

11-1336  
24

ISSN 0502-823X

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

УСПЕХИ  
НАУЧНОЙ  
ФОТОГРАФИИ



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРОБЛЕМЕ  
«ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РЕГИСТРАЦИИ ИНФОРМАЦИИ»  
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А. Н. ФРУМКИНА

# УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XXIV

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Ответственный редактор  
член-корреспондент АН СССР  
К. В. ЧИБИСОВ



МОСКВА · «НАУКА» · 1986

П-1336 П 107313  
Успехи научной  
фотографии. Т. 24.  
М., 1986. 4-2р 50к.

П 107313



Сборник посвящен актуальным вопросам физики и химии фотографических процессов. Подробно рассмотрены механизм образования и роста плоских микрокристаллов галогенидов серебра, их физические и фотографические свойства. Предложена химическая теория спектральной сенсibilизации и рассмотрен механизм суперсенсibilизации. Обсуждаются проблемы устойчивости и агрегации серебряных кластеров на поверхности галогенидов серебра. Рассмотрены вопросы усиления фотографического изображения, в том числе методом каталитического образования красителя.

Сборник предназначен для специалистов по физике и химии фотографических процессов.

#### Редакционная коллегия

члены-корреспонденты АН СССР М. В. АЛФИМОВ

и К. В. ЧИБИСОВ (ответственный редактор),

доктор технических наук Ю. А. БРЕСЛАВ (зам. ответственного редактора),

кандидат технических наук В. В. АНДРЕЯНОВ,

кандидат химических наук Б. И. ШАПИРО,

кандидат физико-математических наук Т. Д. СЛАВНОВА,

Е. Н. ПРИБЫЛОВА (ответственный секретарь)

Рецензенты: К. В. ВЕНДРОВСКИЙ, М. Р. ШПОЛЬСКИЙ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник «Успехи научной фотографии. Актуальные вопросы фотографических процессов» посвящен современным фундаментальным и прикладным проблемам фотографических процессов.

Публикация настоящего сборника стимулирована докладами и дискуссиями состоявшегося в сентябре 1984 г. в Тбилиси Международного симпозиума «Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов».

В сборник включены обзорные публикации ряда ведущих советских специалистов в области научной и прикладной фотографии, позволяющие оценить уровень исследований и технологии в следующих активно развивающихся направлениях:

- новые кристаллохимические светочувствительные системы и принципы организации в них фотографического процесса;
- механизмы спектрально-сенсibilизированного процесса и предельные возможности спектральной сенсibilизации;
- современные физические основы фотографического процесса.

Сборник открывается двумя статьями (Ю. А. Бреслава, В. В. Пейсачова, Л. Я. Каплуи и А. Г. Котова, Е. А. Силаева), в которых с возможной полнотой рассмотрены современные проблемы синтеза, химической и спектральной сенсibilизации фотографических галогенсеребряных эмульсий, содержащих плоские микрокристаллы (Т-кристаллы), а также механизм образования, физические и фотографические свойства Т-кристаллов. Это направление научной и прикладной фотографии получило интенсивное развитие в 80-е годы и имеет широкое практическое значение для создания новейшей технологии цветных, рентгеновских, диффузионных и других светочувствительных материалов. В совокупности эти публикации представляют читателю возможность ознакомиться в целом с указанным направлением.

В настоящее время теория спектральной сенсibilизации пополняется новыми представлениями о химическом механизме спектральной сенсibilизации, развиваемыми в статье Б. И. Шапиро. Особое внимание уделяется механизму вторичных окислительно-восстановительных реакций, а также способам их ускорения или торможения. Эта работа содержит обширные сведения о различных теориях спектральной сенсibilизации. Большой интерес представляют гипотезы прямого сорбционного взаимодействия молекул красителя с ионами серебра поверхности микрокристаллов галогенидов серебра и фотохимических превращений этих адсорбционных комплексов.

Обзору полупроводниковых свойств микрокристаллов галогенидов серебра и взаимосвязи этих свойств с химической и спектральной сенсibilизацией посвящена статья М. А. Горяева, в которой обобщены современные представления о физических свойствах галогенидов серебра.

п 107313



У 2803000000-510  
042(02)-86 108-86-IV

Издательство «Наука», 1986 г.



В последние годы значительное внимание уделяется фундаментальным вопросам физики галогенидов серебра. Уровень теоретических и экспериментальных работ в этом направлении очень высок. Отечественная наука также использует весь арсенал современных физических методов исследования. Общие постановочные задачи анализируются в рассматриваемом обзоре.

Две последующие статьи (Ю. А. Астрова, В. Желева и М. А. Резникова, М. В. Фока) рассматривают общую проблему устойчивости серебряных кластеров и агрегации фотолитического серебра. Это узловая проблема, решение которой позволит понять уникальный механизм концентрирования фотолитического серебра, а также механизмы воздействия электрических полей на фотографические системы. Рассматриваемое направление имеет принципиальное научное и прикладное значение.

Завершает сборник публикация Л. В. Красного-Адмони, посвященная сравнительному анализу различных способов многостадийного усиления фотографического изображения, и прежде всего каталитического усиления. Рассмотрены системы металл-металл, металл-краситель, везикулярно-металлическая и схемы процессов усиления. Обсуждается механизм процессов и перспективы дальнейшего научного поиска и прикладных применений каталитического усиления. Усиление фотографического изображения широко распространено в различных областях фотографии и будет активно развиваться в будущем.

В целом настоящий сборник носит обзорный характер и дает обширную, полную и систематическую информацию по рассматриваемым вопросам.

*Редколлегия*

УДК 77.021.11

*Ю. А. Бреслав, В. В. Пейсахов, Л. Я. Каплун*

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Существенное улучшение эксплуатационных характеристик фотографических материалов и снижение их материалоемкости — важнейшая задача отечественной фотографической науки и промышленности. Успехи в развитии технологии контролируемой многоструйной кристаллизации, достаточно глубокие знания механизмов кристаллизации галогенидов серебра в водно-желатиновых растворах, химической и спектральной сенсibilизации, а также широко развитые представления о механизмах образования фотографического изображения как в черно-белых, так и в цветных многослойных светочувствительных системах позволили создать к концу 70-х годов светочувствительные материалы с фотографическими характеристиками, близкими к предельным. Была достигнута столь высокая степень оптимизации на всех стадиях технологического процесса, что дальнейшее движение в этом направлении не приносило сколько-нибудь заметных успехов. Стала очевидной необходимость поиска кардинально новых путей решения задач повышения светочувствительности и улучшения других эксплуатационных характеристик фотографических материалов.

В последнее время ведущие зарубежные фирмы достигли значительного прогресса в создании светочувствительных материалов, разработав и применив новую технологию фотографических эмульсий с плоскими микрокристаллами (ПМК) галогенидов серебра. Так, в результате целенаправленных усилий фирма «Истмен Кодак» выпустила на рынок уникальную цветную негативную пленку «Kodacolor VR-1000» и новый комплект рентгенографических пленок «Kodak T Mat G и L». Вслед за ней завершила разработку новой цветной негативной фотопленки HR-1600 и ее модификаций для кинематографии AX-320 и AX-500 фирма «Фудзи Фото Фильм Ко», которая также применила фотографические эмульсии, содержащие ПМК галогенидов серебра, или Т-кристаллы.

Фирма «Агфа-Геверт» с запозданием в 1,5–2 года выпустила в продажу цветную негативную пленку XR-1000, изготовленную с использованием «двойниковых плоских микрокристаллов». В настоящее время фирмы «Поляроид» и «Циба-Гейги» также освоили промышленную технологию синтеза фотографических эмульсий с ПМК.

За последние 3–4 года резко возросло число патентных публикаций по рассматриваемому направлению. Создавшаяся ситуация характеризует большой интерес всех без исключения зарубежных фирм к практическому использованию фотографических эмульсий, содержащих ПМК, для создания новых высококачественных светочувствительных материалов с уменьшенным содержанием серебра.

Этот интерес обусловлен существенными преимуществами ПМК по сравнению с изометрическими, традиционно применяемыми в фотографических материалах. Важнейшие из этих преимуществ — увеличенная кроющая способность, повышенная эффективность спектральной сенсibilизации, пониженная светочувствительность в собственной области



поглощения галогенида серебра, позволяющая создавать многослойные цветные фотографические материалы без фильтровых слоев, уменьшенное светорассеяние в фотографических слоях и ряд других технологических преимуществ.

Следует отметить, что до настоящего времени в Советском Союзе не проводились целенаправленные комплексные исследования и разработка технологии фотографических эмульсий с ПМК, хотя исследования модельных ПМК проводили также советские ученые (В. Л. Зеликман — 1940 г., П. Х. Прусс — 1962 г., К. В. Чибисов и И. М. Ратнер — 1966, 1967, 1972 гг.).

Анализ научной и патентной информации показывает, что зависимость накопления информации от времени публикации имеет три максимума. Первый относится к опубликованной в 1939—1940 гг. серии работ Тривелли и Смита [1—5] и Зеликмана [6], в которых впервые приведены сведения о синтезе и свойствах фотографических эмульсий, содержащих полидисперсные таблитчатые микрокристаллы (МК) галогенидов серебра.

На рубеже 50—60-х годов крупные таблитчатые МК галогенидов серебра вновь привлекли внимание исследователей. МК размерами до 10 мкм служили удобной моделью для изучения процессов кристаллизации [7—14], фотопроцесса в светочувствительных системах, а также проваления и травления МК под действием растворителей галогенидов серебра [7—19].

После почти десятилетнего перерыва, обусловленного, по-видимому, всеобщим интересом к исследованиям монодисперсных фотографических эмульсий, исследователи фирмы «Фуджи Фото Фильм Ко» в 1973—1976 гг. [20, 21], а вслед за ними сотрудники фирмы «Циба-Гейги» Богг [22], Люне [23] в 1975—1977 гг. и Матернаккен [24—26] в 1978—1981 гг. вновь возвращаются к таблитчатым МК.

В 1983 г. появилась серия патентов, полученных исследователями фирмы «Истмен Кодак» [27—46]. Наряду с модификацией ранее известных способов получения ПМК, в них предлагаются новые пути синтеза.

В этих публикациях сформулированы основные преимущества фотографических материалов, содержащих ПМК. В отличие от достаточно широко известных ранее таблитчатых (или пластинчатых), плоских микрокристаллами (Т-кристаллами) предложено называть такие МК, у которых отношение среднего эквивалентного диаметра к средней толщине составляет не менее 8, а кристаллографическая однородность превышает 50%. При этом под эквивалентным диаметром подразумевают диаметр окружности с площадью, равной площади проекции МК, а кристаллографическую однородность ( $S_0$ ) называют отношением суммарной площади проекций ПМК к сумме площади проекций всех измеренных МК, выраженные в процентах.

Все упомянутые выше изобретения фирмы «Кодак», «Фуджи» и «Циба-Гейги» зарегистрированы в странах с развитой химико-фотографической промышленностью — США, Великобритании, Франции, ФРГ и др.

Вслед за патентами фирмы «Кодак» в 1984 г. были опубликованы патенты фирмы «Пилорон» [47, 48].

