически активны.

Настоящая работа посвящена опытной проверке этого предположения. Нам исследовались реакции:



Скорость этих реакций определялась по количеству серебра, восстановленного за различные промежутки времени. Определения количества серебра проводились косвенным методом с помощью измерений оптической плотности образовавшихся суспензий серебра. Измерения производились посредством дифференциального фотоэлектрического колориметра ФЭК. Скорость всех реакций определялась при температуре  $25,0 \pm 0,1^\circ$ .

Уменьшение концентраций реагирующих веществ, понижение pH растворов и введение желатины в реакционную смесь замедляли реакцию.



катализаторов ни в одном из многих десятков сделанных опытов не возникло.

На рис. 1 приведены данные, полученные при исследовании реакции  $\text{AgNO}_3$  с парааминофенолом. Кривая, обозначенная «без золя», представляет собой среднюю из 28 разновременно проведенных опытов определения скорости реакции в отсутствие катализатора. Кривые, начерченные пунктиром, представляют крайние из этих опытов, ограничивая таким образом область, в пределах которой лежат кривые всех проведенных нами контрольных опытов. Таким образом, можно с полной уверенностью утверждать, что  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Se}$  катализируют реакцию восстановления  $\text{AgNO}_3$  парааминофенолом. Что же касается зольей  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$  и  $\text{PbJ}_2$ , то на основании кривых рис. 1 нельзя с полной уверенностью утверждать, что эти вещества слабо катализируют реакцию, поскольку все эти кривые лежат в области, ограниченной пунктирными кривыми контрольных опытов.

Чтобы с большей отчетливостью установить наличие или отсутствие каталитического действия различных зольей, были сопоставлены опыты определения скоростей катализируемой и некатализируемой реакций, проведенные с одними и теми же растворами в один и тот же день. Для этого со свежеприготовленными растворами проводилось по два опыта: в отсутствие и в присутствии золя. Эти пары обычно хорошо совпадали между собой.

Разности времен, необходимых для достижения заданной оптической плотности  $D$ , в контрольных опытах и опытах, проводимых в присутствии зольей, нанесены в виде кривых на рис. 2. Этот рисунок наглядно показывает, что галогениды соли ртути, серебра и свинца слабо катализируют реакцию и по действию существенно отличаются от значительно более активных зольей металлов и сульфидов тех же металлов,  $\text{Se}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Сульфат бария совершенно не влияет на скорость реакции, карбонат же кальция несколько тормозит ее. Результаты опытов с реакцией восстановления  $\text{AgNO}_3$  гидрохиноном приведены на рис. 3. Полученные результаты показывают, что золи серебра и меди очень сильно катализируют изучавшиеся реакции. Индукционный период при этом почти полностью отсутствует. Золи сульфидов серебра, меди, ртути, кадмия и свинца, а также  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Se}$ , являющиеся полупроводниками и обладающие электронной проводимостью, также катализируют обе реакции. Каталитическая активность этих сульфидов в отношении реакции  $\text{AgNO}_3$  с парааминофенолом лишь немногим меньше каталитической активности металлов. Но

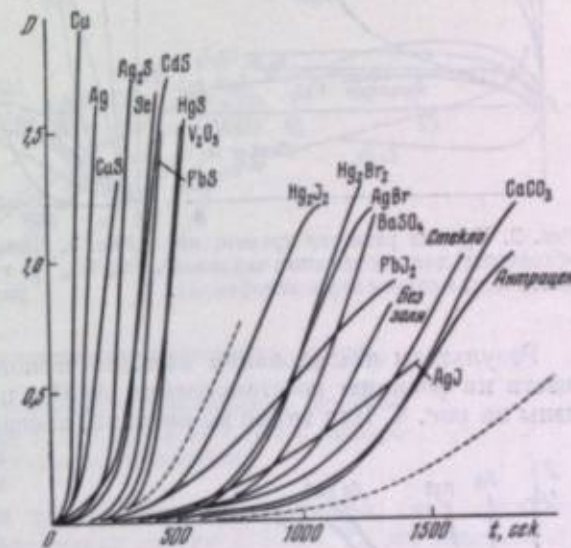


Рис. 1. Кривые зависимости ( $D$ ,  $t$ ) реакции  $\text{AgNO}_3$  с парааминофенолом при использовании различных катализаторов. Пунктирные кривые соответствуют крайним случаям контрольных опытов.



в отношении реакции  $\text{AgNO}_3$  с гидрохиноном они обладают заметно меньшей каталитической активностью, в особенности  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

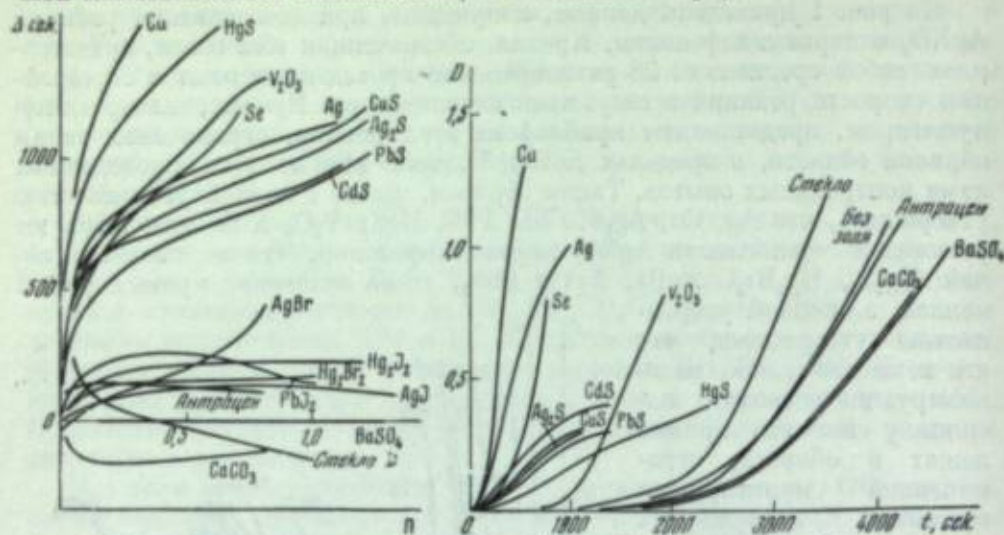


Рис. 2. Кривые разности времен, необходимых для достижения заданной плотности, в случае парааминофенола.

Рис. 3. Кривые зависимости  $(D, t)$  реакции  $\text{AgNO}_3$  с гидрохиноном при использовании различных катализаторов.

Результаты исследования каталитического действия золей тех же веществ на реакцию восстановления  $\text{AgNO}_3$  парафенилендиамином приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, закономерности, наблюдаемые для парааминофенола и гидрохинона, наблюдаются и в этом случае. Золи меди оказались в этих опытах несколько менее активными, что, повидимому, следует приписать происшедшему частичному окислению меди. Пятиокись ванадия активно катализирует реакцию  $\text{AgNO}_3$  с парааминофенолом и гидрохиноном; в отношении же реакции  $\text{AgNO}_3$  с парафенилендиамином она совершенно неактивна. Этот твердо установленный факт нами пока более подробно не исследовался. Мы склонны искать объяснения ему в различиях скорости обмена электронами между проявляющим веществом и веществом катализатора.

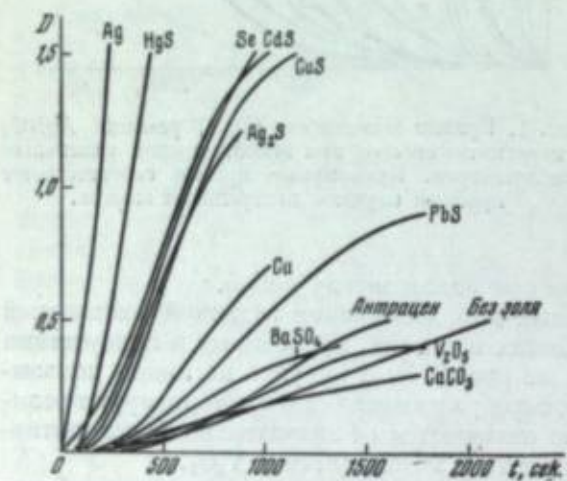


Рис. 4. Кривые зависимости  $(D, t)$  реакции  $\text{AgNO}_3$  с парафенилендиамином при использовании различных катализаторов.

Золи галлонидных солей серебра, свинца и одновалентной ртути, обладающие слабо выраженными полупроводниковыми свойствами, слабо катализируют изученные реакции восстановления  $\text{AgNO}_3$  или даже тормозят их. Ионно-проводящие  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  во всяком случае не ускоряют реакции. Таково же действие стекла и антрацена.

Наблюдавшиеся случаи «торможения» реакции нами специально не исследовались и, быть может, они зависят от случайных причин.

Таким образом, с полной несомненностью показано, что предположение о каталитической активности электронно-проводящих веществ, основанное на электрохимической схеме механизма проявления, приводит к хорошему совпадению с результатами опытов для всех основных представителей различных классов проявляющих веществ.

Джеймс [30] нашел, что начальная часть кривой скорости реакции восстановления  $\text{AgNO}_3$  гидрохиноном хорошо передается уравнением

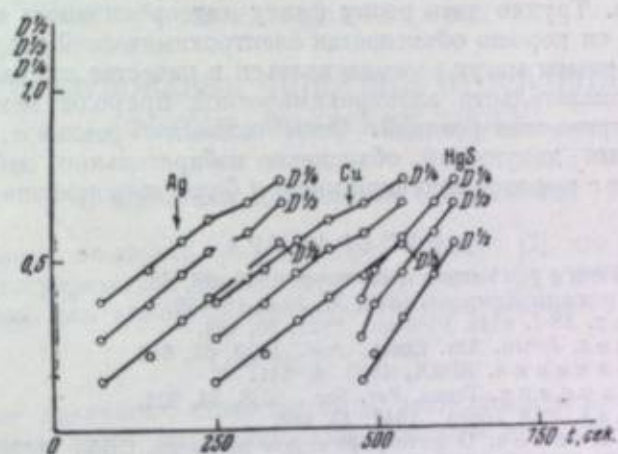


Рис. 5. Кривые, поясняющие применимость линейных зависимостей  $D^{1/2}$  от  $t$ ,  $D^{1/2}$  от  $t$  и  $D^{1/2}$  от  $t$  к экспериментальным результатам.

$dx/dt = kx^{1/2}$ , где  $x$  — масса восстановленного серебра, что означает существование линейной зависимости между  $D^{1/2}$  и  $t$ . Та же зависимость применяется Джеймсом для выражения скорости реакции восстановления  $\text{AgNO}_3$  гидросиламином и парафенилендиамином. Этой зависимости Джеймс придает весьма большое значение. Он пользуется ею как доказательством существования адсорбции ионов серебра в предварительной стадии реакции. Она же служит ему для численного выражения скорости реакции; в качестве такового принимается значение наклона прямолинейного участка кривой  $D^{1/2} = f(t)$ . Существование этой зависимости является, в сущности, единственным основанием, используемым Джеймсом для предлагаемой и отстаиваемой им адсорбционной схемы механизма проявления.

Мы попытались выразить полученные нами результаты с помощью найденной Джеймсом зависимости. Оказалось, что эта закономерность приблизительно пригодна для выражения полученных нами результатов измерений скорости реакции между  $\text{AgNO}_3$  и гидрохиноном, катализируемой  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{HgS}$  и  $\text{PbS}$ . Для других же катализаторов и для всех случаев реакции  $\text{AgNO}_3$  с парааминофенолом эта закономерность не соблюдается.

Мы попытались выразить полученные результаты через зависимости  $D^{1/2}$  и  $D^{1/2}$  от  $t$ . На рис. 5 приведены соответствующие кривые для тех из изученных нами реакций, которые наилучшим образом выражаются зависимостью  $D^{1/2} = a + bt$ . Из рис. 5 видно, что линейная зависимость между  $D^{1/2}$  и  $t$  лучше совпадает с результатами экспериментов, чем другие две зависимости, в том числе и зависимость Джеймса. Это значит, что формула Джеймса является одной из многих возможных эмпириче-



ских формул. Считать ее универсальной и приписывать ей какое бы то ни было принципиальное значение, как это делает Джеймс, а вслед за ним и другие авторы [25], не следует.

### ВЫВОДЫ

Можно, с качественной стороны, считать доказанным, что реакции восстановления бромистого серебра гидрохиноном, парааминофенолом и парафенилендиамином катализируются электронно-проводящими веществами и не катализируются веществами, не обладающими электронной проводимостью. Трудно дать этому факту «адсорбционное» объяснение. В то же время он хорошо объясняется электрохимической теорией.

Описанные опыты могут рассматриваться в качестве прямых экспериментальных доказательств электрохимической природы механизма катализа рассматриваемых реакций. Этим создается реальное, свободное от произвольных допущений, объяснение избирательного действия проявителя. Вместе с тем этот механизм имеет и более широкое значение.

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Мейклар. Успехи физ. наук, 1949, 38, 43.
2. Г. П. Фаерман. Природа, 1949, 38, № 3, 18—29.
3. M. Volmer. ZS f. wiss. Photogr., 1924, 20, 189.
4. T. H. James. Journ. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 648.
5. А. И. Рабинович. ЖФХ, 1933, 4, 641.
6. А. И. Рабинович. Trans. Far. Soc., 1938, 34, 921.
7. T. H. James. PSA Journ., 1947, 13, 608.
8. В. В. Лермантов. О фотографическом процессе. СПб., 1877.
9. Г. П. Фаерман, С. И. Чербов. Фотохимпром., 1934, 2, № 3, 30.
10. Г. П. Фаерман, Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1932, 3, 390.
11. Г. П. Фаерман, Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1934, 5, 456 и 464.
12. Г. П. Фаерман. IX Congrès Intern. Photogr., Paris, 1935, стр. 198. Природа, 1935, 23, № 10, 10.
13. В. А. Вейденбах. ЖПХ, 1934, 7, 339 и 1944, 17, 546.
14. Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1937, 10, 848.
15. Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1948, 22, 331.
16. С. Г. Богданов. ЖФХ, 1934, 5, 1445.
17. С. Г. Богданов. ЖФХ, 1936, 7, 733.
18. А. И. Кан-Коган. Фотохимпром., 1934, 2, № 3, 35.
19. Reinders. Journ. Phys. Chem., 1934, 38, 783.
20. Reinders, Veukers. Ber. VIII Intern. Kongress wiss. Photogr., Dresden, 1932, стр. 171.
21. Герин, Мотт. Успехи химии, 1938, 7, 1755.
22. К. Миз. Теория фотографического процесса, гл. 8, ГТТИ, 1949.
23. В. С. Анастасевич. ЖТФ, 1944, 14, 467.
24. Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1939, 13, 1403.
25. X. С. Багдасарьян. ЖФХ, 1943, 17, 336.
26. X. С. Багдасарьян. ЖФХ, 1945, 19, 665.
27. А. Н. Фрумкин. Труды 2-й конференции по коррозии металлов. Изд. АН СССР, 1944, стр. 5.
28. Roberts, Soper. Journ. Chem. Soc., 1932, 2004.
29. Krumholz, Watzek. Mikrochimica Acta, 1937, 2, 80.
30. T. James, C. Kornfeld. Chem. Rev., 1942, 30, 1—32.
31. В. А. Вейденбах, Е. А. Карнович. ЖФХ, 1951, 25, 929.
32. А. И. Рабинович. ЖФХ, 1936, 7, 465.
33. Н. И. Кириллов. Химические вещества для обработки фотослоев, 1937, стр. 63.
34. Ж. Лёб. Белж. М., 1933, стр. 52.
35. Kohlschütter. ZS Elektrochem., 1908, 14, № 6, 49.
36. Gutbier. LS anorg. Chem., 1902, 32, 355.
37. Gutbier, Hoffmeier. ZS anorg. Chem., 1905, 44, 227.
38. Prost. Bull. Akad. Roy. Belg., 1887, 14, 312.
39. Biltz. Ber., 1904, 37, 1098.
40. Gutbier. Koll. ZS, 1922, 30, 97.