В нашей стране попытки получения фотографических эмульсий, содержащих таблитчатые МК, предпринял в 1940 г. Зеликман [6]. Позднее, в 1964 г., Прусс, изучая светорассеяние в фотослоях, установила, что таблитчатые МК обладают узконаправленной индикатрисой рассеяния [49]. Чибисов и Ратнер в 1967—1970 гг. широко применяли для исследования топографии центров проявления крупные модельные ПМК [17—19]. Однако исследования путей синтеза и свойств фотографических эмульсий, содержащих ПМК с высоким отношением среднего диаметра к средней толщине и с высокой кристаллографической однородностью, в СССР не проводились.

Резко возросшее в последние годы число патентных публикаций и начало промышленного выпуска в различных странах фотографических

материалов, содержащих ПМК, свидетельствуют о перспективности исследований в этом направлении.

Сведения, касающиеся способов получения ПМК, их химической и спектральной сенсibilизации, приведенные в различных патентах, зачастую противоречивы и не поддаются воспроизведению. Поэтому без детальной экспериментальной проверки, выполненной на основе тщательного анализа различных путей синтеза и механизмов образования ПМК, предложенных различными авторами, отдать предпочтение какому-либо способам синтеза ПМК не представляется возможным.

## 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРЕИМУЩЕСТВАХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ С ПЛОСКИМИ МИКРОКРИСТАЛЛАМИ

Изыскание условий целенаправленного синтеза ПМК (Т-кристаллов) позволяет теперь варьировать в широких пределах толщины МК (от  $\sim 0,03$  до  $\sim 0,5$  мкм) и их эквивалентные диаметры, т. е. диаметры окружностей, площади которых эквивалентны площадям треугольной, шестиугольной или другой, например прямоугольной, формы ПМК (от  $\sim 0,5$  до  $\sim 30$  мкм). Эти новые возможности управления гранулометрическими характеристиками ПМК позволили установить основные закономерности взаимодействия света с такими кристаллами, особенности фотопроцесса несенсибилизированного и спектрально-сенсибилизированного, новые эффекты при формировании цветного изображения из цветных компонент, специфику формирования тонких эмульсионных слоев с Т-кристаллами и пр. [27—48].

Е. Мойсар был, очевидно, первым исследователем, предвосхитившим возрождение интереса к ПМК. На основании теоретических представлений он в 1970 г. предсказал [50] значительные преимущества ПМК по сравнению с компактными:

— при равенстве масс плоских и компактных микрокристаллов количество квантов света, падающих на один кристалл, будет существенно больше для ПМК, так как больше эффективная площадь их поверхности. Следовательно, светочувствительность ПМК выше;

— ПМК вследствие их конфигурации и параллельной ориентации подложки могут более эффективно перекрывать при поперечном расположении поток падающего света. Таким образом может быть увеличена доля излучения, поглощаемая эмульсионным слоем, а для проявленного изображения — кроющая способность;

— увеличение удельной поверхности ПМК приведет к возможности увеличения концентрации адсорбированных спектральных сенсibilизаторов и, следовательно, к повышению светочувствительности;

— в случае ПМК внутриобъемные процессы рекомбинации фотоэлектронов и фотодырок и образования глубинного скрытого изображения будут неэффективными из-за преобладающих поверхностных процессов.

Экспериментальные работы подтвердили и существенно расширили высказанные Мойсаром представления.

### 2.1. Светорассеяние

В начале 60-х годов Прусс [49], исследуя индикатрисы рассеяния таблитчатых кристаллов, полученных фракционированием кристаллографически неоднородных эмульсий, установила, что таблитчатые кристаллы обладают более узконаправленной предпочтительной индикатрисой рассеяния. Однако эта оригинальная работа осталась без должной оценки, хотя и привлекла внимание [50].

В 1981—1983 гг. исследователи фирмы «Кодак» подтвердили экспериментальные факты, установленные Пруссом. На рис. 1 приведена схема экспериментов, а в табл. 1 — сравнительные данные по высокоугловому рассеянию света Т-кристаллами и объемными МК сферической формы [27—48].



Таблица 1

Рассеяние света сферическими и плоскими микрокристаллами, определенное по методу Де Пальма и Гаспера [29]

$\theta$	Процент рассеянного кристаллом света		Относительное уменьшение рассеяния, %
	ПМК	сферические МК	
30	2	6	67
50	6	15	67
70	12	24	50
80	25	33	24
94	40	40	0

Из приведенных данных следует, что при  $\theta = 30 \div 70^\circ$  ПМК рассеивают свет на 50—67% меньше, чем сферические. Следовательно, Т-кристаллы обеспечивают более высокую резкость изображения.

Оригинальное свойство Т-кристаллов рассматривается Бергом [51], который полагает, что плоские и точно ориентированные параллельно подложке Т-кристаллы «действуют как зеркало, отражающее свет именно в том интервале длин волн, в котором велико поглощение». Такое зеркальное отражение для синей части спектра может увеличивать

долю поглощаемого синего света МК, расположенными над Т-кристаллами в эмульсионном слое.

Установлено [52], что ПМК при наблюдении в микроскоп в отраженном свете имеют различную окраску, связанную с интерференцией света в тонких кристаллах и не зависящую от формы и размера их больших плоскостей. Окраска может быть любой — от фиолетовой до красной. С целью изучения угловой зависимости цвета и интенсивности отраженного пучка света при изменении угла падения  $\theta$  опорного пучка света в широких пределах наблюдение ПМК проводилось в сильно разбавленных растворах желатинны. В этих условиях МК участвуют в броуновском движении и угол  $\theta$  изменяется от 0 до  $360^\circ$ .

По рэлеевскому рассеянию было обнаружено, что при  $\theta \leq 30^\circ$  отраженный от ПМК свет аналогичен лучу прожектора. «Прожекторный эффект» исчезает при  $\theta \geq 30^\circ$ . Очевидно, что между «прожекторным эффектом» и «зеркальным действием» ПМК имеется прямая связь.

Американские исследователи полагают, что особенности взаимодействия плоских МК со светом позволяют улучшить структурно-резкостные свойства.

В патентах [27—48] сообщается, что для Т-кристаллов улучшено соотношение светочувствительности ( $S$ ) и гранулярности ( $\sigma_D$ ), которое

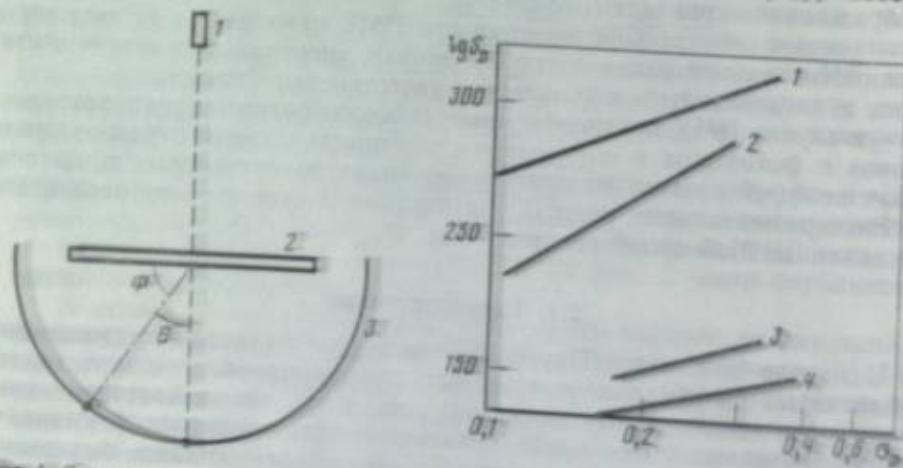


Рис. 1. Схема эксперимента по измерению рассеяния света. [29]

1 — источник света — кондензатор; 2 — объектив; 3 — изометрической, 4 — плоской, 5 — углы рассеяния.

Рис. 2. Соотношение светочувствительности ( $S_D$ ) и гранулярности ( $\sigma_D$ ) изометрических (1, 2) и плоских (3, 4) МК.

1, 2 — чернильный; 3, 4 — эмульсионный слой чернильного эмульсионного кристаллического материала.

является обобщенным критерием улучшения фотографических характеристик светочувствительных слоев. Рисунок 2 иллюстрирует эти соотношения для объемных и Т-кристаллов при оптимальных условиях химической и спектральной сенсibilизации и химико-фотографической обработки [29].

Однако в работах [27—48] не указаны причины столь высоких соотношений  $S - \sigma_D$ . Анализ многочисленных зависимостей для различных вариантов черно-белых, цветных одно- и многослойных систем, а также для Т-кристаллов и объемных микрокристаллов, полученных различными методами, показал, что среднеквадратичная гранулярность зависит практически от среднего объема микрокристаллов и не зависит от их формы и толщины. Таким образом, повышенные соотношения  $S - \sigma_D$  для Т-кристаллов определяются не пониженной их гранулярностью, а повышенной светочувствительностью.

## 2.2. Кроющая способность

Дикерсон [35] убедительно показал, что кроющая способность Т-кристаллов ( $K$ ) увеличивается с уменьшением их толщины. Он синтезировал серию эмульсий, содержащих Т-кристаллы равного эквивалентного диаметра ( $\sim 2,5$  мкм), но различной толщины (0,10—0,40 мкм). Эти эмульсии были подвергнуты химической и спектральной сенсibilизации и нанесены на подложку с одинаковым содержанием Ag ( $2,15$  г Ag/м<sup>2</sup>). Поскольку кроющая способность  $K$  зависит от задубленности фотослоев (чем больше задубленность, тем меньше кроющая способность), то исследовались фотослои с высокой ( $S_D \approx 100\%$ ) и низкой ( $S_D \approx 200\%$ ) степенью задубленности. На рис. 3 представлены полученные Дикерсоном результаты.

Кроющая способность измерялась как величина, обратная отношению количества проявленного серебра (в г) на площади 1 дм<sup>2</sup> ( $G_{Ag}$ ), необходимого для достижения максимальной оптической плотности проявленного изображения ( $D_{max}$ ), к величине  $D_{max}$ :

$$K = (D_{max}/G_{Ag}) \cdot 100 (\%).$$

Полученные Дикерсоном результаты позволяют сделать вывод, что оптическая плотность изображения практически не снижается с уменьшением толщины МК, по крайней мере до 0,10 мкм. Это свойство позволяет при применении Т-кристаллов снизить нанос серебра в 2,0—2,5 раза по сравнению с компактными МК.

Установлено<sup>1</sup>, что кроющая способность фотографических эмульсий с ПМК зависит от оптической плотности, для которой она определяется. Так, для  $D = 1,0$  кроющие способности плоских и изометрических МК практически равны и соответствуют эмпирическому соотношению

$$K = \frac{1}{2,28\bar{a} + 0,95} \cdot 100 (\text{г} \cdot \text{м}^{-2}),$$

где  $\bar{a}$  — средняя площадь проекции плоских и изометрических микрокристаллов.

Для  $D = D_{max}$  кроющая способность ПМК значительно выше, чем для изометрических, и при таком определении выполняется приближенно линейное соотношение  $K = 115 \div 150\bar{h}$ , где  $\bar{h}$  — толщина ПМК (в мкм) при  $\bar{a} = \text{const}$ . Показано также, что это соотношение справедливо для интервала  $\bar{h} = 0,2 \div 0,06$  мкм.