В. И. ШЕБЕРСТОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЯВЛЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

### 1. Кинетика проявления изображения

Еще в конце прошлого столетия было указано [1], что кинетика проявления фотографических слоев выражается простым уравнением, аналогичным уравнению кинетики мономолекулярной реакции:

$$D = D_{\infty}(1 - e^{-kt}). \quad (1)$$

В начале двадцатого столетия была экспериментально доказана [2] справедливость этого уравнения для цианелево-железного проявителя. Позднее была установлена [3—4] непригодность этого уравнения для начальной стадии проявления (индукционный период), в течение которой скорость проявления возрастает, а не уменьшается, как требует уравнение (1). Это обстоятельство, впрочем, не исключало возможности применения уравнения (1) при продолжительностях проявления, следующих за индукционным периодом. Приложимость рассматриваемого уравнения в случае щелочных сульфитсодержащих органических проявителей также подвергалась сомнению [3], и были предложены некоторые осложнения формулы, полученные эмпирическим путем. В целом, как понятно из сказанного, приложимость к практике проявления формулы (1), а также аналогичной ей формулы

$$\gamma = \gamma_{\infty}(1 - e^{-kt}), \quad (2)$$

остаются недостаточно выясненной.

Автор поставил задачу заново исследовать приложимость указанных формул к проявлению фотографических слоев щелочно-сульфитными органическими проявителями. Для этого был обработан обширный экспериментальный материал, полученный автором и Ю. И. Букиным (1931—1934 гг.) и оставшийся необработанным с интересующей нас точки зрения, а также экспериментальный материал, полученный позднее (1942—1945 гг.) автором совместно с Е. Ф. Лещенко и Е. М. Треуховой, также не обработанный до последнего времени.

Эти материалы охватывают разнообразные случаи проявления. В первой серии опытов были исследованы проявители стандартного состава:

Проявляющее вещество . . . . .	M/20
Сульфит натрия кристаллический . . . . .	50,0 г
Сода безводная . . . . .	25,0 "
Вода . . . . .	до 1 л



В качестве проявляющих веществ применялись: гидрохинон, бромгидрохинон, хлоргидрохинон, пирокатехин, пирогаллол, парааминофенол, метол, метохинон, амидол, глицин, эйконоген. Опыты проводились при 15, 20 и 25°. Во второй серии опытов были изучены смешанные метолгидрохиноновые проявители с переменными относительными количествами метола и гидрохинона, а также некоторые практически применяемые метолгидрохиноновые проявители. В этой же серии опытов было изучено действие бромистого калия на фотографические свойства проявителя. В третьей серии опытов было исследовано влияние разбавления на фотографические свойства проявителей, причем применялись проявители как стандартного (вышеуказанного) состава, так и некоторые практически применяемые. В четвертой серии, предпринятой с целью проследить зависимость фотографической светочувствительности от условий проявления, были взяты проявители, резко различающиеся по фотографическим свойствам. Все опыты проводились на нескольких негативных и позитивных светочувствительных материалах. Общее число опытов свыше 200.

Для всех указанных опытов были вычислены константы скорости проявления  $k$ , исходя из формул (1) и (2). Вычисления по формуле (1) проводились по оптическим плотностям, расположенным в средней и верхней частях прямолинейного участка характеристических кривых. Оптические плотности или коэффициенты контрастности брались для двух продолжительностей проявления  $t_1$  и  $t_2$ , причем  $t_2 = 2t_1$ ; в этом случае константы скорости проявления  $k$  легко вычислялись по формулам:

$$k_D = \frac{2,3}{t_1} \lg \frac{D_1}{D_2 - D_1} \quad (3)$$

или

$$k_\gamma = \frac{2,3}{t_1} \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} \quad (3a)$$

При указанном условии ( $t_2 = 2t_1$ ) легко вычислялись также предельные величины  $D_\infty$  и  $\gamma_\infty$  по следующим формулам:

$$D_\infty = \frac{D_1^2}{2D_1 - D_2} \quad (4)$$

$$\gamma_\infty = \frac{\gamma_1^2}{2\gamma_1 - \gamma_2} \quad (4a)$$

Главные результаты, полученные при указанных вычислениях, заключаются в следующем.

В большинстве случаев наблюдалось изменение величины  $k_D$  с продолжительностью проявления, причем кривая  $k_D - t$  проходила через максимум. В табл. 1 приведены примеры изменения величины  $k_D$  с изменением  $t$ .

Отрицательные значения констант при малых продолжительностях проявления, как, например, в опыте № 151, соответствуют индукционному периоду; они наблюдались при низких температурах для проявляющих веществ с большим индукционным периодом (например, гидрохинон) или при большом содержании бромистого калия в проявителе.

В ряде случаев указанный максимум являлся размытым (площадка на кривой  $k_D - t$ ) и можно было с известной степенью приближения говорить о постоянстве величины  $k_D$  в некотором интервале продолжительностей проявления (см., например, опыт 1; продолжительности проявления от 2 до 8 мин.).

Таблица 1

Примеры изменения  $k_D$  с продолжительностью проявления

Опыт №	Проявитель стандартный	$\Delta t$ мин.	1-2	2-4	4-8	6-12	—
№ 1	метоловый, 15°, негативная пленка	$k_D$	0,40	0,50	0,52	0,20	—
		$k_D$	0,15	0,35	0,49	0,31	—
№ 16	Проявитель метолгидрохиноновый (1,43 : 4,58), 15°, негативная пленка	$\Delta t$ мин.	1-2	2-4	4-8	6-12	—
		$k_D$	0,15	0,35	0,49	0,31	—
№ 151	Проявитель стандартный гидрохиноновый, 15°, позитивная пластинка	$\Delta t$ мин.	1-2	2-4	4-8	8-16	16-32
		$k_D$	-0,22	-0,02	0,17	0,13	0,11

Анализ материалов, характеризующихся постоянством величины  $k$  в известном интервале продолжительностей проявления, обнаружил два принципиально различных случая. В первом случае вычисление предельных оптических плотностей  $D_\infty$  (для данного количества освещения) по константам  $k_D$ , относящимся к указанной площадке, давало величины, весьма близкие к наблюдавшимся на опыте (опытные предельные плотности  $D_{\text{макс}}$  определялись при достаточном больших продолжительностях проявления, когда возрастание  $D$  с увеличением  $t$  практически уже не наблюдалось; в ряде случаев величины  $D_{\text{макс}}$  определялись путем экстраполяции). Эти отношения иллюстрированы примерами в табл. 2.

Таблица 2

Примеры величин  $k$ ,  $D_\infty$  и  $D_{\text{макс}}$  (первый случай)

Опыт №	Проявитель и светочувств. материал	$\Delta t$ мин.	4-8	6-12	8-16	10-20	$D_{\text{макс}}$
24	Метолгидрохиноновый Чибисова, 15°, импортная негативная пленка	$k$	0,37	0,35	0,35	—	—
		$D_\infty$	1,54	1,58	1,58	—	1,58
34	Стандартный парааминофеноловый, 15°, импортная негативная пленка	$k$	—	0,20	0,24	0,21	—
		$D_\infty$	—	1,47	1,40	1,42	1,38
35	Стандартный парааминофеноловый, 20°, импортная негативная пленка	$k$	0,31	0,30	0,28	—	—
		$D_\infty$	1,42	1,44	1,46	—	1,44
45	Стандартный парааминофеноловый, 15°, отечественная негативная пленка	$k$	0,21	0,23	0,22	—	—
		$D_\infty$	1,33	1,28	1,34	—	1,30
46	Стандартный парааминофеноловый, 20°, отечественная негативная пленка	$k$	0,39	0,42	0,39	—	—
		$D_\infty$	1,47	1,46	1,46	—	1,46
64	Стандартный глициновый, 20°, импортная негативная пленка	$k$	—	0,11	0,12	0,12	—
		$D_\infty$	—	2,29	2,43	2,12	2,08
82	Стандартный пирокатехиновый, 20°, импортная негативная пленка	$k$	—	0,20	0,20	—	—
		$D_\infty$	—	1,68	1,65	—	1,66



В другом случае, более часто наблюдавшемся, вычисления предельных оптических плотностей  $D_{\infty}$  указанным способом приводили к абсурдному результату: фактически наблюдавшиеся оптические плотности были больше, чем вычисленные значения  $D_{\infty}$ . Это наблюдалось также в тех случаях, когда величины  $k$  не были постоянными (отсутствие площадки на кривой  $k-t$ ), а для вычислений  $D_{\infty}$  использовались значения  $k$ , относящиеся к максимуму кривой  $k-t$ . Только использование величин  $k$ , относящихся к ниспадающей части кривой  $k-t$ , давало величины  $D_{\infty}$  примерно того же порядка, какие наблюдались в действительности. Указанные отношения иллюстрированы примерами в табл. 3.

Таблица 3  
Примеры величин  $k$ ,  $D_{\infty}$  и  $D_{\text{манс}}$  (второй случай)

№ опыта	Проявитель и светочувств. материал	$\Delta t$ , мин.					$D$ для 12 мин.	$D_{\text{манс}}$
			1-2	2-4	4-8	6-12		
1	Стандартный метоловый, 15°, негативная пленка	$k$	0,40	0,50	0,52	0,20	—	—
		$D_{\infty}$	1,55	1,47	1,45	1,87	1,72	1,85
7	Стандартный метолгидрохиновый (5,73 : 1,83), 15°, импортная негативная пленка	$k$	—	0,52	0,49	0,29	—	—
		$D_{\infty}$	—	1,54	1,57	1,82	1,76	1,92
8	То же, 20°	$k$	—	0,65	0,36	0,21	—	—
		$D_{\infty}$	—	1,62	1,96	2,26	2,08	2,36
13	Стандартный метолгидрохиновый (2,86 : 3,67), 15°, негативная пленка	$k$	—	0,54	0,51	0,30	—	—
		$D_{\infty}$	—	1,48	1,51	1,70	1,65	1,80
14	То же, 20°	$k$	—	0,77	0,39	0,23	—	—
		$D_{\infty}$	—	1,55	1,80	2,17	2,05	2,50
36	Стандартный парааминофеноловый, 25°	$k$	—	0,56	0,51	0,27	—	—
		$D_{\infty}$	—	1,47	1,51	1,73	1,67	1,70

При вычислениях величин  $k$  согласно формуле (2) были получены в основном те же отношения, что и рассмотренные выше. Величины  $k_D$  и  $k_T$  (для одного и того же интервала  $\Delta t$ ) совпадали при наличии общей точки инерции семейства характеристических кривых.

Рассмотрим несколько подробнее материалы, относящиеся к двум указанным группам проявителей. В первом случае (табл. 2) мы вправе говорить о хорошем совпадении экспериментальных и вычисленных результатов, т. е. в этом случае проявление слоя в широком интервале продолжительностей следует уравнению мономолекулярной реакции. Во втором случае (табл. 3), напротив, использование формулы (1) не приводит к однозначным результатам. При сравнении указанных двух групп проявителей легко видеть, что в первом случае мы имеем дело с проявителями, обладающими высокими значениями избирательного действия. Согласно измерениям автора [5-6] парааминофенол среди органических проявляющих веществ обладает наибольшей величиной избирательного действия; глицин и пирокатехин также относятся к проявляю-

щим веществам с высокими значениями указанной характеристики; то же относится и к проявителю Чибисова при температурах не выше 20°. Во второй группе, напротив, находятся проявители с относительно малой величиной избирательного действия, т. е. склонные к сильному вуалирующему действию.

На основании изложенного, как мы полагаем, можно сделать вывод, что отклонения кинетики проявления от уравнения мономолекулярной реакции были вызваны вуалирующим действием проявителей. В связи с этим интересно напомнить, что щавелево-железный проявитель, для которого, как уже упоминалось, найдена хорошая применимость уравнения (1), обладает согласно вычислениям автора [4] весьма высоким значением избирательного действия.

## 2. Кинетика проявления вуали

Различия в кинетике проявления изображения и вуали уже отмечались в литературе. Некоторые исследователи, в том числе автор [7-8], указывали, что возрастание оптической плотности вуали с продолжительностью проявления имеет линейный характер (в известном интервале продолжительностей проявления). Нитцем [3], однако, было высказано предположение, что линейная зависимость является кажущейся и более правильным является использование формулы (1), в которой при малой величине  $k$  экспоненциальная кривая  $D-t$  растягивается и в некотором интервале достаточно приближается к прямой.

Обработка указанного экспериментального материала позволила нам обнаружить три типа кривых зависимости плотности вуали  $D_0$  от продолжительности проявления: 1) кривая с затухающей скоростью возрастания оптической плотности вуали (исключая индукционный период); 2) кривая с постоянной скоростью проявления вуали (т. е. прямолинейная зависимость  $D_0$  от  $t$ ); 3) кривая с непрерывно возрастающей скоростью проявления. Исследование кривых с затухающей скоростью проявления вуали показало, что к ним качественно приложимы те наблюдения, которые были сделаны при изучении кинетики проявления изображения.

Наиболее часто, однако, встречались кривые второго типа, т. е. прямые. При этом линейная зависимость  $D_0, t$  имела место не только при малых, но в ряде случаев также при значительных оптических плотностях вуали, порядка 1,0-2,0. На рис. 1 приведены некоторые примеры прямолинейной зависимости  $D_0$  от  $t_{\text{ар}}$ , в которых наблюдалась линейная зависимость до  $D_0$  свыше 1,0.

Представляло интерес исследовать, справедливо ли указанное утверждение, что линейная зависимость вуали от времени проявления является кажущейся и ход кривой  $D_0-t$  в действительности следует экспоненциальной формуле, в которой константа  $k$  мала.

С целью проверки этого предположения были вычислены константы скорости проявления вуали как по формуле (1) с учетом продолжительности индукционного периода  $t_0$ , так и по уравнению прямой линии

$$D_0 = at + b \quad (5)$$

В подавляющем большинстве случаев величины  $k$ , вычисленные по формуле (1) для проявления вуали, не являлись константами; более того, не удавалось проследить какого-либо закономерного изменения их с продолжительностью проявления (как это удавалось при проявлении плот-



ностей изображения): величины  $k$  при этом принимали зачастую нулевые или отрицательные значения. Напротив, величины  $a$ , вычисленные по формуле (5), почти всегда оставались строго постоянными, что, впрочем, не является удивительным, поскольку при построении графиков  $D_{\infty} - t$  точки хорошо ложатся на прямые линии. Этот результат, очевидно, заставляет усомниться в справедливости исследуемого предположения.

Для того чтобы подтвердить этот вывод, были построены (рис. 2-5) кривые  $D - t_{\text{пр}}$ , для которых величины  $D$  были вычислены, исходя из

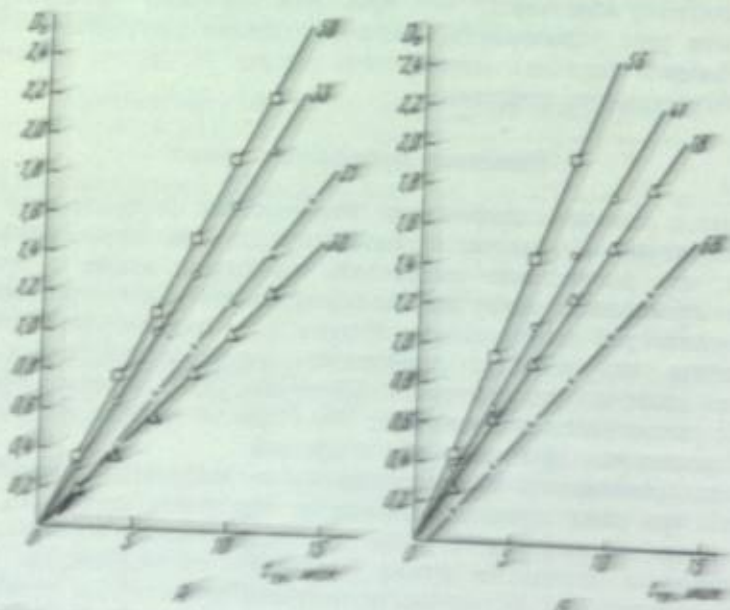


Рис. 1. Примеры линейной зависимости оптической плотности от времени проявления.

Обозначения: А, В, С, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z — различные препараты, 1, 2, 3, 4, 5 — различные времена проявления, 20°, 25°, 30° — различные температуры.

формулы (5), при различных значениях  $D_{\infty}$  и  $k$ . Из приведенных графиков (рис. 2-5) видно, что при малых временах проявления кривые  $D - t_{\text{пр}}$  действительно, несущественно мало отклоняются от прямых.

Приближенные допуски отклонений величины  $D$ , можно определить по эмпирической формуле, при помощи которой вычисляли  $D_{\infty}$  и  $k$ . Результаты этих определений (приведены во впадине допуски  $D - t_{\text{пр}}$  даны в табл. 4, где приведены также значения  $D_{\infty}$ , отклоняющиеся в момент проявления участка кривой  $D - t$ .

Для того чтобы дать ответ на поставленный вопрос, обратимся, согласно к табл. 5, где для различных значений оптических плотностей  $D_{\infty}$  и  $k$  также указаны  $D_{\infty}$ , отклоняющиеся в верхнему концу приведенной кривой  $D - t$ .

Сравнение данных табл. 4 и 5 позволяет получить определенный ответ на поставленный вопрос: не является ли зависимость  $D_{\infty} - t_{\text{пр}}$  от пропорциональности проявления? Из табл. 5 видно, что линейная зависимость  $D_{\infty} - t_{\text{пр}}$  имеет место в пределах 8-12 мин.

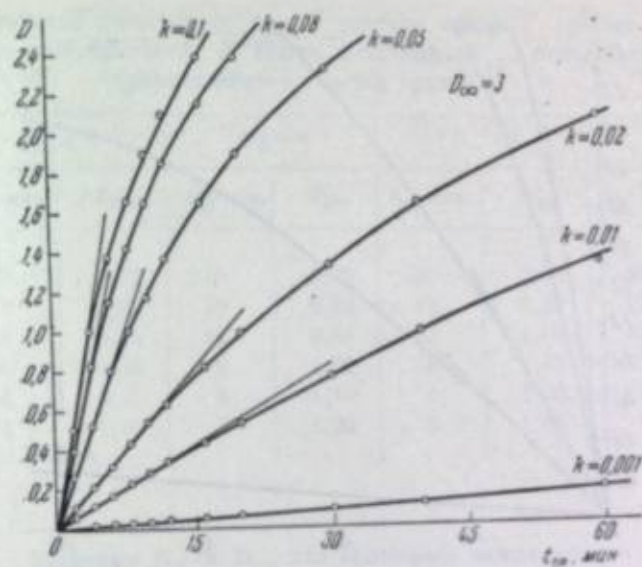


Рис. 2. Кривые  $(D, t)$ , построенные по уравнению мономолекулярной реакции, для  $D_{\infty} = 3$  и различных значений  $k$ .

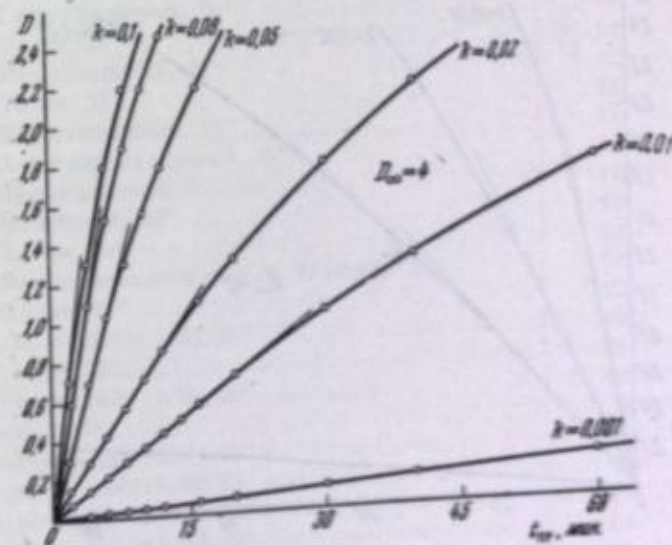


Рис. 3. Кривые  $(D, t)$ , построенные по уравнению мономолекулярной реакции, для  $D_{\infty} = 4$  и различных значений  $k$ .



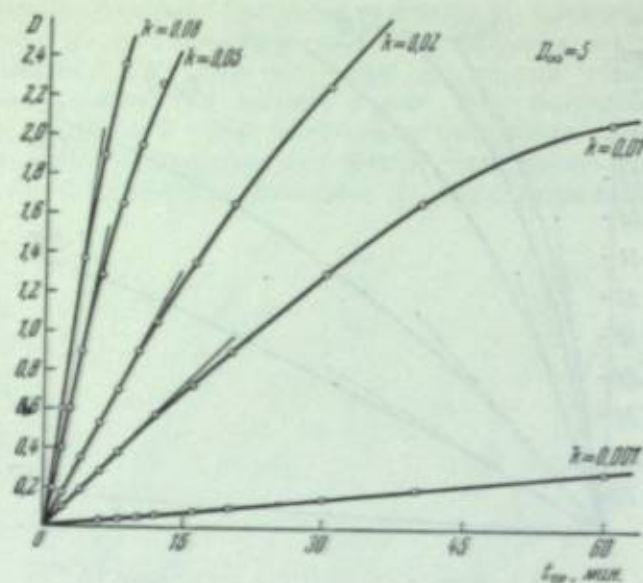


Рис. 4. Кривые  $(D, t)$ , построенные по уравнению мономолекулярной реакции, для  $D_{\infty} = 5$  и различных значений  $k$ .

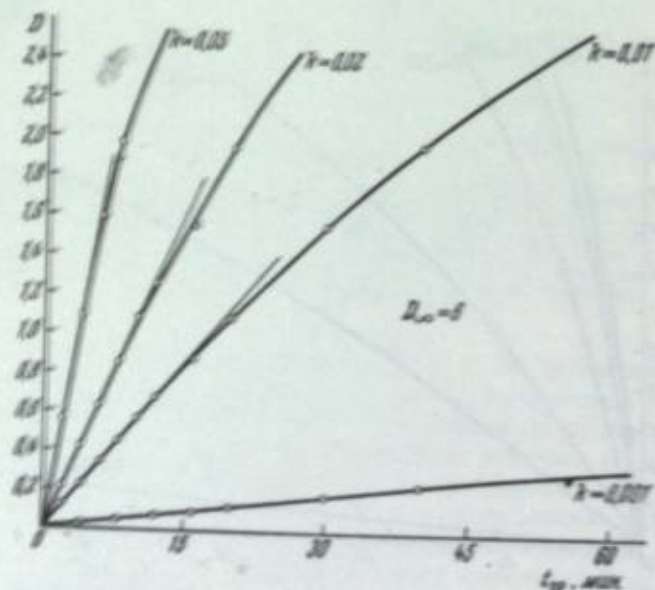


Рис. 5. Кривые  $(D, t)$ , построенные по уравнению мономолекулярной реакции, для  $D_{\infty} = 6$  и различных значений  $k$ .

Таблица 4

Продолжительности проявления  $t_{пр}$ , в течение которых кривые  $D-t$  практически являются прямыми, а также величины  $D_{пр}$ , относящиеся к концу прямолинейного участка кривой  $D-t$

$k$	$D_{\infty} = 3$		$D_{\infty} = 4$		$D_{\infty} = 5$		$D_{\infty} = 6$	
	$t_{пр}$ мин.	$D_{пр}$	$t_{пр}$ мин.	$D_{пр}$	$t_{пр}$ мин.	$D_{пр}$	$t_{пр}$ мин.	$D_{пр}$
0,001	>60	0,18	>60	0,23	>60	0,28	40	0,23
0,01	12	0,35	20	0,72	12	0,58	12	0,68
0,02	8	0,44	12	0,85	12	1,06	10	1,08
0,05	6	0,78	6	1,05	8	1,65	6	1,60
0,08	4	0,82	4	1,10	4	1,38	6	2,30
0,1	4	1,00	4	1,32	4	1,65	—	—

Таблица 5

Величины  $t_{пр}$  и  $D_{пр}$  для некоторых наших опытов

Опыт №	Проявитель, температура	$t_{пр}$	$D_{пр}$
20	Гидрохиноновый, 20°	14	1,10
21	То же, 25°	14	1,58
22	Метоксиноновый, 20°	12	1,22
33	То же, 25°	12	1,90
68	Пирогаллоловый, 25°	12	1,24
69	Хлоргидрохиноновый, 25°	12	1,30
80	Эйконогеновый, 25°	12	1,30
40	Метоловый, 20°	12	1,15
41	То же, 25°	10	1,74
42	Метолгидрохиноновый (7, 17 : 0,92), 20°	10	1,08
50	То же, 25°	12	2,20
52	» » (5,73 : 1,83), 20°	10	1,08
53	» » 25°	10	2,20
55	» » (4,30 : 2,75), 20°	12	1,31
56	» » 25°	8	1,95
59	» » (2,86 : 3,67), 25°	8	1,36
62	» » (1,43 : 4,58), 25°	8	1,36
6	» » (7,17 : 0,92), 25°	10	1,38
8	» » (5,73 : 1,83), 20°	10	1,00
9	» » 25°	12	1,60
11	» » (4,30 : 2,75), 20°	12	1,25
12	» » 25°	10	1,74
14	» » (2,86 : 3,67), 20°	12	1,23
15	» » 25°	12	2,10
17	» » (1,43 : 4,58), 20°	12	1,08
18	» » 25°	12	1,80
87	» » (1,08 : 1,38), 25°	8	1,00



проявления, причем оптическая плотность вуали достигла величин выше 1,00, а в некоторых случаях до 2,00. Как видно из табл. 5, кажущаяся прямолинейность возрастания вуали до  $D = 1,0$  в течение 10 мин. и больше возможна только при  $D_{\infty} \geq 5$ , а плотности 2,0 и выше могут быть достигнуты при  $D_{\infty} = 6$  в течение 6 мин. Мы не определяли в наших опытах величины  $D_{\infty}$  для вуали, но несомненно, что эти величины не превышают  $D_{\infty} = 3-4$ , поскольку предельные оптические плотности изображения для соответствующих опытов не превышали указанных величин. Таким образом, становится несомненным, что в ряде наших экспериментов возрастание вуали с продолжительностью проявления лучше следовало уравнению прямой линии, чем экспоненциальному уравнению мономолекулярной реакции.

Нужно отметить, что указанный вывод относится ко многим, но не ко всем нашим результатам. Как видно из табл. 5, линейная зависимость  $D_0$  от  $t$  до оптических плотностей 1,0 и выше наблюдалась при температурах не ниже  $20^{\circ}$  и преимущественно для метолгидрохиноновых проявителей без бромистого калия, а также для некоторых других сильно вуализующих проявителей. Правда, линейная зависимость  $D_0$  от  $t$  наблюдалась и при более низких температурах, а также для маловуализующих проявителей: парааминофенолового, глицинового или пирокатехинового, но в этих случаях возрастание вуали было медленным и нельзя было достоверно утверждать, что оно в этих случаях не следовало экспоненциальному закону. В некоторых случаях скорость возрастания вуали отчетливо обнаруживала качественно тот же ход, что и скорость проявления изображения: вначале имел место индукционный период, а затем скорость уменьшалась с продолжительностью проявления; примеры подобных кривых уже приводились в книге автора [4]. Таким образом, линейная зависимость  $D_0$  от  $t$  наблюдалась главным образом для сильно вуализующих проявителей.

### 3. Обсуждение результатов

Два наблюдения, изложенные выше, находятся, как нам кажется, во взаимной связи. Кинетика проявления изображения отклоняется от закона мономолекулярной реакции для сильно вуализующих проявителей. Кинетика проявления вуали заведомо не следует указанному закону также для сильно вуализующих проявителей. Между тем, принимая во внимание, что при статистическом рассмотрении проявления слоя реагирующей единицей является эмульсионный микрокристалл, понятно, что при допущении неизменности всех других факторов (в том числе допуская, что установилось диффузное равновесие в слое) наиболее простым и логически последовательным является предположение, что скорость проявления пропорциональна числу непроявленных, но способных к проявлению эмульсионных кристаллов. Если общее число кристаллов  $N$ , способных к проявлению (непроявленных и проявленных), в процессе проявления не изменяется, то при некоторых вероятных допущениях легко выводится формула (1). При несоблюдении этого условия неизбежно должны иметь место отклонения от экспоненциальной зависимости  $D$  от  $t$ , причем увеличение  $N$  в процессе проявления будет стремиться превратить экспоненциальную зависимость в линейную. Таким образом, постоянство или возрастание скорости проявления вуали служит указанием, что проявление вуали обусловлено не только заданными вначале, но и вновь образующимися при проявлении центрами вуали. Склонность к новообразованию центров вуали при

проявлении зависит, очевидно, от свойств как эмульсии, так и проявителя. Проявление вуали на экспонированных участках, в случае мало вуализующих проявителей, практически полностью отсутствует, но при использовании сильно вуализующих проявителей оно не очень мало, что и является, по видимому, одной из причин отклонений кинетики проявления изображения от мономолекулярного закона. Более детальное и количественное исследование этого вывода мы предполагаем выполнить в дальнейшей работе.

Для истолкования экспериментально наблюдаемой зависимости скорости проявления изображения  $v_i$  от времени можно привести также следующие соображения (известно, что при графическом изображении зависимости  $v_i$  от  $t$  получается несимметричная кривая с максимумом, причем ниспадающая часть кривой значительно более растянута, чем возрастающая).

Каждая серебряная частица скрытого изображения может быть характеризована некоторой активностью, выражаемой величиной серебряного потенциала  $\varepsilon_{Ag}$ . Проявление эмульсионного кристалла от этого центра может быть начато только при условии  $\varepsilon_{Ag} \geq \varepsilon_{Redox}$ , где  $\varepsilon_{Redox}$  окислительно-восстановительный потенциал проявителя.

В начальный момент под единицей поверхности слоя имеются эмульсионные кристаллы с самыми различными значениями  $\varepsilon_{Ag}$  центров. Естественно допустить, что распределение величин  $\varepsilon_{Ag}$  по центрам, выражаемое функцией  $f(\varepsilon_{Ag})$ , подчиняется закону вероятностей и в простейшем случае выражается симметричной кривой. Естественно принять далее, что все кристаллы, способные к проявлению ( $\varepsilon_{Ag} \geq \varepsilon_{Redox}$ ), начинают проявляться одновременно. Разница в продолжительностях проявления зависит от различия индукционных периодов отдельных кристаллов, но время индукции  $\tau_0$  для отдельного кристалла (время до появления зародыша, видимого в микроскоп) зависит в конечном результате от активности зародыша. Число кристаллов, начатых проявлением, определяется уравнением

$$n = \int_{\varepsilon_{Ag} = \varepsilon_{Redox}}^{\infty} f(\varepsilon_{Ag}) d\varepsilon_{Ag},$$

откуда

$$D_{\infty} = k_1 \int_{\varepsilon_{Ag} = \varepsilon_{Redox}}^{\infty} f(\varepsilon_{Ag}) d\varepsilon_{Ag}.$$

Скорость проявления слоя пропорциональна числу кристаллов, с видимым началом проявления, за единицу времени. Возрастающая часть кривой  $N - \varepsilon_{Ag}$  служит объяснением возрастания скорости проявления в начальный период. Если бы продолжительность «невидимого» проявления кристалла была обратно пропорциональна активности зародыша, то кривая зависимости скорости проявления слоя от времени ( $v_i - t$ ) была бы подобна той части кривой ( $N - \varepsilon_{Ag}$ ), которая лежит в той области, где  $\varepsilon_{Ag}$  больше, чем  $\varepsilon_{Redox}$  проявителя. Однако автокаталитический характер проявления приводит к непропорционально большому увеличению времени формирования зародыша по мере уменьшения  $\varepsilon_{Ag}$  и, следовательно, к растягиванию ниспадающей ветви кривой  $v_i - t$ .







Известно, что не может существовать в общем виде пропорциональность между свободной энергией и скоростью реакции. В то время как свободная энергия связана лишь с начальным и конечным состоянием процесса, скорость реакции зависит от пути реакции и ее механизма. Однако в ряде частных случаев такая связь экспериментально наблюдается, и не только при изучении процесса проявления, но и при некоторых других химических реакциях.