Кроме того, установлено, что в отличие от изометрических для ПМК в интервале поверхностных концентраций серебра в эмульсионных слоях  $10 - 5$  г·м<sup>-2</sup> светочувствительность практически не изменяется, а в интервале наносов серебра  $5 - 3$  г·м<sup>-2</sup> изменение светочувствительности

<sup>1</sup> Экспериментальные результаты Л. М. Сухотина.



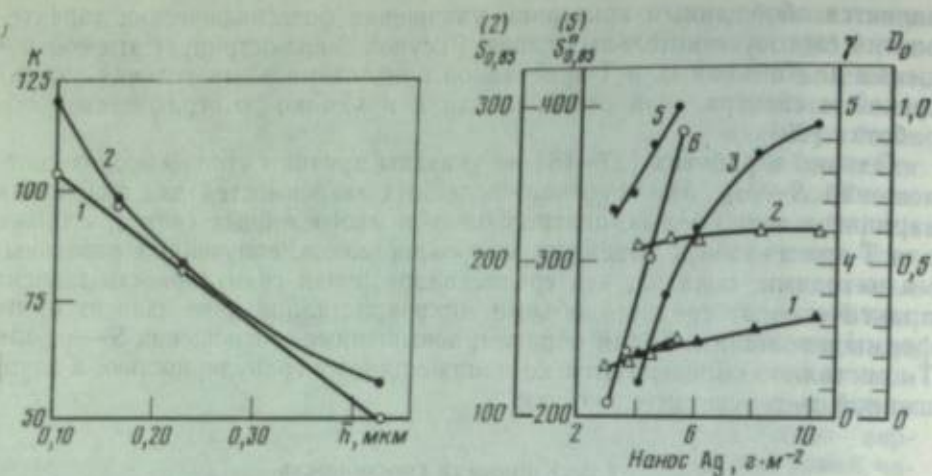


Рис. 3. Зависимость кроющей способности ПМК ( $\bar{d} \approx 2,5$  мкм,  $S_T \approx 90\%$ ) от их толщины для низкой (1) и высокой (2) степени задубленности слоя

Рис. 4. Зависимость сенситометрических характеристик:  $D_0$  (1, 4),  $S$  (2, 5),  $\gamma$  (3, 6) от содержания серебра в фотографическом слое  
1-3 — для пластинок; 4-6 — для пленок

относительно мало, тогда как коэффициент контрастности изменяется пропорционально наносу серебра (рис. 4).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что преимущества ПМК проявляются в эффективном межъярусном перекрывании МК друг друга. При малых оптических плотностях ( $D=1,0$ ) или при малых наносах серебра ( $G \leq 2$  г·м<sup>-2</sup>) эти преимущества не проявляются.

### 2.3. Светочувствительность в области собственного поглощения галогенидов серебра

Вероятность поглощения квантов света в области собственного поглощения имеет экстремальную зависимость от среднего размера МК. Например, такая зависимость, рассчитанная для сферических зерен (AgBr) по теории Ми, приведена на рис. 5. Минимумы поглощения приходится на интервал размеров 0,1–0,3 мкм для различных длин волн. Можно полагать, что тонкие ( $\bar{h}=0,1 \div 0,2$  мкм) ПМК также будут обладать уменьшенным поглощением в синей области спектра.

Аналогия во взаимодействии света, сферических частиц и тонких ПМК правомерна, так как установлено (см. разд. 4), что ПМК состоят из совокупности мелких частиц октаэдрической формы, объединенных путем анизотропной коалесценции. Кроме того, исследования оптических свойств ПМК [52] показали, что интерференция и отражение света происходят на каждой частице — блоке плоского микрокристалла — практически независимо.

Формирование фотографических характеристик фотографических эмульсий с ПМК аналогично формированию характеристик мелкозернистых эмульсий, диаметр МК которых примерно соответствует толщине ПМК.

Установлено [27–48], что Т-кристаллы толщиной 0,1–0,2 мкм обладают значительно меньшей (в 5–10 раз) светочувствительностью в области собственного поглощения, чем МК большой толщины ( $\bar{h} > 0,3$  мкм) или объемные при равных массах. Это свойство нашло оригинальное применение при создании многоцветных фотоматериалов (например, Kodacolor VR-1000). В цветных фотографических системах зеленочувствительный и красочувствительный слои должны обладать малой синей светочувствительностью, иначе нарушается цветопередача. Обычные вы-

Рис. 5. Зависимость вероятности поглощения света ( $Q_{\text{погл}}/Q_{\text{обл}}$ ) от диаметра сферических МК бромида серебра при различных  $\lambda$ .

$\lambda$ , нм: 1—336; 2—400; 3—436

сокочувствительные крупнозернистые эмульсии, применяемые для негативных слоев, имеют достаточно высокую собственную светочувствительность. Для ее снижения применяют желтые фильтровые слои и определенное расположение цветоделительных слоев. Применение фильтровых слоев ухудшает структурно-резкостные свойства фотоматериала в целом.

Незначительная синяя чувствительность Т-кристаллов позволила отказаться от фильтровых слоев.

С другой стороны, применение эффективных спектральных сенсibilизаторов [29] для синей зоны спектра открывает широкие возможности повышения светочувствительности Т-кристаллов в этой области спектра.

### 2.4. Эффективность детектирования квантов

Известно, что галогенсеребряные светочувствительные системы являются «бинарными» квантовыми детекторами [27, 29]. Это означает, что если отдельными МК фотографического слоя поглощается меньше определенного минимального числа квантов, делающего кристалл проявляемым ( $N_{\text{min}}$ ), то он не проявляется и не создает изображения. Если же кристаллом поглощается число квантов, большее минимального, то он становится проявляемым. Таким образом, кристалл либо не участвует в образовании фотографического изображения ( $N < N_{\text{min}}$ ), либо участвует, но уже независимо от того, сколько квантов света им поглощено ( $N > N_{\text{min}}$ ).

Следовательно, с одной стороны, обычные светочувствительные слои не могут давать фотографический отклик, пропорциональный количеству квантов, а с другой — значительная часть квантов является избыточной и теряется.

Кюфрон и др. [29] описывают неожиданные свойства, присущие Т-кристаллам. При определенных условиях кристаллизации и химического созревания на каждом Т-кристалле может образовываться несколько центров светочувствительности. Как показал Маскаски [43], топографией и количеством этих центров можно преднамеренно управлять (см. ниже).

Учитывая ограниченный путь пробега фотоэлектронов, можно полагать, что при больших линейных размерах Т-кристаллов локализация фотоэлектронов будет также ограничена ближайшими центрами захвата, причем эти центры не могут конкурировать друг с другом. Таким образом, на Т-кристаллах центры скрытого изображения будут образовываться вблизи нескольких центров концентрирования. Размер центров скрытого изображения будет зависеть от числа квантов, поглощенных ограниченным участком Т-кристалла. Если экспонированный Т-кристалл

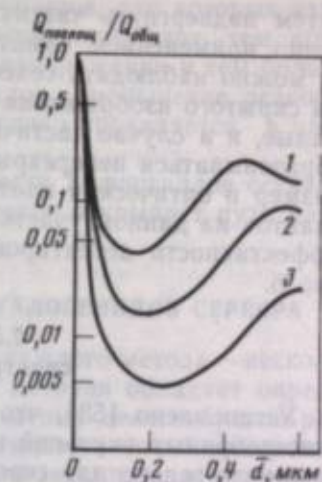
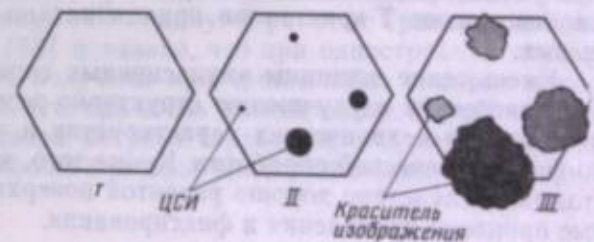


Рис. 6. Схема независимого образования в ПМК (I) центров скрытого изображения (ЦСИ) (II) и изображения, построенного из красителя при цветном частичном проявлении (III)





затем подвергнуть частичному проявлению, что может быть осуществлено применением самотормозящих проявителей или DIR-компонент, то можно наблюдать селективное проявление. При этом большие центры скрытого изображения будут инициировать проявление быстрее, чем малые, и в случае частичного проявления в цветном проявителе будут образовываться перекрывающиеся облака красителей изображения, размер и оптическая плотность которых будут пропорциональны числу квантов на данном участке Т-кристалла. Таким образом, увеличивается эффективность детектирования квантов, что иллюстрируется схемой рис. 6.

### 2.5. Удельное количество спектральных сенсibilизаторов

Установлено [53], что для спектрально-сенсibilизированных галогенсеребряных эмульсий поглощение синего света, т. е. собственное поглощение галогенида серебра, пропорционально объему МК, тогда как поглощение в области спектральной сенсibilизации пропорционально их поверхности. Следовательно, при увеличении размера МК синяя светочувствительность растет быстрее, чем сенсibilизированная. С другой стороны, увеличение концентрации спектральных сенсibilизаторов с целью увеличения поглощения выше оптимального предела приводит к десенсibilизации. Известно также [53], что квантовый выход спектральной сенсibilизации близок к 1.

Указанные причины определили принципиальные ограничения дальнейшего повышения эффективности спектральной сенсibilизации. Известно, что применение эмульсий типа ядро-оболочка с внутренними центрами светочувствительности значительно уменьшает эффект десенсibilизации. Однако и этот способ имеет свои границы возможностей.

Применение эмульсий с Т-кристаллами может существенно увеличить эффективность спектральной сенсibilизации. Очевидно, что отношение поверхности к объему (т. е. удельная поверхность) Т-кристаллов значительно больше, чем для объемных (в 2–5 раз) или других неплоских форм микрокристаллов. Следовательно, удельное количество спектральных сенсibilизаторов в этом случае даже может быть значительно больше.

Кроме того, как отмечает Берг [51], для дальнейшего увеличения эффективности спектральной сенсibilизации можно использовать Т-кристаллы типа ядро-оболочка. Принципиальная возможность синтеза плоских кристаллов типа ядро-оболочка демонстрируется в патентах [27–45].

Следует заметить, что закономерности спектральной сенсibilизации Т-кристаллов еще не изучены.

### 2.6. Толщины эмульсионных слоев

Как мы уже отмечали, кроющая способность Т-кристаллов значительно выше, чем объемных [35]. Это позволяет создать тонкие светочувствительные слои. С другой стороны, толщина Т-кристаллов значительно меньше диаметра сферических МК той же массы. Например, Т-кристаллам с эквивалентным диаметром  $\sim 15$  мкм и толщиной 0,1 мкм соответствуют сферические кристаллы диаметром  $\sim 2,5$  мкм. Поэтому при равных частичных концентрациях объемных и ПМК толщина эмульсионных слоев Т-кристаллов принципиально всегда будет меньше объемных.

Уменьшение толщины эмульсионных слоев приводит к уменьшению светорассеяния и улучшению структурно-резкостных свойств, к улучшению физико-механических характеристик и ускорению процессов химико-фотографической обработки. Кроме того, замечено [29, 35], что Т-кристаллам вследствие хорошо развитой поверхности свойственны ускоренные процессы проявления и фиксирования.