В работах, выполненных мною совместно с Г. П. Фаерманом, была установлена линейная зависимость величины, характеризующей скорость проявления, от разности потенциалов окислительно-восстановительных систем, участвующих в реакции.

Указанная зависимость наблюдалась для разных случаев проявления.

Для обычного химического проявления мы установили линейную зависимость между оптической плотностью при данном времени проявления, а также величиной, обратной времени проявления, необходимому для получения определенной оптической плотности данного поля сенситограммы, и разностью потенциалов, а также величиной pH. Это наблюдалось при работе с двумя различными проявляющими веществами: метолом и парааминофенолом. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Подобного рода зависимость наблюдалась также и при цветном проявлении диэтилпарафенилендиаминным и этилоксиэтилпарафенилендиаминным проявителями. На рис. 2 даны относительные поверхностные концентрации красителей,

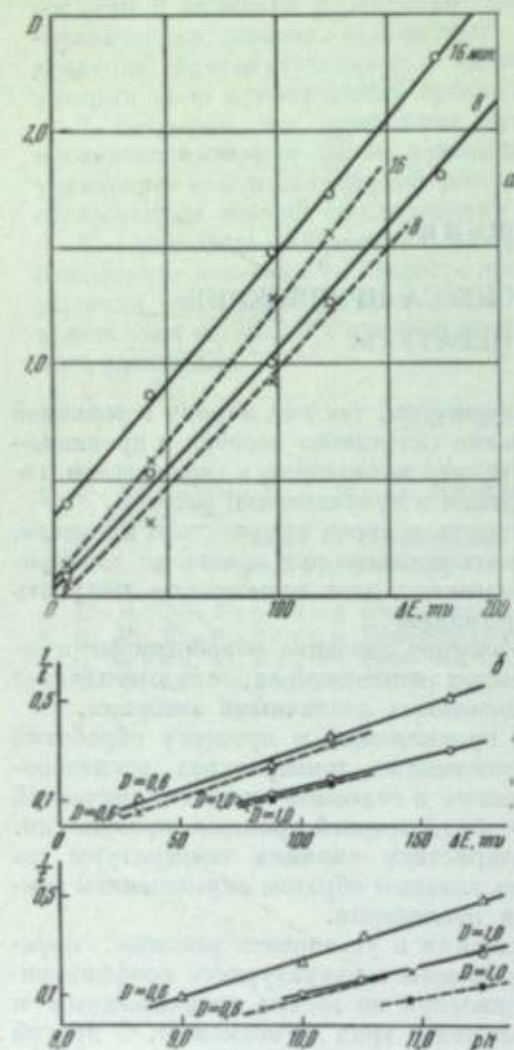


Рис. 1.

а — кривые зависимости оптической плотности почернения от разности потенциалов для метолового и парааминофенолового проявителей. ○—○— метол; ×—×— парааминофенол. б — кривые зависимости величины, обратной времени проявления, необходимого для достижения определенной плотности, от разности потенциалов (наверху) и от pH (внизу). Δ—Δ— метол для D=0,6; ×—×— парааминофенол для D=0,6; ○—○— метол для D=1,0; ●—●— парааминофенол для D=1,0. Экспозиция 40 дн-сек.

денные по способу, предложенному Ю. Н. Гороховским, Д. К. Балабуха и Т. М. Левенберг [2].

Связь между скоростью проявления и окислительно-восстановительными потенциалами проявителя наблюдалась также при работе с железным проявителем и при физическом проявлении.

Более того, в случае выбора различных проявляющих веществ родст-

венного химического строения результаты проявления, полученные при одинаковых окислительно-восстановительных потенциалах, также совпадают между собой с достаточным приближением.

Такого рода опыты были поставлены нами с метолом и парааминофенолом для четырех различных значений  $E_n$ -потенциала: 197, 160, 105 и 80 мв.

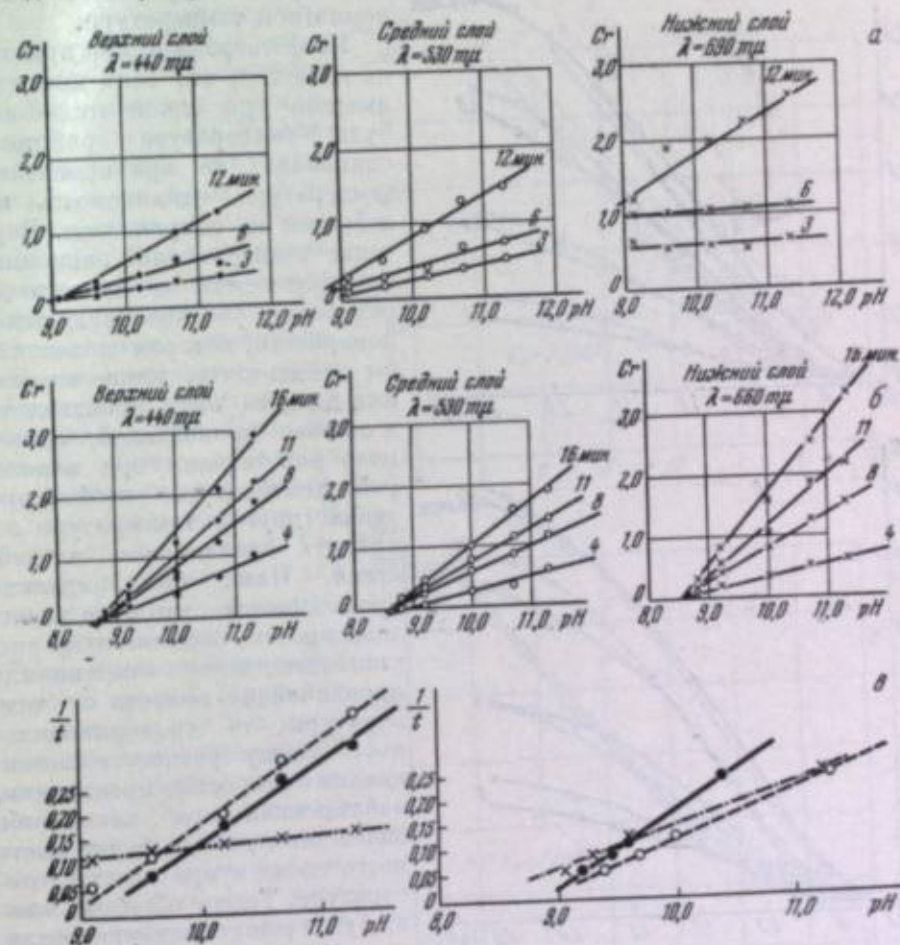


Рис. 2.

а — кривые зависимости относительной концентрации красителей от pH для негативной многослойной пленки; б — то же для позитивной пленки; \* — кривые зависимости величины, обратной времени проявления, необходимого для достижения определенной относительной концентрации красителей, от pH. Слева: негативная многослойная пленка. ●—●— верхний слой; C<sub>γ</sub>=0,4 ○—○— средний слой, C<sub>γ</sub>=0,4; ×—×— нижний слой, C<sub>γ</sub>=1,2. Экспозиция 0,26 дн-сек. Справа: позитивная многослойная пленка. ●—●— верхний слой, C<sub>γ</sub>=0,6; ○—○— средний слой, C<sub>γ</sub>=0,6; ×—×— нижний слой, C<sub>γ</sub>=0,6. Экспозиция 70 дн-сек.

Значения  $\varepsilon_n$ -потенциала являются значениями окислительно-восстановительного потенциала при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм  $[Ox] = [Red]$ :

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + / \ln [H^+],$$

т. е.  $\varepsilon_n$  изменяется с изменением pH раствора.



Для всех значений потенциалов, характеризующих нормальный ход проявления, характеристические кривые совпадают между собой достаточно удовлетворительно, что видно из рис. 3.

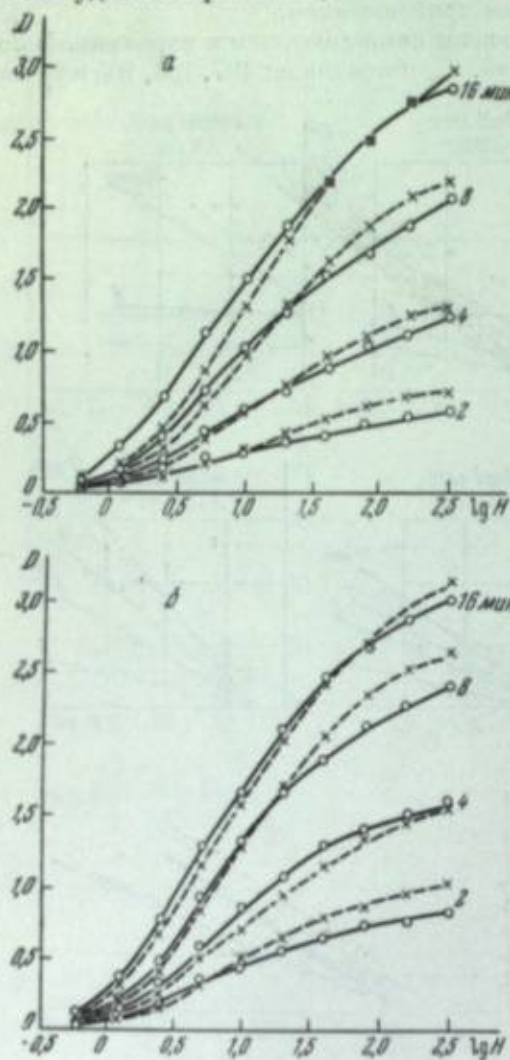


Рис. 3. Совопадение результатов проявления метоловым и парааминофеноловым проявителями при равных окислительно-восстановительных потенциалах (а)  $E_n = 105$  мВ и (б)  $E_n = 80$  мВ.

скорости проявления, зависящей в первую очередь от природы проявляющего вещества, связан с зависимостью окислительно-восстановительного потенциала проявляющих веществ от температуры. Для проверки указанных предположений были поставлены следующие опыты.

При четырех различных температурах: 10, 15, 20 и 25° сравнивались, при равных разностях потенциалов, два проявителя — метоловый и парааминофеноловый. Выбор проявляющих веществ определен экспериментальными данными относительно зависимости их окислительно-восстановительного потенциала от рН при разных температурах.

Соотношения, полученные в описанных выше опытах, были получены при постоянной комнатной температуре.

Из фотографической практики известно, что если два проявителя при одной какой-нибудь температуре работают одинаково, то при изменении температуры одинаковость их действия не сохраняется. Изучение температурной зависимости проявления не привело до сих пор к установлению закономерности, которая позволила бы предсказать, какие изменения должны быть произведены в составе проявителей, одинаково работающих при некоторой температуре, чтобы при любой другой температуре сохранить одинаковость их действия. Нами было сделано предположение, что если учесть зависимость окислительно-восстановительного потенциала проявляющих веществ от температуры, то пропорциональность между разностью потенциалов и скоростью проявления, наблюдаемая при какой-либо одной температуре, будет иметь место также и при другой температуре. Таким образом, можно будет решать задачу о создании двух различных проявителей, дающих при разных температурах близкие между собой фотографические результаты. При этом было сделано еще дополнительное предположение, что температурный коэффициент

Эти данные были получены С. Г. Богдановым [3] для парааминофенола при температурах 5, 15 и 25°, а также Камероном [4] для метола при 20°. Соответствующие кривые приведены на рис. 4.

Состав проявителя был следующий: проявляющего вещества 0,01, сульфита 0,20, соды 0,20 и бромистого калия 0,01 М.

Так как концентрация бромида сохранялась нами постоянной, то потенциал центра проявления изменялся лишь вследствие изменения температуры, что учитывалось при расчетах. Следовательно, для обеспечения одинаковых разностей потенциалов нужно было изменять значения окислительно-восстановительного потенциала. Требуемые значения окислительно-восстановительного потенциала могли быть достигнуты путем изменения рН проявляющего раствора. При этом для повышения рН проявителя добавлялся 1 н. раствор едкого натра, а для понижения рН — 1 н. раствор серной кислоты.

Были проведены две серии опытов. В первой серии при всех температурах исходный состав парааминофенолового проявителя оставался неизменным, а рН метолового проявителя определялся расчетным путем таким образом, чтобы обеспечить при каждой температуре равенство потенциалов обоих проявителей. Необходимые значения рН находились из указанных выше кривых.

Во второй серии опытов, наоборот, оставался неизменным исходный состав метолового проявителя при всех температурах, а рН парааминофенолового проявителя изменялся до нужного значения, определяемого расчетным путем, также с целью обеспечения при каждой температуре равенства потенциалов обоих проявляющих растворов.

Растворы исходного рецепта, как метоловый, так и парааминофеноловый, имели  $\text{pH} = 10,3 \pm 0,1$ . Расчетные значения рН и соответствующие  $E_n$  для различных температур, при которых проводились наши опыты, приведены в таблице.

Значения рН рабочих растворов отличались от расчетных не более, чем на 0,2 единицы рН.

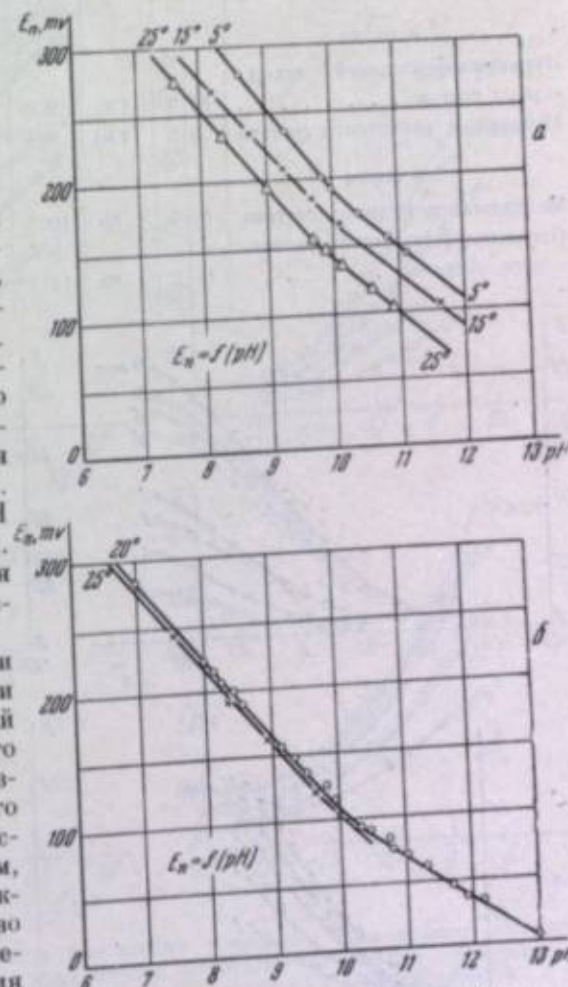


Рис. 4. Кривые зависимости  $E_n$  от рН для парааминофенола (а) и метола (б).