Особые преимущества тонких эмульсионных слоев с Т-кристаллами отмечены [32, 33, 16] для диффузионных процессов, для которых известно, что, чем больше толщина светочувствительного слоя, тем шире фронт рассеяния при диффузии компонентов изображения и тем больше потеря резкости изображения в приемном слое. Уменьшение резкости с увеличением пути диффузии особенно отчетливо проявляется в цветном диффузионном процессе.

Проведенный анализ описанных преимуществ Т-кристаллов оставляет поле для серьезных дискуссий и одновременно открывает пути научных поисков.

### 3. СИНТЕЗ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Известно несколько методов, а в пределах каждого метода — несколько способов синтеза ПМК. Каждый из этих методов обладает определенными преимуществами и недостатками, поэтому целесообразно рассмотреть все известные методы синтеза и гипотетические механизмы формирования ПМК, предложенные для них, а затем провести их сравнительный анализ.

Ниже рассмотрены главным образом принципиальные схемы получения ПМК. Более подробному описанию этих схем и изложению рецептов синтезов посвящен обзор [50].

По-видимому, одним из первых способов синтеза ПМК галогенидов серебра следует считать способ Лизеганга, заключающийся во взаимодействии раствора нитрата серебра с желатиновым гелем, содержащим ионы галогена. Кристаллизация в гелях позднее была широко исследована, в частности, для получения крупных кристаллов галогенидов серебра размерами 2–10 мм. Кристаллизацией в гелях впервые удалось получить ПМК гексагонального иодида серебра [54].

Крупные ПМК для препаративных целей обычно получают путем упаривания или охлаждения растворов их комплексных солей. Оттевил и Вулбридж [55, 56] описывали способ получения ПМК бромида серебра из раствора в бромистоводородной кислоте в присутствии ПАВ. Фуджисава, Мизуки и Куботера [16] предложили получать отдельные крупные кристаллы бромида серебра медленным испарением насыщенного аммиачного раствора последнего. Кунья и Шато [9] изучали способ синтеза модельных ПМК бромида и хлорида серебра размерами 100–500 мкм, заключающийся в упаривании растворов этих галогенидов в аммиаке, бромистоводородной кислоте или в насыщенном растворе галогенида щелочного металла в диметилформамиде.

Первые известные нам работы, посвященные синтезу фотографических эмульсий, содержащих ПМК галогенидов серебра, опубликованы в 1938–1940 гг.

#### 3.1. Метод одноструйной эмульсификации

Тривелли и Смит [1–5] методом традиционной одноструйной эмульсификации получали ПМК диаметром 0,4–2,5 мкм и толщиной 0,1–0,4 мкм. Они исследовали дисперсионные характеристики получаемых ПМК в зависимости от скорости и продолжительности введения раствора нитрата серебра в водно-желатиновый раствор, содержащий смесь бромида и иодида калия, а также влияние на средний размер и толщину МК концентрации иодида калия. Впоследствии аналогичные эксперименты проводил Фарнелл [57], показавший, в частности, что увеличение концентрации иодида не только приводит к уменьшению среднего размера МК, но также увеличивает их толщину. В работах Тривелли и Смита [1], а позднее Чибисова [58] показано, что при одноструйной эмульсификации ПМК могут быть получены при чрезвычайно высоких начальных избытках галогенидов, т. е. при очень низких величинах  $r_{Br}$  (0–0,3), медленном введении раствора нитрата серебра, в отсутствие аммиака, а также при малом содержании или полном отсутствии иодида.



Однако Зеликман [6] установил, что таблитчатые МК галогенидов серебра могут быть получены методом одноструйной эмульсификации при частичном, но не более чем половинном аммировании раствора нитрата серебра.

### 3.2. Метод оствальдовского созревания

Плоские микрокристаллы галогенидов серебра кубической огранки. Впервые возможность получения ПМК кубической огранки была показана Миньо [59]. Предложенный им способ может быть назван пролонгированной двухструйной кристаллизацией и заключается в чрезвычайно медленном (5 мл/ч) введении разбавленных 0,015 М растворов нитрата серебра и бромида калия в 1%-ный раствор желатин при 65°С и величине  $r_{Ag}$  не более 7,0, продолжающемся несколько суток или даже несколько недель. Этим путем удавалось получать кристаллографически неоднородные фотографические эмульсии, содержащие как плоские, так и изометрические МК разнообразных форм размерами до 30 мкм.

Очевидно, что пролонгированная двухструйная кристаллизация не может рассматриваться как перспективный метод получения фотографических эмульсий, однако работа Миньо [59] представляет значительный интерес, поскольку в ней сделана попытка изучения механизма формирования ПМК.

Богг [22] предложил создавать ПМК кубической огранки методом оствальдовского созревания. С этой целью он синтезировал методом контролируемой двухструйной кристаллизации монодисперсную фотографическую эмульсию с кубическими МК размерами 0,05—0,4 мкм. Затем эмульсия подвергалась контролируемому оствальдовскому созреванию в присутствии растворителя галогенида серебра — аммиака. Условия оствальдовского созревания, при которых образуются ПМК кубической огранки, могут быть определены из рис. 7.

В процессе оствальдовского созревания, как предполагает Богг, мелкие кристаллы растворяются, а более крупные анизотропно растут за счет массы растворившихся. По его расчетам, лишь менее 1% исходных кубических МК превращается в плоские без растворения.

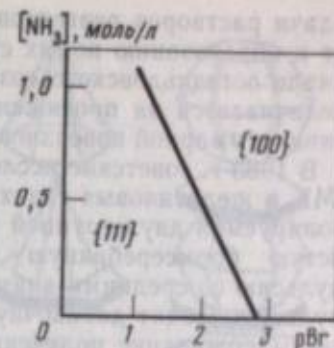
Описанный способ может найти ограниченное применение для синтеза неоднородных ПМК с относительно низким отношением среднего эквивалентного диаметра к средней толщине (1,5—7,0). Концентрация иодида серебра в ПМК, полученных таким методом, не может превышать 1 мол. %.

Миньо, в развитие способа Богга, предложил синтезировать ПМК кубической огранки путем оствальдовского созревания особомелкозернистых фотографических эмульсий, содержащих монодисперсные МК кубической огранки со средним размером не более 0,08 мкм и коэффициентом вариации по размерам не более 10% [34]. Принципиальное отличие предлагаемого Миньо способа от способа Богга заключается в полном отсутствии комплексообразующих растворителей галогенида серебра — аммиака, тиоцианатов, тиоэфиров и т. п., а также в том, что величина  $r_{Ag}$  поддерживается вблизи точки эквивалентности, т. е. в пределах 5—8. В этих условиях могут быть получены ПМК кубической огранки с высоким отношением среднего эквивалентного диаметра к средней толщине и высокой гранулометрической однородностью (менее 30%).

Следует особо отметить, что толщины ПМК, синтезированных по способу Миньо, практически совпадают со средними линейными размерами МК исходной особомелкозернистой эмульсии. В эмульсиях, полученных по способу Богга, такого совпадения не наблюдается. Ни тот, ни другой автор не обсуждает возможных механизмов формирования ПМК кубической огранки.

Плоские микрокристаллы галогенидов серебра октаэдрической огранки. По всей видимости, исследование Кунья и Шато [60] и диссертационная работа Даю [61] являются первыми работами по синтезу

Рис. 7. Влияние концентрации аммиака и величины  $r_{Br}$  на габитус МК бромида серебра [22]



ПМК октаэдрической огранки методом физического созревания особомелкозернистых эмульсий. Кунья и Шато получали исходные МК сферической формы средним диаметром 0,10 мкм методом двухструйной кристаллизации по способу, предложенному Амман-Брассом [62]. В полученную особомелкозернистую фотографическую эмульсию вводили бромид калия до  $r_{Br}$  1,8 и подвергали ее физическому созреванию в течение различных промежутков времени. Образующиеся кристаллы исследовали методами оптической и электронной микроскопии. Было установлено [60], что большая часть МК, полученных в результате физического созревания, представляла собой пластинки треугольной и шестиугольной формы. Незначительная часть МК имела форму столбиков и другие неизометрические формы. Была исследована кинетика физического созревания. На основании проведенных экспериментов Кунья и Шато пришли к следующим основным выводам:

- 1) толщины ПМК практически не зависят от размеров их больших плоскостей и близки друг к другу;
- 2) толщины ПМК незначительно изменяются в процессе созревания вплоть до 30 ч (от 0,13 до 0,15 мкм), в то время как их средние размеры увеличиваются во много раз;
- 3) толщина образующихся ПМК очень близка к среднему линейному размеру исходных МК;
- 4) рост ПМК сопровождается постепенным исчезновением исходных МК, средний размер последних при этом практически не меняется;
- 5) форма ПМК изменяется в процессе физического созревания от менее устойчивой — треугольной — к более устойчивой — шестиугольной.

Кунья и Шато [60] впервые сообщили о том, что ПМК имеют окраску в отраженном свете и цвет ПМК зависит от их толщины.

Даю [61, 63, 64] использовал способ Кунья и Шато для изучения зависимости образования ПМК от pH эмульсии, присутствия и концентрации аммиака и продолжительности физического созревания. Установлено, что октаэдрические ПМК с высоким отношением среднего линейного размера к средней толщине образуются при pH 3—7 и увеличение pH до 10—11 приводит к уменьшению среднего линейного размера и увеличению толщины ПМК. Присутствие аммиака вызывает образование сферических частиц; причем, чем больше концентрация аммиака, тем меньше вероятность образования ПМК.

Льюис [23] предложил способ синтеза, сочетающий в себе два последовательно примененных метода — оствальдовского созревания и контролируемой двухструйной кристаллизации. На первой стадии мелкозернистую монодисперсную бромидосеребряную фотографическую эмульсию, полученную методом контролируемой двухструйной кристаллизации, подвергают контролируемому оствальдовскому созреванию в присутствии аммиака и бромида аммония. В процессе созревания поддерживают избыток ионов брома, необходимый для формирования МК октаэдрической огранки (см. рис. 7). В результате физического созревания получают «зародышевые» ПМК со средними размерами 0,2—0,6 мкм, коэффициентом вариации по размерам порядка 30% и с кристаллографической однородностью 95—99%. На второй стадии «зародышевые» ПМК выращивают до требуемых размеров, вводя в «зародышевую» эмульсию двухструйным методом растворы нитрата серебра и галогенида щелочного металла или аммония. Очень важно правильно определить и тщательно поддерживать на этой стадии оптимальную скорость



подачи растворов реагентов, поскольку чрезмерно высокая скорость ведет к образованию новых стабильных МК, а слишком низкая вызывает начало оствальдовского созревания [23]. Оптимальная скорость подачи увеличивается на протяжении кристаллизации пропорционально увеличению суммарной поверхности растущих МК.

В 1983 г. советские исследователи предложили новый способ синтеза ПМК в желатиновых гелях [65]. Согласно этому способу методом контролируемой двухструйной кристаллизации синтезируют особомелкозернистую бромсеребряную или бромидсеребряную фотографическую эмульсию со средними диаметрами МК 10—100 нм. Затем в полученную эмульсию вводят добавочную желатину и эмульсию студента. Длительное выдерживание полученного геля приводит к образованию ПМК.

Описанный способ синтеза фотографических эмульсий позволяет получать кристаллографически однородные эмульсии ( $S_T$  до 90%), содержащие тонкие ПМК с толщиной 0,08—0,15 мкм, пропорциональной диаметру МК исходной особомелкозернистой эмульсии.

Установлено, что эффективность образования ПМК в значительной степени зависит от частичной концентрации исходных МК, их галогенидного состава и рВг геля.

### 3.3. Эпитаксиальная кристаллизация

Один из современных способов получения галогенсеребряных фотографических эмульсий — эпитаксиальная кристаллизация, позволяющая получать как плоские, так и изометрические композиционные МК галогенидов серебра [66]. Впервые эпитаксиальный способ получения ПМК был предложен и широко запатентован во многих странах мира Матернагеном [24—26]. Последовательные стадии процесса получения ПМК представлены на рис. 8.

На первой стадии методом контролируемой двухструйной кристаллизации получают фотографическую эмульсию, содержащую монодисперсные МК гексагонального иодида серебра.

Известно, что иодид серебра имеет несколько полиморфных модификаций: объемно-центрированную кубическую  $\alpha$ -форму, гранецентрированную  $\gamma$ -форму, имеющую решетку типа цинковой обманки, и гексагональную  $\beta$ -форму, подобную вюрциту. Все три модификации с различной вероятностью могут образовываться в интервале условий, обычно реализуемых при синтезе фотографических эмульсий методом двухструйной кристаллизации [67, 68]. Как правило, в избытке ионов серебра происходит главным образом образование кубической, а в избытке ионов иода — гексагональной модификации. Однако, для того чтобы получить гексагональные МК  $\beta$ -AgI, имеющие огранку бипирамид без примеси  $\gamma$ -модификации, условия кристаллизации должны быть оптимизированы.

Наибольшее влияние на образование той или иной модификации иодида серебра оказывает величина рAg, поддерживаемая при кристаллизации. Так, при рAg 1,5 образуются таблитчатые кристаллы главным образом  $\gamma$ -модификации, при рAg 3,5 и 11,5 — плоские треугольные МК смеси  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций, при рAg 6,5 — блочные кристаллы, состоящие из двух, трех или четырех пирамид, соединенных основаниями, с образованием единого тетраэдра преимущественно  $\beta$ -формы. При рAg 13,5 образуются друзы, состоящие из кристаллов различных модификаций, и лишь при рAg 12,5 получают бипирамидальные МК гексагональной модификации, свободные от примесей других модификаций [68].

Анализ патентных данных [24—26] свидетельствует о том, что образованию бипирамидальных МК иодида серебра способствуют малые скорости подачи растворов реагентов, особенно на стадии зародышеобразования, умеренные температуры и отсутствие растворителей галогенидов серебра.

Изучена кристаллизация иодида серебра в водно-желатиновых растворах [69]. Для того чтобы наиболее полно исследовать влияние усло-

Рис. 8. Схема последовательных стадий роста ПМК [24—26]

а — пирамидальные микрокристаллы иодида серебра;  
б — бипирамидальные микрокристаллы иодида серебра



вий на процесс кристаллизации иодида серебра и существенно сократить объем эксперимента, применялся метод математического планирования эксперимента. Были выбраны пять не зависящих друг от друга параметров процесса кристаллизации и определены интервалы их варьирования:

$X_1$  — концентрация растворов иодида калия и нитрата серебра; основной уровень  $X_1^0 = 3,15$  моль/л; интервал варьирования  $\Delta X_1 = \pm 1,85$  моль/л;

$X_2$  — величина рAg при кристаллизации; основной уровень  $X_2^0 = 11,75$  ед. рAg; интервал варьирования  $\Delta X_2 = \pm 0,75$  ед. рAg;

$X_3$  — температура кристаллизации; основной уровень  $X_3^0 = 45^\circ \text{C}$ ; интервал варьирования  $\Delta X_3 = \pm 5^\circ \text{C}$ ;

$X_4$  — концентрация раствора аммиака; основной уровень  $X_4^0 = 10$  мл/л исходного водно-желатинового раствора; интервал варьирования  $\Delta X_4 = \pm 10$  мл/л;

$X_5$  — продолжительность кристаллизации; основной уровень  $X_5^0 = 30$  мин; интервал варьирования  $\Delta X_5 = \pm 20$  мин.

Для обеспечения сравнимости результатов опытов, проведенных в различных точках факторного пространства, концентрация твердой фазы во всех экспериментах поддерживалась постоянной. С этой целью при варьировании концентрации растворов реагентов и продолжительности кристаллизации соответственно изменяли и объемные скорости введения растворов.

В качестве параметров отклика выбраны:  $Y_1$  — средний линейный размер МК, мкм;  $Y_2$  — коэффициент вариации по размерам, %;  $Y_3$  — содержание  $\beta$ -фазы в МК иодида серебра.

Использована матрица полного факторного эксперимента  $2^5$  при варьировании приведенных пяти факторов на двух уровнях. Проверка воспроизводимости экспериментов осуществлялась по основному уровню.

Метод рентгенофазового анализа позволил измерить содержание  $\beta$ -фазы в МК иодида серебра с точностью не более 15%. Величина ошибки в ряде случаев превышает величину изменения содержания  $\beta$ -фазы в МК иодида серебра, полученных в различных точках факторного пространства. Поэтому полученные результаты определения содержания  $\beta$ -фазы методом рентгеноструктурного анализа можно рассматривать лишь как полуколичественные [67], позволяющие определить тенденции изменения фазового состава и отнестись пики в спектрах низкотемпературной люминесценции, но не удовлетворяющие требованиям для составления уравнений регрессии.

В связи с этим при статистической обработке результатов были получены только два уравнения регрессии, связывающие средний линейный размер и коэффициент вариации с условиями кристаллизации:

$$Y_1 = 0,37 + 0,184X_1 + 0,0328X_2 + 0,616X_3 + 0,142X_4 + 0,0409X_5 + \\ + 0,0227X_1X_2 - 0,045X_1X_3 - 0,0317X_1X_4 - 0,017X_2X_3 - 0,022X_2X_4 + \\ + 0,017X_2X_5 + 0,032X_3X_4 + 0,050X_4X_5, \dots$$

$$Y_2 = 29,375 + 2,125X_1 - 1,438X_2 - X_3 - 2,8X_4 - 2,125X_5 + 1,5625X_1X_2 - \\ - 2,5X_1X_3 - 2,6875X_1X_4 - 1,375X_1X_5 - 0,6855X_2X_3 - 0,625X_2X_4 + \\ + 1,3125X_2X_5 - 1,6875X_3X_4 - 0,6875X_3X_5, \dots$$



Проверка адекватности обоих уравнений по критерию Фишера свидетельствует об их адекватности во всех точках факторного пространства.

Поскольку эпитаксиальная кристаллизация хлорида или бромида серебра преимущественно осуществляется на гранях бипирамидальных МК гексагональной модификации иодида серебра [24–28], был проведен сравнительный анализ габитуса МК и содержания в них  $\beta$ -фазы по данным электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что правильно ограниченные бипирамидальные МК практически на 100% состоят из гексагональной  $\beta$ -модификации иодида серебра.

Таким образом, изучен процесс кристаллизации иодида серебра в водно-желатиновых растворах и найдены условия управления кристаллографическими (модификация, габитус) и дисперсионными характеристиками МК иодида серебра. Показано, что бипирамидальные МК гексагональной модификации иодида серебра предпочтительно образуются в отсутствие аммиака, при  $rAg$  12–12,5 и температуре не выше 50°С. Получены уравнения регрессии, связывающие дисперсионные характеристики МК с условиями кристаллизации и позволяющие в широких пределах варьировать их средний размер (от 0,05 до 0,7 мкм) и коэффициент вариации по размерам (от 17 до 42%).

На второй стадии процесса методом двухструйной кристаллизации на основаниях бипирамидальных МК иодида серебра выращивают эпитаксиальные МК хлорида или бромида серебра или их смеси (см. рис. 8). При этом на бипирамидальных МК иодида серебра образуются два ПМК, а на пирамидальных — один.

Для эпитаксиального роста ПМК поддерживают условия образования октаэдрической огранки бромида или хлорида серебра и избегают больших избытков ионов серебра или галогена. Степень пересыщения регулируют скоростями подачи, концентрациями подаваемых растворов нитрата серебра и галогенида щелочного металла или предпочтительно галогенида аммония и введением растворителей галогенида серебра. Оптимальные скорости подачи растворов реагентов зависят от природы эпитаксиального галогенида серебра. Чем выше растворимость последнего и чем выше частичная концентрация субстратных МК иодида серебра, тем больше должна быть скорость подачи. Чем меньше средний размер субстратных МК и чем ниже температура и величина  $rAg$  кристаллизации, тем больше оптимальная скорость подачи растворов. Введение дополнительного иодида на стадии эпитаксиальной кристаллизации нежелательно.

Средний линейный размер, толщина и гранулометрическая однородность образующихся эпитаксиальных ПМК находятся в прямой зависимости от среднего размера и гранулометрической однородности субстратных МК иодида серебра. Как показали Даубендик с сотр. [31, 32], чем больше средний размер МК гексагонального иодида серебра, тем крупнее и толще получаются эпитаксиальные ПМК. Уменьшение среднего размера и частичной концентрации субстратных МК не только ведет к уменьшению толщины, но и увеличивает гранулометрическую однородность ПМК. Изменение полидисперсности субстратных МК дает возможность управлять коэффициентом вариации ПМК по размерам, а следовательно, и регулировать коэффициент контрастности фотографической эмульсии.

Третья стадия получения ПМК эпитаксиальным способом, заключающаяся в постепенном растворении субстратных МК и включении растворенного иодида серебра в кристаллическую решетку растущих ПМК, может быть выделена в отдельную стадию весьма условно. Дело в том, что растворение субстратных МК начинается, как только эпитаксиальные ПМК достигнут достаточно большого размера (в 2–3 раза больше размера субстратных МК), так как растворимость мелких МК иодида серебра становится больше растворимости крупных ПМК бромида или

хлорида серебра. Завершается третья стадия полным растворением субстратных МК.

Поскольку две последние стадии могут протекать одновременно, необходимо поддерживать такие условия эпитаксиальной кристаллизации, в которых бы обеспечивался равномерный рост ПМК, новые стабильные зародыши галогенида серебра не возникали, вокруг субстратных МК иодида серебра не образовывались бы сплошные оболочки, а иодид серебра полностью рекристаллизовывался. Эти условия выбирают эмпирически, исходя из того что недостаточная скорость подачи растворов реагентов приводит к неполной рекристаллизации иодида серебра и из-за эффективного протекания процесса оствальдовского созревания — к высокой полидисперсности образующихся ПМК, а слишком высокая скорость — к образованию новых неэпитаксиальных зародышей.

Нами показано [70], что эпитаксиальный метод позволяет синтезировать чрезвычайно мелкие и тонкие ПМК ( $\bar{d}=0,10\div 0,50$  мкм;  $\bar{h}=0,03$  мкм). Регулировать величины  $\bar{d}$  и  $\bar{h}$  можно, варьируя частичные концентрации и размер субстратных МК иодида серебра. Чем больше частичная концентрация и меньше размер МК иодида серебра, тем меньше диаметр и толщина ПМК.