Провиттели	Температура							
	25°		20°		15°		10°	
	pH	$E_n$	pH	$E_n$	pH	$E_n$	pH	$E_n$
<b>1-я серия</b>								
Парааминофеноловый исходного состава . . . . .	10,3	130	10,3	143	10,3	156	10,3	168
Метоловый расчетного состава . . . . .	9,5	130	9,4	143	9,2	156	9,1	168
<b>2-я серия</b>								
Метоловый исходного состава . . . . .	10,3	89	10,3	95	10,3	101	10,3	106
Парааминофеноловый расчетного состава . . . . .	11,2	89	11,4	95	11,7	101	11,8	106

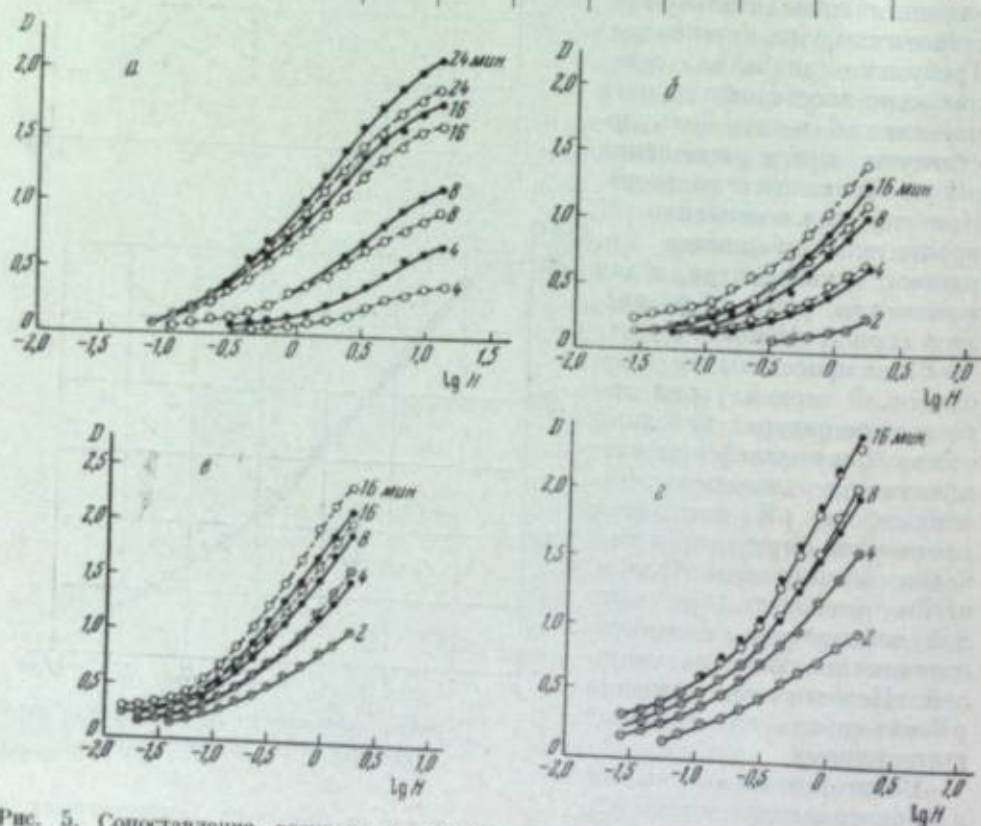


Рис. 5. Сооставление результатов проявления парааминофеноловым провиттелем исходного состава и метоловым провиттелем расчетного состава при одинаковых потенциалах для четырех различных температур (1-я серия опытов).  
 а ●—●— парааминофеноловый исходный, pH = 10,4; ○—○— метоловый расчетный, pH = 9,1, t = 10°; б ●—●— парааминофеноловый исходный, pH = 10,3; ○—○— метоловый расчетный, pH = 9,3-9,4, t = 15°; в ●—●— парааминофеноловый исходный, pH = 10,3; ○—○— метоловый расчетный, pH = 9,3, t = 20°; г ●—●— парааминофеноловый исходный, pH = 10,3; ○—○— метоловый расчетный, pH = 9,3, t = 25°.

Результаты опытов были выражены в виде характеристических кривых, что наиболее полно характеризует результаты проявления, которые и были сопоставлены между собой при четырех указанных выше

температурах. Как видно из рис. 5 и 6, сопоставляемые между собой кривые совпадают для обеих серий опытов достаточно удовлетворительно.

Некоторые расхождения, наблюдаемые при 10°, объясняются погрешностями, связанными с экстраполированием и с измерениями pH в сильно щелочной области.

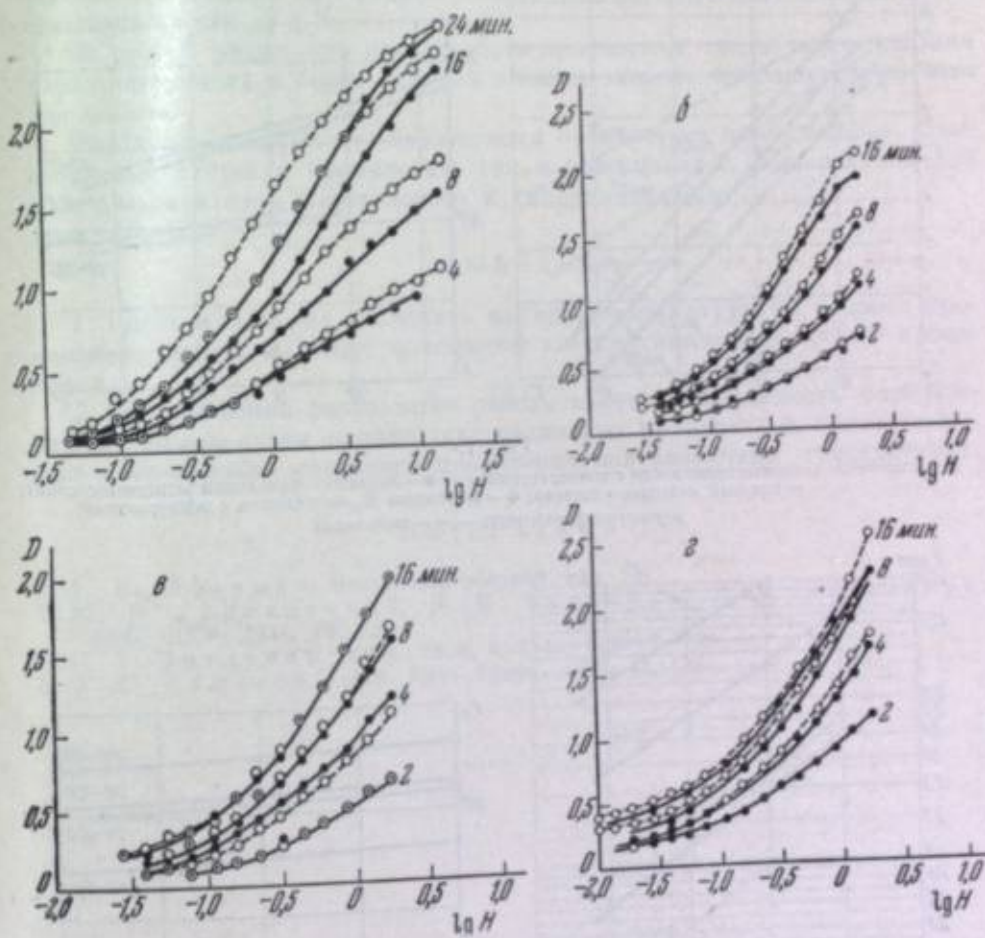


Рис. 6. Сооставление результатов проявления метоловым провиттелем исходного состава и парааминофеноловым провиттелем расчетного состава при одинаковых потенциалах для четырех различных температур (2-я серия опытов).

а ●—●— метоловый исходный, pH = 10,4; ○—○— парааминофеноловый расчетный, pH = 11,9, t = 10°; б ●—●— метоловый исходный, pH = 10,3; ○—○— парааминофеноловый расчетный, pH = 11,6, t = 15°; в ●—●— метоловый исходный, pH = 10,3; ○—○— парааминофеноловый расчетный, pH = 11,3, t = 20°; г ●—●— метоловый исходный, pH = 11,3, t = 25°.

Так как скорость реакции в общем случае не определяется ее свободной энергией, то трудно было бы ожидать, чтобы наблюдаемая пропорциональность между скоростью проявления и разностью окислительно-восстановительных потенциалов в опытах с метолом и парааминофенолом сохранилась такой же при переходе к проявляющим веществам различной химической природы. Тем не менее мы попытались провести сопоставление результатов, полученных при одинаковых окислительно-восстановительных потенциалах, для метола и гидрохинона, обладающих



различным химическим строением. Опыты показали, как и можно было ожидать, что скорости проявления метоловым и гидрохиноновым проявителями различны, несмотря на соблюдение равенства потенциалов.

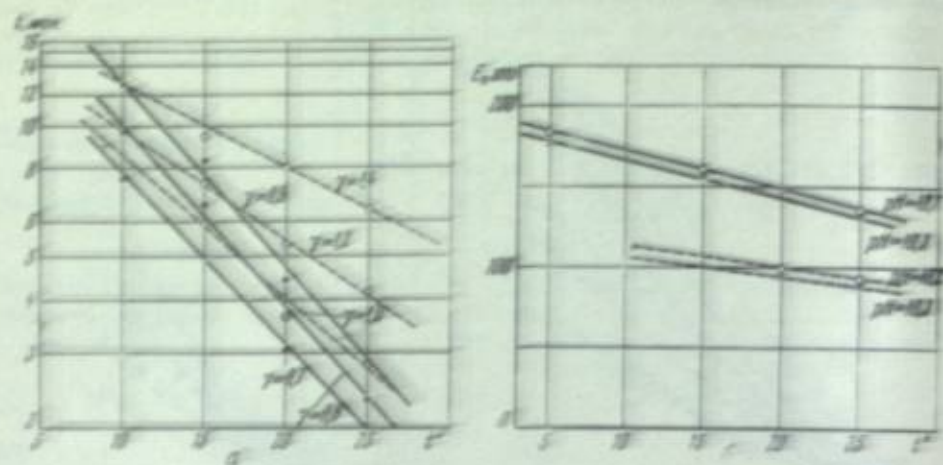


Рис. 7.

— изменение скорости проявления с температурой; — — — парааминофенольный восстановитель системы; — — — метоловый восстановитель системы; E — изменение  $E_{\text{окислительного}}$  потенциала с температурой; — — — парааминофенольный; — — — метоловый.

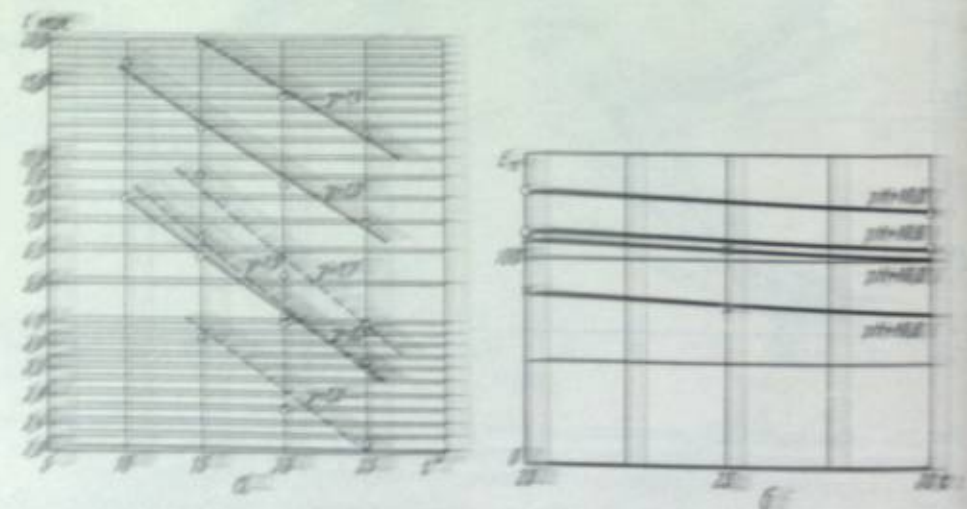


Рис. 8.

— изменение скорости проявления с температурой; — — — гидрохиноновый восстановитель системы; — — — метоловый восстановитель системы; E — изменение  $E_{\text{окислительного}}$  потенциала с температурой; — — — гидрохиноновый; X-X — метоловый.

Для того чтобы качественно характеризовать изменение скорости проявления в зависимости от температуры и сопоставить это с изменением окислительно-восстановительного потенциала от температуры, мы воспользовались с одной стороны графиком Стокса, т. е. представили кривые зависимости для графиков времени проявления от температуры для различных коэффициентов контрастности. С другой стороны, были представлены кривые зависимости потенциала от температуры.

Подобные графики были сделаны для двух случаев. В первом случае сопоставлялись между собою метоловый и парааминофеноловый проявители, а во втором случае — метоловый и гидрохиноновый. В обоих случаях наблюдается соответствие кривых, указывающее на наличие пропорциональности между окислительно-восстановительным потенциалом и скоростью проявления при разных температурах. Указанные кривые представлены на рис. 7 и 8.

Из рис. 7 видно, что как скорость проявления, так и потенциал для парааминофенола в более сильной степени зависят от температуры, чем для метола.

Из рис. 8 следует, что наблюдается практически параллельное изменение как скорости проявления, так и потенциала с температурой для обоих проявителей — метолового и гидрохинонового.

## ВЫВОДЫ

1. Сделана попытка объяснить влияние температуры на процесс проявления, исходя из обоих положений электрохимической теории проявления.
2. На основании результатов работы имеется возможность определения расчетным путем состава двух различных проявителей, обеспечивающих равноценные результаты проявления при различных температурах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Фаерман. Настоящий сборник, стр. 157.
2. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха, Т. М. Левенберг. ДАН СССР, 1951, 79, 73.
3. С. Г. Богданов. ЖФХ, 1934, 5, 1445; 1936, 7, 733.
4. А. Е. Самегон. Journ. Phys. Chem., 1938, 42, 1217.



С. Г. БОГДАНОВ и Н. В. ПОЛЯКОВА

### ЗНАЧЕНИЕ БУФЕРНОСТИ ПРОЯВЛЯЮЩЕГО РАСТВОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРОЯВЛЕНИЯ

Фотографические проявители с органическими проявляющими веществами представляют собой окислительно-восстановительные системы, потенциал которых зависит прежде всего от рН.

Основываясь на данных, полученных Ивенсом и Хенсоном [1], можно полагать, что в проявителе величина отношения концентраций окисленной и восстанавливающей форм  $\frac{[Ox]}{[Red]} < 10^{-4}$ .

Окислительно-восстановительная буферная емкость такой системы должна быть чрезвычайно малой, вследствие чего фотографические проявители должны быть нестабильными.

Проявитель свежеприготовленный и проявитель работавший должны были бы резко отличаться по своим восстановительным свойствам. Однако, как показывает практика, этого не наблюдается вследствие того, что сульфит натрия, реагируя с окисленной формой проявляющего вещества и образуя при этом сульфонаты, понижает содержание ее в проявителе до столь ничтожной величины, что потенциал индифферентного электрода в проявителе определяется, по видимому, кинетическим равновесием между кислородом, растворенным в проявителе, и восстанавливающей формой проявителя, а не величиной отношения  $\frac{[Ox]}{[Red]}$ .

Таким образом, сульфит натрия, с одной стороны, поддерживая содержание окисленной формы на низком уровне, превращает проявитель в систему, имеющую чрезвычайно незначительную окислительно-восстановительную буферность, с другой стороны, реагируя с окисленной формой проявляющего вещества, препятствует возрастанию окислительно-восстановительного потенциала.

В результате этого проявитель, при данном значении рН и концентрации проявляющего вещества, оказывается забуференным в отношении величины окислительно-восстановительного потенциала. Можно показать, что окислительно-восстановительная буферная емкость проявителя, при достаточно большой кислотно-основной буферной емкости его, пропорциональна концентрации проявляющего вещества.

Вследствие того, что в проявителе при окислении его бромистым серебром в присутствии сульфита не происходит накопления окисленной формы проявляющего вещества, потенциал его может быть выражен в самом общем виде следующим уравнением:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[Red]} + f[H^+].$$

При  $[H^+] = \text{const}$ , т. е. при большой кислотно-основной буферной емкости проявителя, будем иметь при окислении проявителя бромистым серебром:

$$-\frac{dE}{d[Red]} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{[Red]},$$

откуда величина буферной окислительно-восстановительной емкости проявителя равна:

$$-\frac{d[Red]}{dE} = \frac{nF}{RT} [Red].$$

При физико-химическом подходе к вопросу о составе проявителей первое, что обращает на себя внимание, — это забуференность их в отношении ионов водорода, обусловленная тем, что, как правило, рН проявителей лежит в зоне буферного действия входящих в состав проявителей щелочей и проявляющих веществ. При этом для большинства проявителей, особенно содержащих в своем составе углекислую щелочь и два проявляющие вещества, наблюдается, что зоны буферного действия проявляющих веществ и щелочей перекрывают друг друга.

Если сделать подсчет величины буферной емкости для различных проявителей, то окажется, что она колеблется в довольно широких пределах.