#### 3.4. Прямая двухструйная кристаллизация

Получение фотографических эмульсий, содержащих ПМК, методом контролируемой двухструйной кристаллизации — значительное достижение современной технологии, открывшее путь к созданию и промышленному производству принципиально новых фотографических материалов с уникальными свойствами. Это стало возможным благодаря достигнутому уровню понимания механизма и кинетики процесса кристаллизации и морфологии кристаллов галогенидов серебра.

Ниже будут рассмотрены пути синтеза бромсеребряных и бромидосеребряных и отдельно — отличающиеся от них способы получения хлорсеребряных, хлорбромсеребряных и иодсеребряных фотографических эмульсий.

**Синтез бромсеребряных и бромидосеребряных плоских микрокристаллов.** Схемы синтеза ПМК бромида и бромидида серебра методом контролируемой двухструйной кристаллизации предложены исследователями фирмы «Кодак» [27–39].

Простейшая схема одностадийного процесса, позволяющего получать ПМК размерами 1–2 мкм, приведена на рис. 9, а.

Для получения кристаллографически и гранулометрически однородных эмульсий, содержащих ПМК размером от 2,0 до 10–15 мкм, предложен многостадийный процесс, один из вариантов которого изображен на схеме рис. 9, б.

На первой стадии кристаллизации растворы нитрата серебра и бромида калия подают с небольшими и постоянными скоростями. Величину  $rVg$  поддерживают постоянной в пределах 0,7–1,2. Продолжительность первой стадии кристаллизации составляет 1–10 мин.

На второй стадии кристаллизации повышают скорости подачи растворов реагентов и (или) их концентрации. Начальная скорость подачи растворов на второй стадии несколько меньше или равна скорости подачи на первой стадии, а в течение второй стадии скорости увеличивают по определенным алгоритмам в 1,5–3, а иногда и в 10 раз. Алгоритм увеличения скорости сложным образом зависит от условий кристаллизации (температуры, объема реактора, галогенидного состава и концентраций растворов реагентов,  $rVg$  и пр.) и выбирается эмпирически. Продолжительность этой стадии составляет 10–50 мин.

Если на второй стадии вместе с бромидом калия вводят иодид щелочного металла, то, как правило, при этом повышают и величину  $rVg$  от 0,8 до 1,2–1,6.



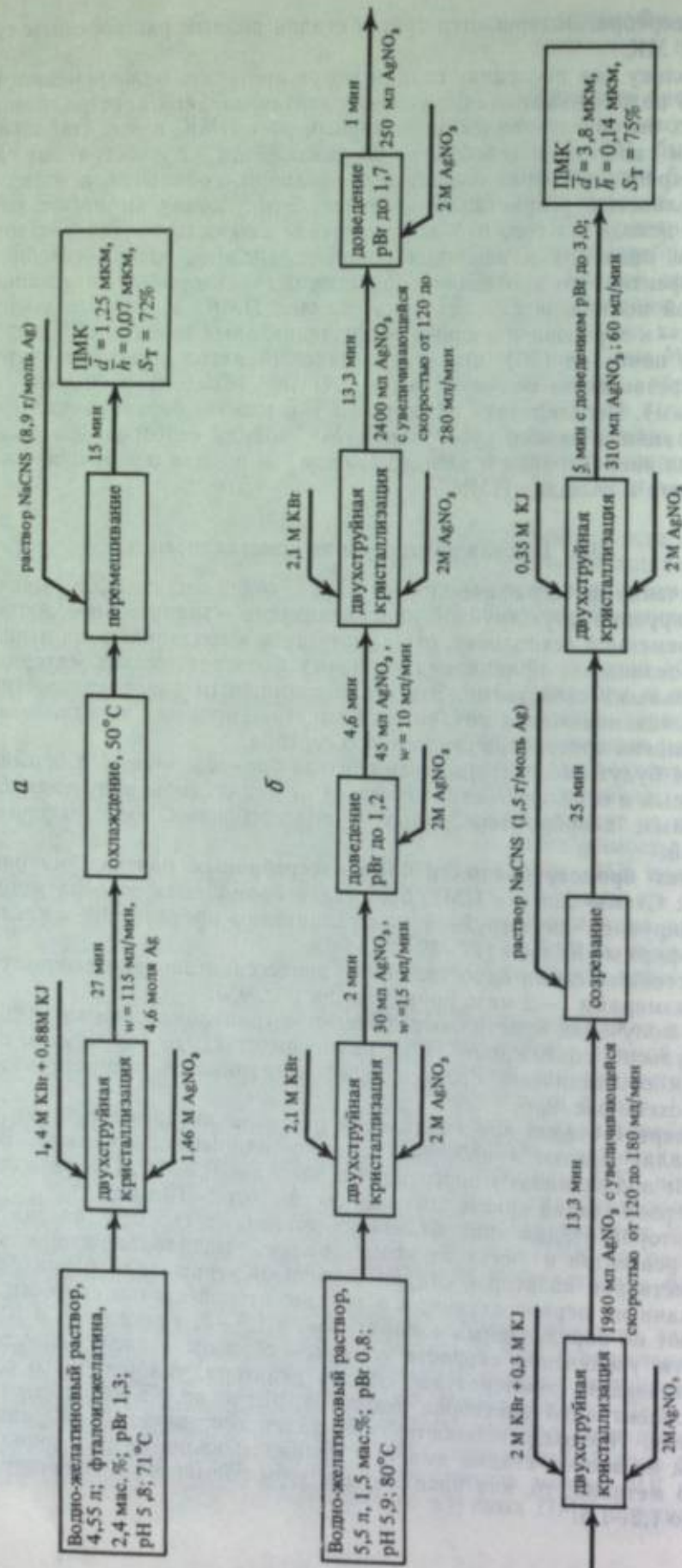


Рис. 9. Схема получения ПМК бромида и бромонида серебра методом двухструйной кристаллизации с постоянными (а) и с переменными (б) параметрами кристаллизации

В более сложных случаях, когда необходимо добиться определенного профиля распределения галогенидного состава от центра к периферии ПМК, проводятся дополнительные стадии кристаллизации, на которых изменяется галогенидный состав растворов реагентов. Количество стадий определяется целями синтеза, т. е. необходимым профилем распределения иодида или хлорида в бромиде серебра.

Общие особенности проведения процессов кристаллизации: низкие начальные величины  $pBr$ , отсутствие иодида на начальной стадии кристаллизации и отсутствие растворителя галогенида серебра, например аммиака, особенно на начальной стадии кристаллизации.

Анализ патентов [27–46] позволяет определить интервалы варьирования основных параметров кристаллизации:

1) концентрации исходных водно-желатиновых растворов изменяются от 0,8 до 2,4%, при этом чем больше объем раствора, тем меньше его концентрация;

2) величины  $pH$  водно-желатиновых растворов близки к нейтральной точке и составляют 5,5–5,9;

3) температура кристаллизации варьируется от 55 до 80°C. Повышение температуры вызывает увеличение толщины ПМК;

4) концентрации растворов реагентов варьируются от 1,3 до 4,3 моль/л, но наиболее применимы концентрации 1,2–2,0 моль/л.

Независимо от схемы синтеза ПМК установлены следующие закономерности:

– присутствие иодида увеличивает толщину ПМК, причем влияние иодида значительнее на стадии зародышеобразования, концентрация иодида не превышает 10 мол.%;

– увеличение концентрации иодида следует сопровождать одновременным увеличением  $pBr$ . Очевидно, это необходимо для поддержания постоянства скоростей роста различных граней, так как присутствие иодида сдвигает равновесие в сторону образования октаэдрической, а повышение  $pBr$  – в сторону кубической огранки;

– скорости подачи реагентов необходимо увеличивать по мере протекания процесса кристаллизации, причем лучше делать это увеличением не концентраций, а объемной скорости подачи растворов;

– наличие аммиака вызывает увеличение толщины ПМК. Если необходимо применение растворителя, то применяют роданиды или тиоэфиры;

– увеличение скорости подачи растворов на начальной стадии приводит к уменьшению толщины МК;

– вспомогательные операции не должны изменять полученные ПМК.

Нами проведено подробное экспериментальное изучение процесса синтеза ПМК галогенидов серебра в водно-желатиновых растворах методом прямой двухструйной кристаллизации.

Показано, что наиболее существенное влияние на формирование дисперсионных характеристик ПМК оказывает степень пересыщения раствора ионами серебра или галогена на начальной стадии кристаллизации

Получена регрессионная модель начальной стадии кристаллизации, связывающая средний размер плоских зародышей с параметрами кристаллизации. Установлено, что при проведении процесса как с постоянными, так и с переменными скоростями подачи растворов реагентов следует выбирать условия, оптимальные именно для начальной стадии кристаллизации.

В результате экспериментальных исследований показано, что:

1) для достижения лучшей гранулометрической и кристаллографической однородности ПМК следует применять метод прямой двухструйной кристаллизации при поддерживаемых пересыщениях, т. е. при изменяемых по определенным алгоритмам скоростях подачи растворов реагентов;



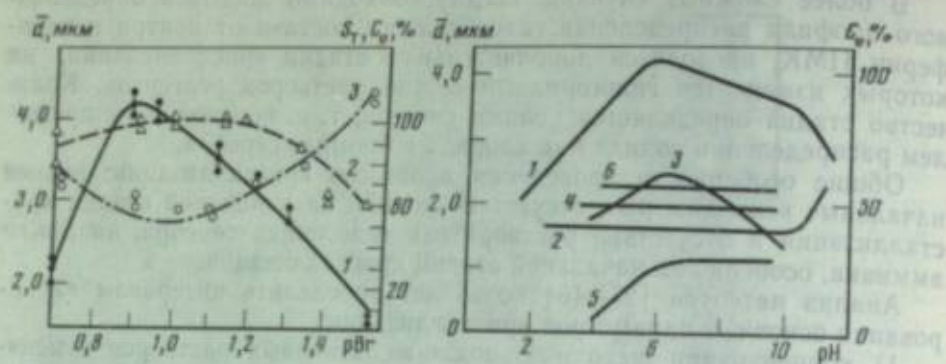


Рис. 10. Зависимость среднего размера  $\bar{d}$  (1), коэффициента вариации  $C_v$  (2) и кристаллографической однородности  $S_T$  (3) ПМК от  $pAg$  среды при кристаллизации

Рис. 11. Зависимость среднего размера (1, 3, 5) и коэффициента вариации ПМК по размерам (2, 4, 6) от величины  $pH$  среды при различных температурах кристаллизации  $T$ , °C: 1, 2—70; 3, 4—50; 5, 6—40

2) важнейшими факторами управления дисперсионными и кристаллографическими характеристиками ПМК служат температура и величина  $pAg$ ;

3) изменение при кристаллизации величины  $pH$  позволяет варьировать средний размер и толщину ПМК при практически неизменных полидисперсности и кристаллографической однородности;

4) введение в состав ПМК иодида серебра вызывает сначала некоторое увеличение среднего размера, а затем весьма резкое снижение эффективности образования ПМК. Величина критической концентрации иодида серебра зависит от условий кристаллизации и может варьироваться от 3 до 10 мол. %;

5) присутствие в реакционной среде во время кристаллизации очень малых (до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л) концентраций аммиака не препятствует образованию ПМК.