Большее влияние на величину окислительно-восстановительного потенциала при проявлении оказывает изменение рН раствора. Поэтому забуференность проявителя в отношении концентрации ионов водорода должна иметь большое значение. На это указывалось уже в работах Г. П. Фаермана и Н. Н. Шишкиной [2] и Рейндерса и Бейкера [3]. Они считали, что кислотно-основная буферная емкость проявителей должна иметь большое значение прежде всего для постоянства и длительности их работы. Рейндерс и Бейкерс полагали даже, что одним из достоинств любого фотографического проявителя должна быть его большая буферная емкость. Эта точка зрения понятна, так как ее авторы рассматривали буферную емкость проявителя лишь как фактор, обеспечивающий стабильность проявителя при многократном его использовании, и не ставили в своей работе вопроса о том, какое специфическое действие может оказывать изменение величины буферной емкости на результат фотографического проявления.

Воспользовавшись известным уравнением для кислотно-основной буферной емкости:

$$\beta = \frac{\Delta B}{\Delta \text{pH}} = \frac{2.3 \cdot a \cdot [H^+] \cdot k}{([H^+] + k)^2},$$

где  $B$  — число эквивалентов кислоты или щелочи, вызывающее изменение величины рН на единицу,  $a$  — концентрация щелочи,  $k$  — константа диссоциации, рассчитаем величину буферной емкости для нескольких проявителей.

В таблице приводится состав и рассчитанная величина буферной емкости для четырех широко применяемых на практике проявителей. Проявители Агфа-12 и D-76 применяются для проявления негативной киноплёнки, а позитивный проявитель НИКФИ для позитивной пленки. Проявитель Чибисова находит широкое применение во всех случаях, когда требуется за сравнительно короткое время проявления получить большой контраст. Если обратиться к данным таблицы, то покажется парадоксальным тот факт, что проявители Агфа-12 и D-76, несмотря на то, что буферная емкость их незначительна, применяются для проявления киноплёнки в машинах, хотя как раз в этом случае стабильность режима проявления имеет существенное значение.



Проявитель	Состав проявителя	Содержание, моль/л	Буферная емкость $\beta$	pH
Агфа-12	Метол	0,0465	0,008	8,9
	Сульфит	1,0		
	Сода	0,0464		
	Бромистый калий	0,021		
D-76	Метол	0,0116	0,0186	8,6
	Сульфит	0,79		
	Гидрохинон	0,0454		
	Бура	0,099		
Проявитель Чибисова	Метол	0,00581	0,132	10,2
	Гидрохинон	0,0454		
	Сульфит	0,206		
	Сода	0,188		
	Бромистый калий	0,0084		
Проявитель НИКФИ	Метол	0,0116	0,163	10,2
	Гидрохинон	0,0545		
	Сульфит	0,159		
	Сода	0,295		
	Бромистый калий	0,025		

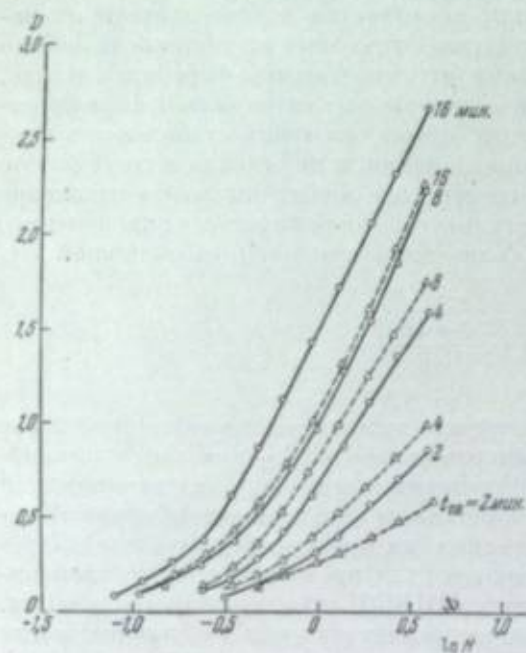


Рис. 1. Метоловые проявители при pH = 9,0: —○—○— забуференный; —△—△— незабуференный.

Числа у кривых обозначают время проявления в минутах.

значений по сравнению с тем, что получается в проявителе, у которого

Проведенное нами экспериментальное исследование вопроса о влиянии кислотно-основной буферной емкости на результат проявления дало объяснение этому на первый взгляд парадоксальному факту и привело к ряду выводов о роли буферной емкости в процессе проявления [4].

Эти выводы в основном следующие.

Если взять два проявителя с равными значениями величины pH и с равными концентрациями проявляющего вещества, сульфита и бромиды, но различающиеся по величине буферной емкости, то результаты, которые получатся при проявлении в этих проявителях, будут неодинаковы.

За равные промежутки времени плотности и контраст при проявлении в проявителе, у которого буферная емкость меньше, достигают меньших

буферная емкость больше. Это имеет место даже тогда, когда после проявления pH обоих растворов сохраняют свое первоначальное значение. Последнее может быть достигнуто в том случае, если брать для опытов большие объемы проявителей и проявлять в них незначительное количество пленок.

На рис. 1 приводятся данные одного из подобных опытов с проявителями следующего состава.

Проявитель незабуференный		Проявитель забуференный	
Метол . . . . .	0,046 моль/л	Состав проявителя тот же, но введена буферная смесь: борная кислота — бура. pH = 9,0, $\beta = 0,046$	
Сульфит натрия . . . . .	0,5 "		
Бромистый калий . . . . .	0,021 "		
Едкий натр введен в количестве, необходимом для получения pH = 9,0, $\beta = 0,003$			

Мы видим, что проявление в проявителе забуференном идет значительно энергичнее, чем в проявителе незабуференном. Так как величина pH после проявления не изменилась, то остается единственным объяснение, почему проявление идет с меньшей скоростью в проявителе, у которого буферная емкость меньше. Именно, надо допустить, что скорость проявления уменьшается в этом случае вследствие большого понижения pH внутри проявляемого слоя по сравнению с тем, которое имеет место при проявлении в забуференном проявителе.

Насколько существенное значение буферная емкость имеет для кинетики проявления, показывает обнаруженный нами факт, что проявитель, имеющий низкое значение величины pH, но большую буферную емкость, может работать энергичнее, чем проявитель того же состава при более высоком значении pH, но с меньшей буферной емкостью.

На рис. 2 приведены кривые изменения коэффициента контрастности  $\gamma$  со временем проявления, полученные нами при проявлении в метоловых проявителях, один из которых имел pH = 8,6 и  $\beta = 0,047$ , а другой pH = 9,5 и  $\beta = 0,008$ .

Мы видим, что увеличение контраста при проявлении в забуференном проявителе происходит значительно быстрее, несмотря на то, что pH этого проявителя ниже, чем pH проявителя незабуференного.

На рис. 3 приведены данные, полученные при проявлении в метоловом проявителе с pH = 9,0 и  $\beta = 0,06$ , а также в проявителе того же состава,

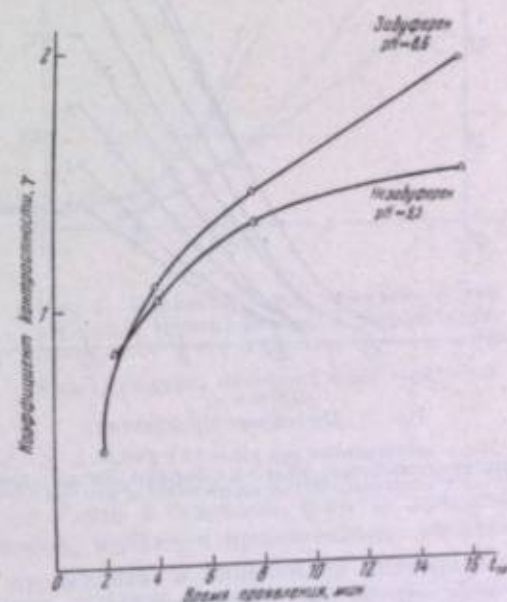


Рис. 2. Метоловые проявители:

—○—○— забуференный при pH = 8,6 и  $\beta = 0,047$ ; —△—△— незабуференный при pH = 9,5 и  $\beta = 0,008$ .



но имеющем  $pH = 9,5$  и  $\beta = 0,0044$ . И в этом случае мы наблюдаем влияние буферной емкости, выражающееся в том, что проявитель с более низким  $pH$ , но забуференный, работает более энергично, чем проявитель того же состава, но имеющий более высокий  $pH$  при небольшой буферной емкости. Обращает на себя внимание то, что по мере перехода в область небольших экспозиций эффект буферной емкости уменьшается и при небольших экспозициях пропадает. Этот факт имеет существенное значение для объяснения действия выравнивающих проявителей.

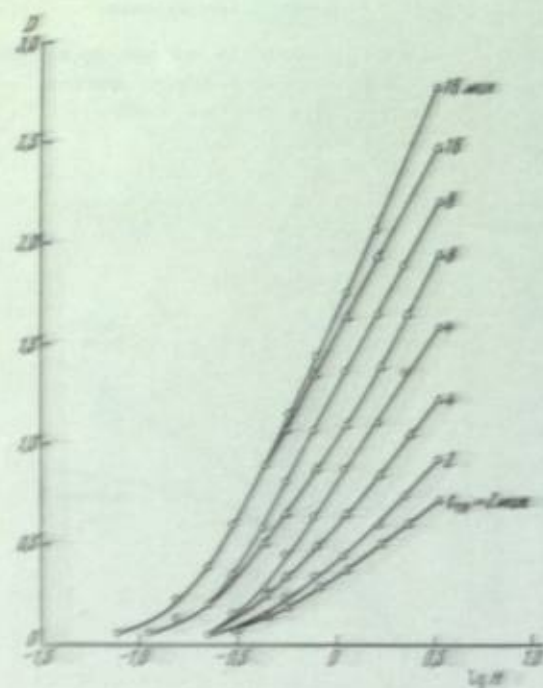


Рис. 3. Метоскопические проявители:

— — — забуференный при  $pH = 9,5$  и  $\beta = 0,0044$ ; — — — незабуференный при  $pH = 9,5$  и  $\beta = 0,0044$ . Числа у кривых обозначают время проявления в минутах.

ного времени проявления в зависимости от величины буферной емкости. В этих опытах был взят гидрохиноновый проявитель следующего состава: гидрохинон 0,1 моль/л, сульфит натрия 0,2 моль/л, бромистый калий 0,021 моль/л, едкий натр в количестве, необходимом для получения  $pH = 10,5$ . Буферная емкость этого проявителя изменялась введением в раствор смеси карбонат натрия — бикарбонат натрия.

Мы видим, что при увеличении экспозиции наклон кривых  $D \lg \beta$  становится большим, что указывает на большую зависимость процесса от величины буферной емкости. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что плотности почернений растут пропорционально логарифму буферной емкости. Так как в данном случае изменение буферной емкости происходит при одном и том же значении  $pH$ , то остается предположить на основании приведенного в начале уравнения, что имеется пропорциональная зависимость между ростом плотностей почернений за определенный промежуток времени и логарифмом концентрации щелочи.

Как видно из приведенных данных, одним из последствий уменьшения буферной емкости проявителя является понижение контраста при прояв-

лении. Это позволяет удлинить время проявления в проявителе с небольшой буферной емкостью, не опасаясь получить при этом слишком большой контраст и большие плотности, что нежелательно при проявлении кинонегатива и фотонегативов, предназначенных для увеличений. В то же время за счет удлинения времени проявления достигается более полная проработка в области малых экспозиций.

Этим и объясняется широкое применение при обработке кинонегативов проявителей с небольшой буферной емкостью, таких, например, как Агфа-12 и D-76, которые, как незабуференные, а следовательно, и не обладающие достаточной стабильностью при работе, казалось бы, совершенно не отвечают своему назначению.

С начала развития кинематографии и распространения малоформатных камер, вызвавших в свою очередь появление «мелкозернистых» проявителей, в фотографической литературе было опубликовано много работ, посвященных вопросу о «мелкозернистом» проявлении и проявителях.

Штенгер и Муттер [5] на основании исследования большого числа рецептов «мелкозернистых» проявителей пришли к выводу, что последние в основном, если не принимать во внимание некоторых исключений, являются проявителями «выравнивающими».

Даже при самом приближенном подсчете кислотно-основной буферной емкости этих проявителей видно, что, как правило, это — проявители с небольшой кислотно-основной буферной емкостью, или же, что встречается значительно реже, проявители с незначительными количествами проявляющих веществ.

В последнем случае выравнивающее действие может быть обусловлено тем, что проявитель имеет незначительную окислительно-восстановительную буферную емкость, которая, как было указано ранее, пропорциональна концентрации проявляющего вещества.

На основании нашего исследования роли кислотно-основной буферной емкости в процессе проявления можно прийти к выводу, что увеличение ее влечет за собой возрастание контраста при проявлении. Наоборот, уменьшая буферную емкость, можно получить проявитель, способный выравнивать интервал плотностей почернений.

Таким образом, кислотно-основная буферная емкость проявителя является фактором, с помощью которого можно регулировать контраст получаемого изображения. Повидимому, подобную же роль может

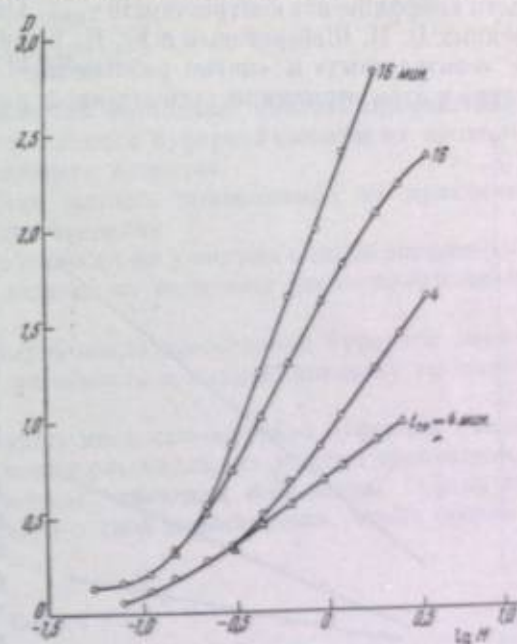


Рис. 4. Пирогаллоловый проявитель при  $pH = 10,5$ . Проявление без перемешивания: — — —  $\beta = 0,0015$ ; — — —  $\beta = 0,052$ . Числа у кривых обозначают время проявления в минутах.



играть буферная емкость, определяемая концентрацией проявляющего вещества.

Мы не исследовали вопроса о том, в какой мере кислотно-основная буферная емкость проявителя будет сказываться на величине максимального коэффициента контрастности  $\gamma_{\text{макс}}$ . Однако на основании данных, полученных В. И. Шеберстовым и Ю. И. Букиным [6], которые изучали вопрос о «контрастных» и «мягко работающих» проявителях и показали отсутствие в этом отношении существенной разницы между этими проявителями, можно показать, что независимо от величины буферной емкости проявителя должна получиться одна и та же величина максимального коэффициента контрастности. Этого можно с большим основанием ожидать в том случае, если рост вуали не будет особенно сказываться в процессе образования изображения.

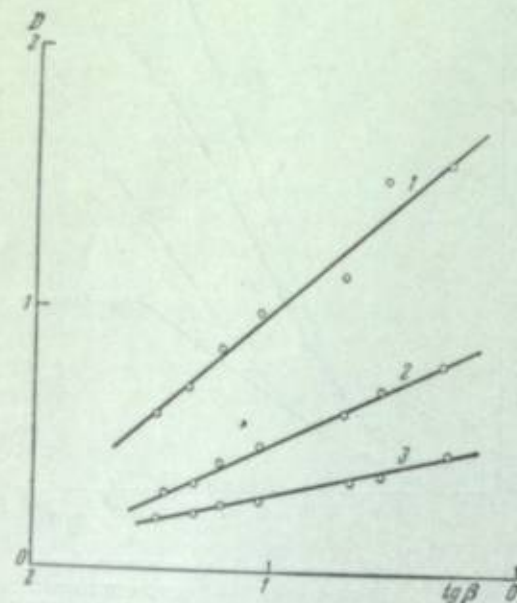


Рис. 5. Зависимость плотностей почернения от буферной емкости. Гидрохиноновый проявитель. Время проявления 4 мин.