Рисунок 10 иллюстрирует влияние избытка ионов брома при кристаллизации на средний размер, полидисперсность и кристаллографическую однородность ПМК, а на рис. 11 показано, какое влияние оказывает на средний размер и кристаллографическую однородность ПМК изменение величины  $pH$  реакционной смеси при разных температурах кристаллизации.

**Синтез хлорсеребряных и хлорбромсеребряных плоских микрокристаллов.** Для изготовления зелено- и красночувствительных слоев многослойных цветных фотографических материалов предпочтительно применять хлорсеребряные фотографические эмульсии, так как хлорид серебра обладает значительно меньшим поглощением и светочувствительностью в коротковолновой части видимого спектра (400–450 нм), чем бромид или бромидид серебра. Кроме того, время химико-фотографической обработки хлорсеребряных эмульсий существенно меньше вследствие большей растворимости хлорида серебра.

Однако получение ПМК хлорида серебра — задача еще более трудная, чем получение ПМК бромида серебра, так как в обычных условиях анизотропный рост ПМК хлорида серебра не происходит.

Патентные публикации фирмы «Кодак» [40–42] открывают три направления синтеза ПМК хлорида серебра:

- методом эпитаксиальной кристаллизации хлорида серебра на субстратных МК гексагонального иодида серебра [41];
- методом сокристаллизации хлорида и бромида серебра [40];
- методом двухструйной кристаллизации с использованием модификаторов роста [41, 42].

Метод эпитаксиальной кристаллизации достаточно подробно рассмотрен выше. Этим методом невозможно синтезировать ПМК хлорида серебра без примеси иодида серебра, которая расширяет область поглощения хлорида в длинноволновую часть спектра.

Вилгус и Вэй [40] предложили метод синтеза плоских хлорбромсеребряных МК, заключающийся в постепенной замене ионов брома на ионы хлора в процессе двухструйной кристаллизации. В результате получаются ПМК с увеличивающейся от центра к периферии концентрацией хлорида.

Получить ПМК чистого хлорида серебра без примесей других галогенидов возможно, лишь используя модификаторы роста. Вэй [41], основываясь на результатах исследований Клейса [71] и Вирча [72], получил ПМК хлорида серебра, проводя двухструйную кристаллизацию в присутствии избытка ионов аммония. Однако толщина полученных им кристаллов превышала 0,5 мкм.

ПМК толщиной 0,2–0,65 мкм и размером 3,5–5,8 мкм получил также методом двухструйной кристаллизации Маскаски [42], используя в качестве модификаторов роста, вводимых в раствор защитного коллоида, аминоазонидены и ПАВ, имеющие тиоэфирные группы.

Характерной особенностью хлорсеребряных ПМК является их несимметричный габитус. Они кристаллизуются в виде неправильных треугольников, шестиугольников и двенадцатиугольников.

**Синтез иодсеребряных плоских микрокристаллов.** Водные дисперсии иодида серебра широко применяются в коллоидной химии и в исследованиях поверхностных явлений. Кристаллизация иодида серебра в водно-желатиновых растворах изучена в гораздо меньшей степени по сравнению с хлоридом и бромидом серебра.

Иодид серебра имеет максимум поглощения в видимой области спектра ( $\lambda = 420$  нм, коэффициент экстинкции  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ), тогда как хлорид и бромид серебра поглощают главным образом в УФ-области и лишь незначительная часть их поглощения приходится на видимый свет. Несмотря на это, чисто иодсеребряные фотографические эмульсии находят весьма ограниченное применение при создании фотографических материалов, так как в МК иодида серебра более эффективно по сравнению с хлоридом и бромидом серебра происходят процессы рекомбинации фотоиндуцированных электронов и дырок. Поэтому образование скрытого изображения в МК иодида серебра протекает неэффективно или оно вообще не образуется.

Создание композиционных МК, состоящих из субстратного МК иодида серебра и эпитаксиально-накристаллизованного на него хлорида или бромида серебра, позволяет достичь светочувствительности, определяемой общим размером композиционного МК, при зернистости и гранулярности, определяемой эпитаксом [66].

Как уже было отмечено выше (см. п. 3.3), Даубендаик [68] уста-

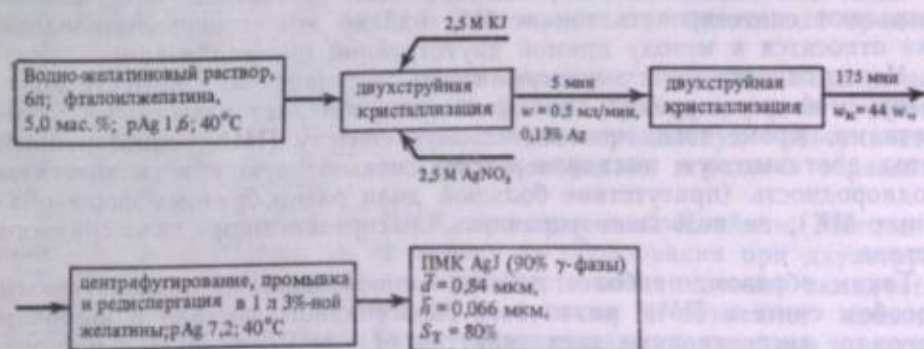


Рис. 12. Схема получения ПМК иодида серебра методом двухструйной кристаллизации



новил, что при  $pAg$  3,5 и 11,5 образуются плоские треугольные смеси  $\gamma$ - и  $\beta$ -модификаций, а при  $pAg$  1,5 — таблитчатые МК преимущественно  $\gamma$ -модификации.

Маскасски [46] предложил объединить преимущества композиционных и плоских МК и продемонстрировал возможность создания эпитаксиальных МК, субстратной частью которых служит плоский МК  $\gamma$ -иодида серебра. На рис. 12 приведена предложенная Маскасски схема синтеза ПМК иодида серебра со средним размером 0,84 мкм. Введение  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/моль серебра двузамещенного фосфата калия во время кристаллизации вызывает увеличение среднего размера ПМК. При этом кристаллографическая однородность уменьшается с 80 до 70%, а толщина возрастает от 0,07 до 0,20 мкм. Двузамещенный фосфат калия вводится в реактор и в раствор иодида калия в соотношении 1:2.

### 3.5. Сравнительный анализ различных способов синтеза плоских микрокристаллов

Итак, в настоящее время предложено и исследовано более десяти способов синтеза ПМК.

Группа способов, основанная на остальдовском созревании и контактной рекристаллизации особомелкозернистых эмульсий, позволяет, по мнению Кофрона и сотр. [29], синтезировать ПМК с минимальной толщиной (до 0,01 мкм) и наиболее высоким соотношением  $K$  (до 300—500). Однако эти способы имеют ряд недостатков — многостадийность и длительность процессов, недостаточная воспроизводимость результатов как по фотографическим, так и гранулометрическим характеристикам [9], невозможность преднамеренного управления распределением галогенидного состава от центра к периферии ПМК, что не обеспечивает необходимой технологичности процесса. С другой стороны, мы полагаем, что процессы контактной рекристаллизации и остальдовского созревания зародышей являются фундаментальными для любого способа синтеза ПМК, а получение их методом перекристаллизации особомелкозернистых фотографических эмульсий в гелях и расплавах может служить удобной моделью этих процессов.

Метод эпитаксиальной кристаллизации и различные способы его применения позволяют синтезировать ПМК повышенной гранулометрической однородности, что является единственным преимуществом этого метода. В то же время ему свойственны существенные недостатки — многостадийность, неизбежность включения в состав ПМК AgCl или AgBr иодида серебра из растворяющихся субстратных МК и предопределенное распределение иодида серебра с повышенной концентрацией на поверхности ПМК, отсутствие технологических возможностей преднамеренного варьирования галогенидного состава по профилю Т-кристаллов. Наиболее существенным ограничением применения классического эпитаксиального метода [24—26] являются большие толщины МК: 0,2—0,4 мкм [27—46]. Модификации эпитаксиального метода позволяют синтезировать тонкие МК, однако эти усовершенствования уже относятся к методу прямой двухструйной кристаллизации.

Метод одноструйной эмульсификации по сравнению с методом контролируемой двухструйной кристаллизации обладает известными недостатками. Кроме того, применительно к синтезу ПМК одноструйный метод дает высокую полидисперсность, повышенную кристаллическую неоднородность (присутствие большой доли разнообразных форм объемных МК), не позволяет управлять распределением галогенидного состава.

Таким образом, наиболее гибким, универсальным, технологичным способом синтеза ПМК различного галогенидного состава в широком интервале дисперсионных характеристик ( $\bar{d}$  — от 0,5 до 50 мкм и более,  $\bar{h}$  — от 0,08 до 0,6 мкм;  $S_T=90\%$ ;  $C_s=30\%$ ) является метод прямой двухструйной кристаллизации, позволяющий относительно простыми

средствами управлять распределением галогенидов серебра и топографией фотохимически активных центров.

Метод прямой двухструйной кристаллизации в его наиболее совершенной форме практически удовлетворяет всем современным требованиям технологии синтеза фотографических эмульсий с ПМК и пригоден для изготовления фотографических материалов любого назначения.

### 4. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

В середине 50-х годов были выдвинуты две гипотезы о механизме формирования таблитчатых МК галогенидов серебра. Эванс и Митчелл на основании экспериментальных данных о распределении поверхностных и глубинных центров проявления в эмульсионных МК предложили механизм формирования таблитчатых МК с участием винтовых дислокаций, образуемых неустойчивыми дендритными зародышами. При таком механизме роста вновь отлагающиеся ионные слои вещества обгибают дислокации и последовательно наслаиваются на предыдущие слои, а не обрываются на боковых гранях, как это происходит при движении ступени роста по растущей грани в случае роста идеального кристалла. В данном случае скорость роста определяется скоростью отложения вещества на уже имеющемся уступе, но не спонтанным образованием двумерного зародыша на идеальной грани кристалла. Эти представления согласуются с наблюдаемыми скоростями кристаллизации.

Берриман и Герц [7], используя данные рентгеноструктурного анализа, выдвинули гипотезу о формировании таблитчатых кристаллов в результате образования полисинтетических двойниковых зародышей, приводящем к ускорению роста боковых граней кристалла.

Гамильтон и Бреди [8], а затем Куныя и Шато [9], основываясь на данных рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований, поддержали модель, предложенную Берриманом и Герцем.

Рассмотрев обе гипотезы, Фарнелл и Джуд [10] и Свиннертон [15] пришли к выводу о возможности существования обоих механизмов.

Клайн, Метц и Мойсар [73], проанализировав стереоскопические электронные микрофотографии большого числа МК разнообразных форм и огранок, пришли к выводу, что таблитчатые МК образуются в результате простого двойничкования правильных исходных кристаллов, свободных от дислокаций. Они предложили механизм образования складчатых дефектов, приводящий к образованию ПМК. Согласно их гипотезе, ионы галогена, участвующие в образовании зародыша на растущей грани МК, могут занимать на октаэдрической поверхности два различных положения. Первое из них отвечает нормально растущей октаэдрической грани, второе ведет к образованию складчатого дефекта, который может распространиться вдоль всей (плоскости) грани. Правильный рост зародыша следующего слоя на дефектном ведет к ориентированному росту двойникового кристалла. Описанный процесс изображен схематически на рис. 13.