1 —  $H = 1,18$  лн-сек; 2 —  $H = 0,63$  лн-сек;  
3 —  $H = 0,21$  лн-сек.

Полученные нами данные о зависимости кинетики проявления от величины кислотно-основной буферной емкости говорят о том, что скорость диффузии щелочи в проявляемый слой в целом ряде случаев недостаточна для того, чтобы поддерживать pH в проявляемом слое на том же уровне, что и в общей массе проявителя. Чтобы избежать этого, необходимо создать в проявителе довольно значительную буферную емкость.

Величину предельного значения буферной емкости проявителя, а следовательно, и предельное содержание щелочи при данном pH раствора, можно очень приблизительно определить следующим образом. Так как при проявлении на один моль проявляющего вещества выделяется один эквивалент бромистоводородной кислоты, которая должна быть нейтрализована буферной системой, то при полном окислении проявляющего вещества в проявляемом слое должно произойти понижение pH на величину  $\Delta pH = \frac{c}{\beta}$ , где  $c$  — концентрация проявляющего вещества в моль/л. Это будет иметь место лишь в том случае, когда не будет происходить обмена проявителя, находящегося в слое, с проявителем в общей массе раствора.

Если теперь задаться допустимым понижением pH, то для данной концентрации проявляющего вещества

$$\beta_{\text{пред}} \leq \frac{c}{\Delta pH_{\text{пред}}}$$

Если принять, что допустимое понижение pH не должно быть больше, чем 0,2—0,1, то предельная буферная емкость  $\beta_{\text{пред}}$  должна быть равна 5—10-кратной концентрации проявляющего вещества. В действительности же найденная на опыте величина предельной буферной емкости будет меньше вычисленной, так как диффузия щелочи из общей массы раствора и диффузия щелочи, находящейся в слое, к проявляемому кристаллу бромистого серебра, будут компенсировать происходящее при проявлении подкисление.

## ВЫВОДЫ

1. Буферная окислительно-восстановительная емкость проявителей при достаточно большой кислотно-основной буферной емкости их пропорциональна концентрации проявляющего вещества.
2. Кислотно-основная буферная емкость применяемых на практике проявителей колеблется в широких пределах.
3. Скорость проявления, в особенности на участках сильно экспонированных, существенно образом зависит от величины кислотно-основной буферной емкости проявителя.
4. Для проявителей с небольшой кислотно-основной буферной емкостью характерным является их способность к выравнивающему проявлению.
5. Предельное значение величины кислотно-основной буферной емкости может быть в первом приближении рассчитано из рецепта проявителя.
6. При проявлении в проявителях, имеющих небольшую буферную емкость, скорость диффузии щелочи в слой недостаточна, чтобы обеспечить постоянство pH.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Миз. Теория фотографического процесса. ГТТИ, 1949.
2. Г. П. Фаерман, Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1932, 3, 390.
3. W. Reinders, M. Beukers. Ber. VIII Intern. Kongress Photogr., Dresden, 1932.
4. С. Г. Богданов, Н. В. Полякова. СХ, 1950, 23, 704.
5. E. Stenger, E. Mutter. Phot. Ind., 1933, 42, 933; 1935, 14, 996.
6. В. И. Шеберстов. Химия проявителей и проявления. Госкиноиздат, 2-е изд., 1941, стр. 302.



Н. М. ЗЮСКИН

О РАСТВОРЕНИИ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА  
В ПРОЦЕССЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Принято считать, что во время фотографического проявления восстановлению подвергаются фотохимически измененные микрокристаллы бромистого серебра; неэкспонированные кристаллы, находящиеся вблизи экспонированных, не подвергаются видимым изменениям, за исключением тех случаев, когда они находятся в непосредственном контакте с экспонированными. Этот случай так называемого инфекционного проявления здесь не рассматривается.

При исследовании процессов обращения установлено, что и при длительном проявлении в проявителе, содержащем растворитель бромистого серебра (тиосульфат натрия), контраст обращенного изображения значительно повышается, причем он оказывается выше, чем в том случае, если тиосульфат натрия применяется в отдельной ванне.

Были высказаны предположения, что под действием растворимого бромида кристаллы бромистого серебра, лежащие вблизи проявляющихся, растворяются быстрее, чем другие кристаллы слоя. Однако трудно предполагать, чтобы в слое создавалась столь высокая концентрация бромида, при которой вместо подавления растворимости бромистого серебра происходило бы увеличение его растворимости.

Отсутствие растворения микрокристаллов бромистого серебра, пограничных с проявляющимися, было доказано путем микроскопического исследования процесса проявления однослойных препаратов эмульсий. Однако в таких препаратах не соблюдаются все условия проявления нормальных фотографических слоев: эмульсионные кристаллы расположены в них на большом расстоянии друг от друга, и, кроме того, вследствие меньшей толщины эмульсионного слоя в таких препаратах создаются иные условия для диффузии проявителя из слоя в раствор. Микроскопическое исследование обычных фотографических слоев оказывается невозможным вследствие того, что эмульсионные кристаллы перекрывают друг друга.

Для исследования процесса проявления оказались весьма удобными комбинированные фотографические слои, состоящие из двух слоев, которые можно привести в контакт или разъединить в любой стадии процесса проявления, причем слои могут содержать экспонированное или неэкспонированное бромистое серебро, скрытое изображение в различных стадиях проявления или диспергированное металлическое серебро без бромистого серебра (отфиксированное изображение).

Для исследования влияния металлического серебра, диспергированного в фотографическом слое, на растворение бромистого серебра в присутствии проявителя в контакт приводились фотографический слой, дающий после полного проявления всего бромистого серебра максимальную

оптическую плотность около 2,5, и обычное отфиксированное серебряное изображение, подвергнувшееся тщательной промывке. Оба слоя пропитывались проявителем и выдерживались в контакте определенное время, после чего слои разъединялись, изображение промывалось, а бромистое серебро подвергалось во втором слое полному восстановлению проявителем.

Были получены результаты, представленные на рис. 1.

Бромистое серебро в тех местах слоя, которые приходились против участков с металлическим серебром, подвергалось усиленному растворению, а серебряное изображение подвергалось усилению.

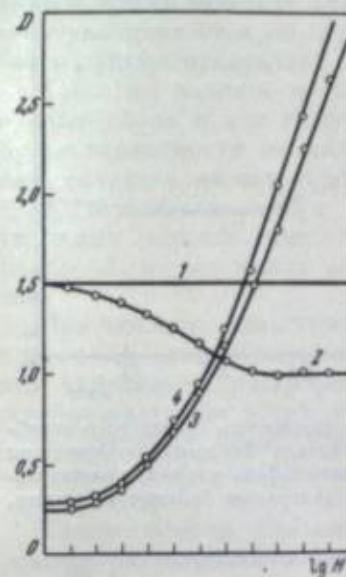


Рис. 1.

1 — плотности почернения после восстановления всего содержащегося в слое бромистого серебра; 2 — то же в местах, соприкасавшихся с серебряным изображением; 3 — первоначальные плотности серебряного изображения; 4 — то же после контакта с бромосеребряной пластиной. Проявитель Агфа-12. Контакт 10 мин.

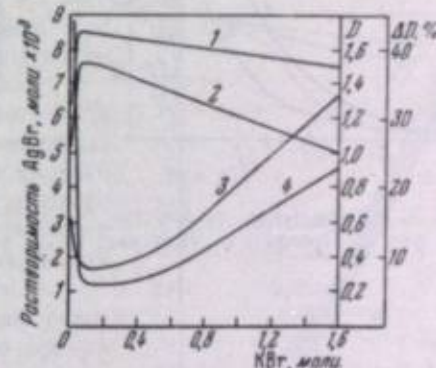


Рис. 2.

1 — плотности почернения после восстановления всего содержащегося в слое бромистого серебра; 2 — то же в местах, соприкасавшихся против серебряного изображения; 3 — разница между плотностями кривых 1 и 2, выраженная в %; 4 — растворимость бромистого серебра в проявителе в зависимости от концентрации бромистого калия. Проявитель Агфа-12.

На рис. 2 изображены результаты, полученные при исследовании действия проявителя Агфа-12. Можно видеть, что по мере увеличения растворимости бромистого серебра в проявителе (по данным К. С. Ляликова) относительное количество растворенного бромистого серебра в участках, соприкасающихся с металлическим серебром, увеличивается. Такие же данные приведены на рис. 3 для проявителя Чибисова. На обоих рисунках растворимость бромистого серебра нанесена на график по нашим данным.

Следует обратить внимание на то, что, несмотря на высокую концентрацию ионов брома, процесс этот обладает достаточной скоростью, вполне соизмеримой со скоростью химического проявления.

Механизм ускоренного растворения бромистого серебра в пограничных с металлическим серебром участках можно пояснить следующим образом. В результате каталитического действия металлического серебра растворимые комплексные соединения бромистого серебра восстанавливаются быстрее, чем в тех местах слоя, где отсутствует металлическое серебро. В результате восстановления освобождается растворитель (сульфит), который получает возможность растворить новые порции бромистого серебра.

Растворимость бромистого серебра в проявителе Чибисова с тиосульфатом натрия в присутствии переменных количеств бромистого калия



представлена по нашим данным на рис. 4 и 5. Результаты испытания этого рода проявителей в описанных условиях для различных времен контакта

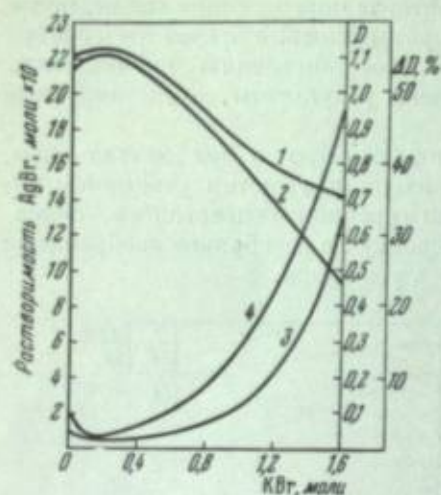


Рис. 3. Обозначения те же, что и на рис. 2. Проявитель Чибисова.

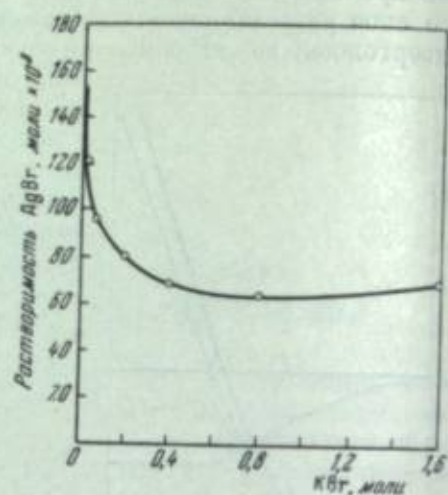


Рис. 4. Растворимость бромистого серебра в проявителе Чибисова, содержащем 0,03 М тиосульфата натрия, в зависимости от концентрации бромистого калия.

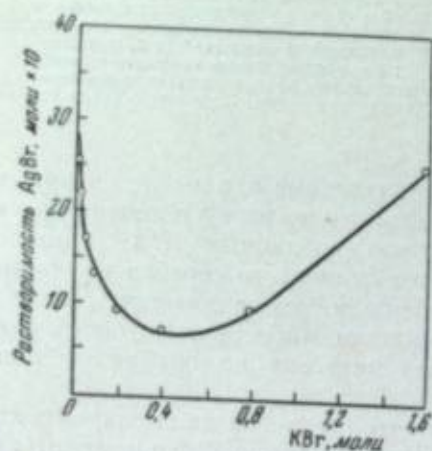


Рис. 5. Те же обозначения, что и на рис. 4. Проявитель содержит тиосульфата натрия 0,005 М.

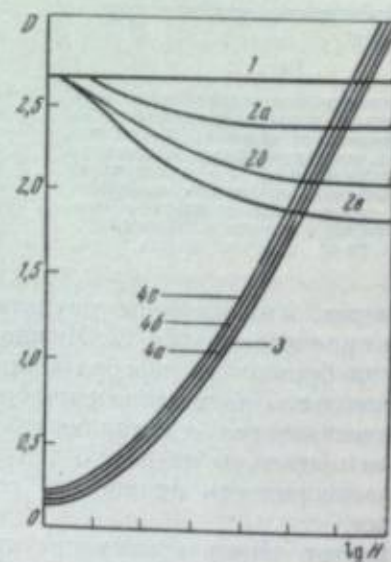


Рис. 6.

1 — плотности почернения после восстановления всего содержащегося в слое бромистого серебра; 2a, 2b, 2c — то же в участках, находившихся против серебряного изображения; 2a — контакт 2 мин., 2b — контакт 4 мин., 2c — контакт 8 мин.; 3 — первоначальные плотности серебряного изображения; 4a, 4b, 4c — плотности после контакта.

и различного содержания тиосульфата приведены на рис. 6 и 7. Несмотря на увеличение времени контакта и концентрации тиосульфата, кривые для второго слоя становятся параллельными оси абсцисс при определен-

ном значении оптической плотности серебряного изображения, вследствие чего можно полагать, что радиус действия металлического серебра, будучи вполне определенным для данных условий, зависит от времени и от растворимости бромистого серебра в данном проявителе.

Поперечный срез приведенного в контакт слоя, показан на рис. 8; на нем можно заметить участок, в котором отсутствует серебро; этот участок увеличивается по мере увеличения растворимости бромистого серебра в данном проявителе.

Такое же влияние металлического серебра установлено в комбинированных слоях и для экспонированных микрокристаллов бромистого серебра; в зависимости от величины экспозиции, скорости химического проявления и скорости восстановления серебра из растворимых комплексных соединений эти процессы могут между собой конкурировать.

При контакте неэкспонированного слоя с экспонированным слоем можно заметить, что замедление растворения бромистого серебра наступает в тех участках первого слоя, которые лежат против участков с проявляющимся изображением во втором слое (рис. 9).

Таким образом, учитывая также зависимость растворимости бромистого серебра от концентрации бромистого калия в проявителе, можно сделать вывод, что в некоторых стадиях проявления, очевидно начальных, происходит замедление растворения пограничных с проявляющимся микрокристаллов бромистого серебра по сравнению с остальными кристаллами эмульсионного слоя.

Подобные же результаты были получены и с комбинированными слоями, в которых имела место свободная диффузия проявителя из раствора в слой. Такие слои готовились следующим образом: после сильного задубления формалином слой снимался с диапозитивных пластинок и переносился на диапозитивные же пластинки. И в этом случае исследовались сочетания неэкспонированных, экспонированных, проявленных и отфиксированных слоев.

В результате этих опытов было установлено, что присутствие в слое отложений металлического серебра сказывается на проявлении скрытого изображения. Приводились в контакт проявленная, отфиксированная и промытая сенситограмма и равномерно засвеченная пленка, пропитанная проявителем. После определенного времени контакта и фиксирования второго слоя оказывалось, что проявление скрытого изображения задерживалось в тех местах, которые приходились против участков сенситограммы, содержащих металлическое серебро.

И в данном случае наличие диспергированного металлического серебра в слое приводит к ускорению восстановления серебра из растворимых комплексных соединений и к местному обогащению слоя растворимым бромидом, который и действует тормозящим образом на процесс проявления скрытого изображения. Совершенно очевидно, что эти процессы могут

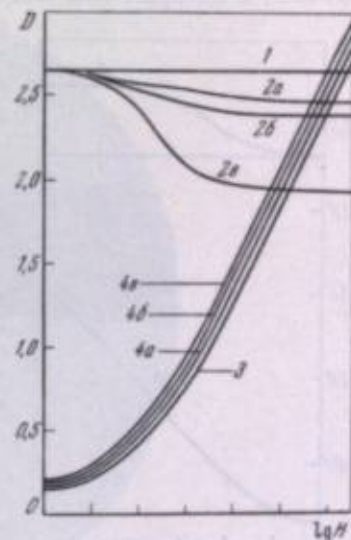


Рис. 7.

Обозначения те же, что и на рис. 6. 2a — 1 г/л тиосульфата натрия; 2b — 2 г/л; 2c — 4 г/л.



обладать скоростью большей, чем скорость диффузии проявителя из слоя в раствор; состав проявителя в слое и в растворе различен.

Таким образом, проявляющийся фотографический слой нельзя рассматривать как изолированную систему экспонированных и проявляющихся кристаллов галогенного серебра, распределенных среди неэкспонированных. Между теми и другими наблюдается определенное взаимодействие, равно как и между отложениями проявленного серебра в слое с неэкспонированными, а также и экспонированными и проявляющимися, эмульсионными кристаллами.

Это взаимодействие имеет значение в тех процессах фотографической техники, в которых для получения изображения используется бромистое

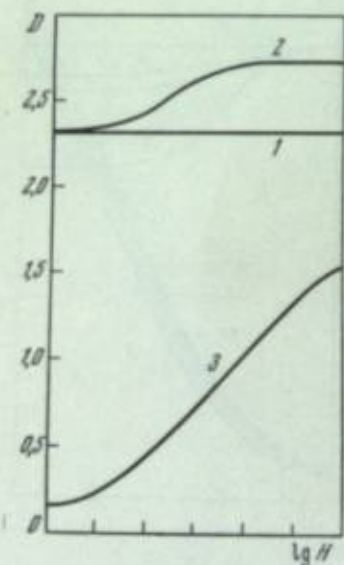


Рис. 9.

1 — плотности почернения после восстановления всего содержащегося в слое бромистого серебра; 2 — то же в участках, находящихся против мест, содержащих экспонированное и проявляющееся бромистое серебро; 3 — плотности экспонированного изображения после контакта.

серебро, оставшееся неэкспонированным при первой экспозиции, а именно в процессах нормального обращения и диффузионного обращения и в эффекте Сабатье.

В частности, в процессах обращения особое значение имеет вопрос повышения контрастности прямого позитива, тесно связанный с удалением избытка неэкспонированного при первой экспозиции бромистого серебра. Для этих целей рекомендовалось введение растворителей бромистого серебра, в частности тиосульфата натрия, в первый проявитель. Влияние тиосульфата натрия в проявителе хорошо изучено для того случая, когда проявление начинается в проявителе, содержащем тиосульфат. Когда же тиосульфат натрия вводится в проявитель через некоторое время после начала проявления или в конечных стадиях, то максимальная плотность и коэффициент контрастности повышаются по указанной выше причине вследствие усиленного растворения пограничных кристаллов бромистого серебра и восстановления серебра из раствора.

Полученные результаты представлены на рис. 10.

В то же время контраст прямого позитива при введении тиосульфата натрия в проявитель увеличивается (рис. 11) по сравнению с проявлением в таком же проявителе без тиосульфата.

При эффекте Сабатье можно констатировать, что степень проявления первого изображения в значительной мере отражается на конечном эффекте. При количественном исследовании этого эффекта установлено, что в основном он зависит от экранирующего действия первого изображения (рис. 12 и 13).

При полном проявлении первого изображения разница между экспериментальным и вычисленным значениями для второго изображения невелика и объясняется тормозящим процесс проявления скрытого изображения действием металлического серебра в присутствии бромистого серебра; в том же случае, когда первое изображение проявлено в незначительной степени, растворимый бромид, выделяющийся при его допроявлении, в значительной степени оказывает влияние на начальные стадии проявления второго изображения.

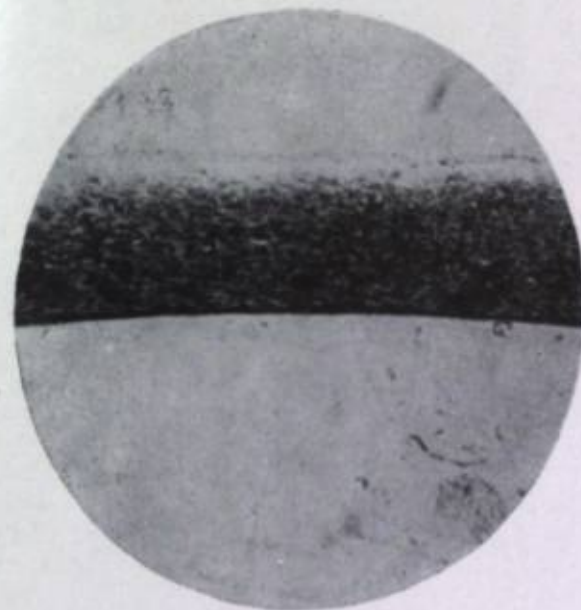


Рис. 8. Поперечный срез приводинившегося в контакт слой.



Побочное явление черной каемки, сопутствующее эффекту Сабатье (рис. 14), объясняется тем, что участки слоя, в которых отсутствует металлическое серебро, подвергаются в значительно большей степени десенсибилизации при последующих операциях (промыть), чем те участки, в которых находится металлическое серебро (рис. 15).

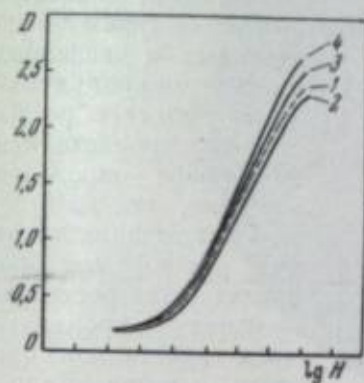


Рис. 10.

1 — проявление в проявителе Чибисова в течение 6 мин. без тиосульфата натрия; 2 — в проявитель введен тиосульфат натрия 1 г/л через 1 мин. после начала проявления; 3 — то же через 2 мин.; 4 — то же через 4 мин.

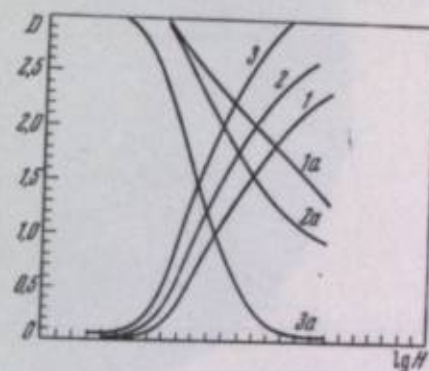


Рис. 11.

1 — проявление в проявителе Чибисова в течение 4 мин.; 2 — то же 11 мин.; 3 — через 4 мин. после начала проявления в проявитель введен тиосульфат натрия 4 г/л; 1a, 2a, 3a — кривые обращенных изображений.

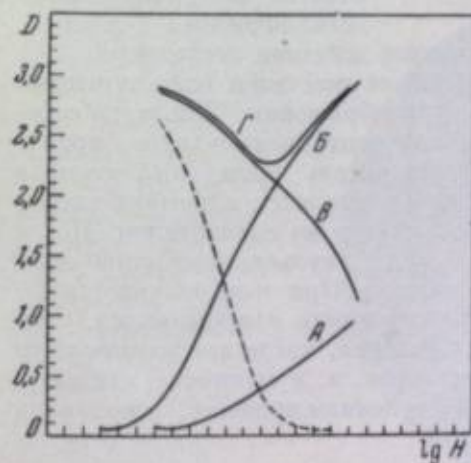


Рис. 12. Эффект Сабатье.

A — кривая, получающаяся после 1-го проявления; B — то же, после 2-го проявления без 2-й экспозиции; G — результат контактной печати под A; Г — кривая эффекта Сабатье; пунктирная кривая — результат вычитания плотностей B из плотностей Г. 1-е проявление в течение 30 сек.

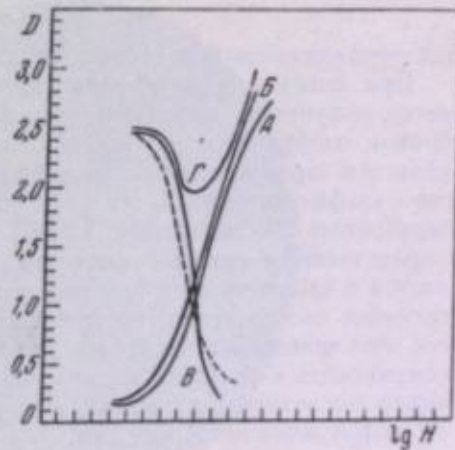


Рис. 13. Обозначения те же, что и на рис. 12. 1-е проявление в течение 4 мин.

Объяснить это следует взаимодействием металлического и бромистого серебра в присутствии проявителя; пограничные кристаллы и другие эмульсионные кристаллы слоя, имея в различной степени измененную поверхность, по-разному будут реагировать на действие десенсибилизирующих агентов, в том числе и окислителей.

На рис. 16 изображена микрофотография края серебряного изображения, приведшегося в контакт в присутствии проявителя со слоем, содер-



жащим неэкспонированное бромистое серебро. На этой микрофотографии ясно видно уплотнение края изображения и светлую каемку. Несомненно, что описанное явление, в числе прочих причин, влияет и на образование эффекта смежных мест.

При одноступенном процессе получения фотографического изображения путем диффузионного обращения подобные явления, связанные с

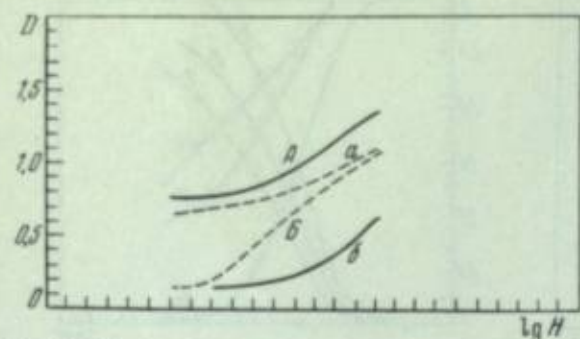


Рис. 15. Десенсибилизация мест слон, не содержащих металлического серебра.

А — сенситограмма на пленке, содержащей в слое металлическое серебро; а — то же после длительной промывки перед экспонированием сенситограммы. В — сенситограмма на пленке, не содержащей в слое металлического серебра; б — то же после длительной промывки перед экспонированием сенситограммы.

взаимодействием экспонированных и неэкспонированных микрокристаллов бромистого серебра в присутствии проявителя, имеют также определенное значение, так как в начальных стадиях проявления растворимый бромид препятствует растворению соседних с проявляющимися кристаллов бромистого серебра. Если же они даже и успевают раствориться в какой-то степени, то растворенное бромистое серебро не диффундирует в наложенный слой из мест, содержащих металлическое серебро,

восстанавливаясь вследствие каталитического действия последнего.

При помощи этого явления может быть осуществлен одноступенный метод получения отпечатка с серебряного изображения. Для этого серебряное изображение, отфиксированное или неотфиксированное, пропитывается проявителем, содержащим растворитель бромистого серебра (тиосульфат натрия). С этим изображением приводится в контакт хлоросеребряный эмульсионный слой, смоченный тем же проявителем. После определенного времени контакта (4—6 мин.) эмульсионный слой отделяется и высушивается при сильном освещении. При этом получается негативное изображение, не требующее фиксирования и промывания. Способ этот может быть пригоден для таких условий, когда нет возможности оперировать с большим количеством растворов, и, в частности, для получения последующих позитивов при одноступенном процессе, основанном на диффузионном обращении.

#### ВЫВОДЫ

Неэкспонированные микрокристаллы бромистого серебра, расположенные вблизи экспонированных и проявляющихся кристаллов или вблизи проявленного серебра в фотографическом слое, растворяются при действии проявителя в иной степени, чем остальные кристаллы слоя. Это обстоятельство имеет значение при таких процессах, как нормальное обращение, диффузионное обращение и эффект Сабатье.

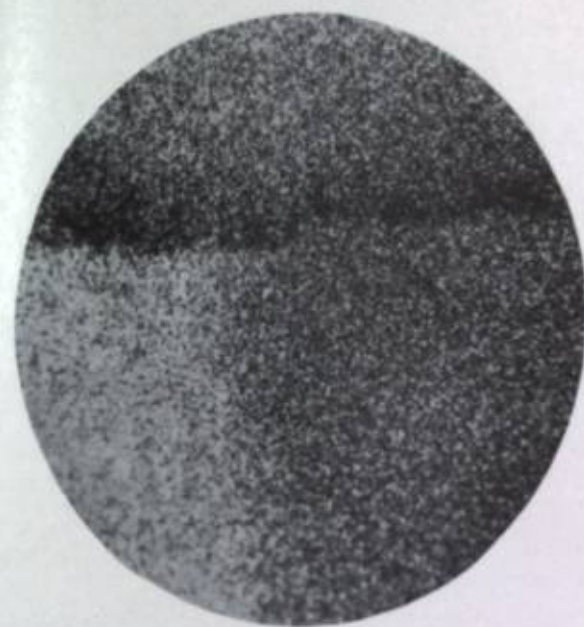


Рис. 14. Явление черной каемки, сопутствующее эффекту Сабатье.

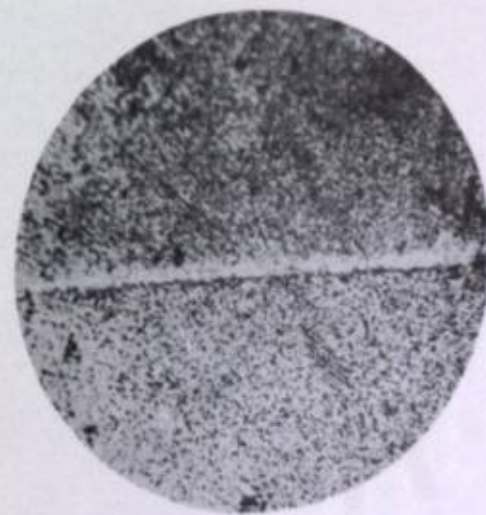


Рис. 16. Микрофотография края серебряного изображения, приведенного в контакт с неэкспонированной бромосеребряной пластиной.



## СОДЕРЖАНИЕ

От редакции . . . . .	3
-----------------------	---

### *Часть первая*

#### Природа светочувствительности и скрытое фотографическое изображение

Е. А. Кириллов. Новые исследования по абсорбции скрытого изображения в галлоидном серебре . . . . .	7
Ф. Ф. Волькенштейн. Об окрашивающих центрах в кристаллах . . . . .	20
М. Е. Фонищ. О спектрах абсорбции аддитивно окрашенных галогенидов серебра . . . . .	30
Ж. Л. Броун и А. Б. Гольденберг. К вопросу о сублатентных центрах скрытого фотографического изображения . . . . .	35
П. В. Мейклер. Природа фотохимической и фотоэлектрической чувствительности кристаллов галлоидного серебра и фотографического слоя . . . . .	39
К. В. Чибисов. О несостоятельности теории сернистосеребряных центров светочувствительности Шенпарда . . . . .	46
Г. П. Фаерман. О природе фотографической вуали и действия на нее стабилизаторов. (Замечания в связи с сообщениями К. В. Чибисова и П. В. Мейклера). . . . .	59
И. М. Ратнер и А. А. Титов. Роль внутренних центров, образующихся при фотоллизе эмульсий, в процессе созревания . . . . .	61
А. Л. Картужанский. Свойства фотографических слоев при непрерывном освещении различной длительности и при прерывистом освещении . . . . .	66
А. Л. Картужанский. О «критической» частоте при фотографическом действии прерывистого освещения . . . . .	76
С. Г. Гренишки. Действие электронов на фотографические слои . . . . .	86
И. А. Класс. Изменение скрытого изображения в фотографических слоях при вторичном действии света . . . . .	94

### *Часть вторая*

#### Оптическая сенсibilизация фотографических слоев

А. Н. Теренин и Е. К. Пудейко. Сенсibilизация красителями внутреннего фотоэффекта в полупроводниках . . . . .	101
Ю. Н. Гороховский и Е. И. Ожерельева. Исследования по оптической сенсibilизации фотографических эмульсий . . . . .	110
IV. Влияние условий введения красителя в эмульсию на спектральное распределение его сенсibilизирующего действия . . . . .	110
Ю. Н. Гороховский и Е. И. Ожерельева. Исследования по оптической сенсibilизации фотографических эмульсий . . . . .	119
V. Связь между спектральным распределением светочувствительности и светопоглощения сенсibilизированных фотографических слоев . . . . .	119
И. И. Брейдо и П. Х. Прусс. Спектральное распределение рассеяния света фотографическими слоями и влияние сенсibilизации на разрешающую способность . . . . .	129



1

2

3

4