Очевидно, что наличие входящих двугранных углов, показанных стрелками на рис. 13, облегчает рост граней, образующих угол по сравнению с гранями, имеющими нормальную, правильную поверхность. Ускоренный рост граней со складчатым дефектом и ведет к образованию плоского кристалла.

Механизм формирования ПМК, предложенный Клайном, Метцем и Мойсаром [73], однако, не объясняет их образования при двухструйной кристаллизации, поскольку вероятность возникновения складчатого дефекта очень мала, менее 0,001%, а также не объясняет влияния на анизотропный рост кристаллов таких важных параметров кристаллизации, как концентрация иодида или наличие и концентрация аммиака.



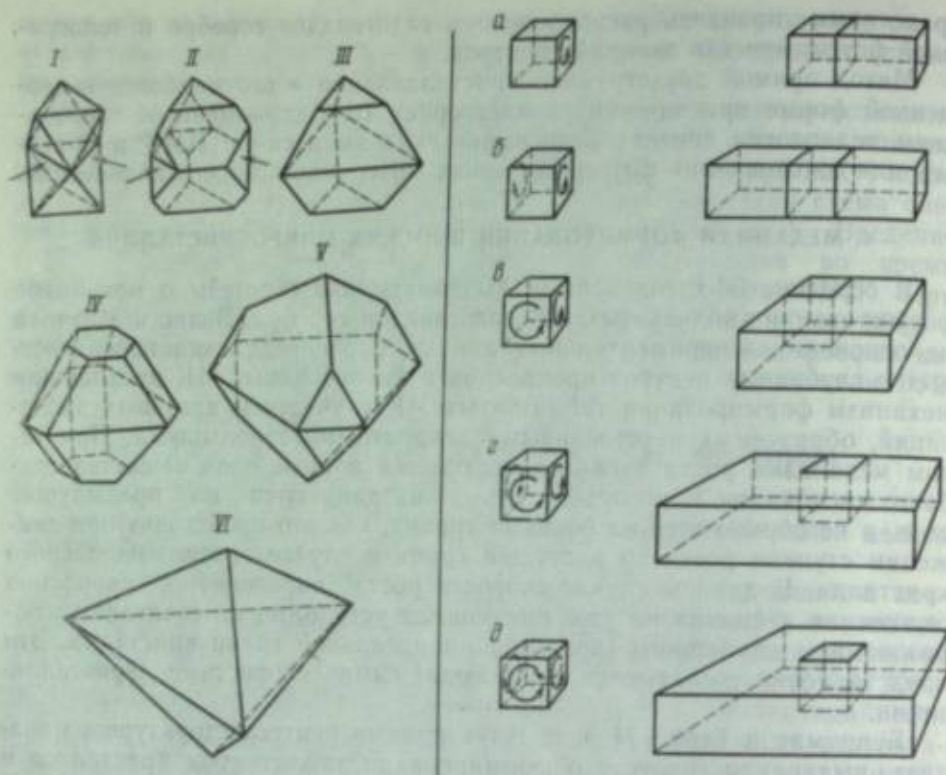


Рис. 13. Схема роста ПМК

I — два поставленных друг на друга октаэдра в положении, соответствующем двойнику. Нижний октаэдр может представлять особый зародыш, верхний — выросшую на нем двойниковую часть; II—VI — последовательные стадии роста

Рис. 14. Упрощенные схемы дислокационного роста ПМК [59]

Миньо и сотр. [59], используя метод автодекорирования, заключающийся в образовании фотолитического серебра при действии актиничного освещения на МК галогенидов серебра, изучали механизм образования ПМК по картинам автодекорирования. Миньо пытался объяснить анизотропный рост ПМК тремя возможными схемами:

- рост МК с участием дислокаций;
- замедление роста определенных граней МК вследствие адсорбции на них примесей;
- влияние гидродинамических условий реакционной среды в реакторе.

Наиболее правдоподобным авторам работы [59] представляется рост с участием дислокаций. Согласно этой схеме, представленной на рис. 14, образование дислокаций на одной (а) или двух (б) противоположных гранях кубического МК ведет к образованию игольчатого кристалла. Возникновение же дислокаций на двух прилегающих гранях (в), равно как и на трех (г) или четырех (д) гранях, влечет за собой формирование ПМК. По схеме Миньо равновероятно образование как плоских, так и объемных микрокристаллов, в то время как экспериментально наблюдается селективный рост ПМК. Это противоречие не находит объяснения.

Кузня и Шато [60] на основании своих экспериментов по синтезу октаэдрических ПМК методом физического созревания предположили, что на первой стадии созревания МК исходной мелкозернистой эмульсии объединяются в двумерный зародыш таблитчатого кристалла. Такие зародыши, состоящие из 3—6 исходных МК, им удалось наблюдать при помощи электронного микроскопа. Дальнейший рост ПМК на по-

следующих стадиях кристаллизации происходит за счет коалесценции мелких зерен исходной эмульсии по периферии плоских зародышей. Эту стадию также наблюдали электронно-микроскопическим методом. Коалесценция по большим октаэдрическим граням при этом отсутствует. Правильная огранка кристаллов формируется путем поверхностной диффузии или контактной рекристаллизации галогенида серебра.

Ратнер и Чибисов [18] обнаружили, что как модельные, так и эмульсионные таблитчатые МК бромиды серебра обнаруживают повышенную реакционную способность по их боковым граням, что, по мнению авторов, указывает на двойниковую природу таких кристаллов. С другой стороны, было показано, что в ряде случаев при травлении такие МК превращаются в дендритные образования, что наряду с обнаруженной субструктурой [17, 18] свидетельствует о дислокационном механизме роста. Высказано предположение о возможности одновременного сосуществования обоих механизмов формирования таблитчатых кристаллов.

Чибисов [58], анализируя данные ряда исследований, свидетельствующие о блочности структуры таблитчатых МК, в частности результаты Мияты, показавшего распад МК на отдельные мелкие части при действии разбавленных растворов аммиака или роданида калия, пришел к выводу, что в описанных ранее экспериментах распад на блоки маскируется растворением самих блоков. Чтобы устранить это явление, было проведено сравнительное исследование действия на МК раствора тиосульфата натрия и газообразного аммиака, а также изучен процесс фотолиза и проявления этих кристаллов. Установлено образование сетки на поверхности МК и последующий их распад на блоки. Если же образование МК протекало через стадию формирования дендритных зародышей, то действие растворителей приводило к образованию дендритных образований, т. е. процесс растворения в обратной последовательности воспроизводил процесс формирования кристаллов [58].

Следует отметить, что Чибисов [58] указывает на то, что более тонкие, имеющие голубоватую окраску МК менее светочувствительны, чем МК, окрашенные в розовый цвет, и объясняет этот факт возможной меньшей дефектностью более тонких кристаллов.

Дангю, тщательно проанализировав результаты работ [59, 60] и проведенных им экспериментов по физическому созреванию особомелкозернистых фотографических эмульсий, содержащих октаэдрические МК бромида серебра, при различных величинах pH и в зависимости от наличия и концентрации аммиака [64], пришел к выводу [61, 63, 64] о коалесцентном механизме формирования ПМК, объясняя анизотропию процесса коалесценции различной эффективностью адсорбции желатинаты на гранях МК, происходящей вследствие неких флуктуаций.

В начале 80-х годов наметилась тенденция к привлечению главным образом двух механизмов для объяснения образования ПМК галогенидов серебра:

- 1) механизма коалесценции в случае синтеза ПМК методом физического созревания особомелкозернистых фотографических эмульсий;
- 2) механизма анизотропного роста по складчатому дефекту (по Кляйну, Метцу и Мойсару) при синтезе ПМК методами одноструйной или двухструйной кристаллизации.

Таким образом, предполагалось существование двух механизмов образования ПМК и в то же время оставались необъясненными перечисленные ниже положения, имеющие принципиальное значение.

1. Для механизма коалесценции: 1) причины анизотропной коалесценции; 2) влияние разнообразных условий кристаллизации на рост кристаллов.

2. Для механизма анизотропного роста по складчатому дефекту: 1) селективный рост ПМК ( $S_T \geq 95\%$ ), несмотря на то что вероятность образования складчатого дефекта 0,001%; 2) способность распадаться на блоки, структура фигур и др.



Еще более неопределенным стало положение с механизмами образования ПМК после публикации работ американских исследователей [27—46], которые обнаружали, что отгранка ПМК по основным граням (111), а по боковым (100) и боковые грани не имеют входящих углов. Последнее является принципиальным следствием анизотропного роста по складчатому дефекту.

Итак, в начале выполнения настоящей работы механизм коалесценции не был обоснован и распространен на все случаи образования ПМК, а механизм анизотропного бокового роста вступал в противоречие с множеством экспериментальных фактов.

Следует заметить, что выбор и обоснование действительного механизма роста ПМК не только представляет академический интерес, но и является важнейшим условием разработки технологии синтеза ПМК в последующей оптимизации стадий химической и спектральной sensibilization с целью получения новых, более совершенных фотографических материалов.

## 2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

### 2.1. Свойства плоских микрокристаллов галогенидов серебра

Кристаллическая решетка плоских микрокристаллов. Результаты рентгеноструктурного анализа ПМК галогенидов серебра<sup>2</sup>, полученные на дифрактометре ДРОС-3, приведенные в табл. 2, позволяют сделать следующие выводы.

1. ПМК галогенидов серебра, так же как и изометрические МК и настоящие кристаллы, обладает кубической симметрией.

2. Постоянные решетки ПМК бромидов и бромидов серебра значительно выше, чем постоянные решетки соответствующих изометрических МК и настоящих образцов. Разница составляет для чистого бромида серебра 0,0025 Å, а для бромидов серебра 0,0025 Å. Столь большая разница в постоянных решетках не может быть объяснена ни счет ошибок эксперимента, которые составляли ±0,0005 Å. Очевидно, в ПМК возникают сильные напряжения, приводящие к наблюдаемым изменениям постоянных решеток. По-видимому, во время агитационно-термической обработки плоскостей ПМК и вызывает деформацию решетки и ее «набухание» в направлении, перпендикулярном большой плоскости ПМК.

3. По интенсивности рефлексов полученных дифрактограмм можно заключить, что большие грани ПМК галогенидов серебра отграничены октаэдрическими плоскостями (111), а боковые грани — плоскостью (100).

Таблица 2  
Измеренные расстояния в постоянных решетках плоских и изометрических МК галогенидов серебра (в Å)

Характеристики образцов	$d_{100}$	$d_{111}$	$d_{200}$	$d_{220}$
Бромид серебра, 2 нед. в растворе				
ПМК	2,367	1,363	1,183	0,786
изометрические МК	—	—	—	0,786
Чистый бромид серебра				
ПМК	2,365	1,360	1,180	0,786
изометрические МК	2,360	1,357	1,178	0,786

<sup>2</sup> Работы проводили совместно с сотрудниками Кабардино-Балкарского государственного университета А. Х. Давыдов.

**Оптические свойства плоских микрокристаллов галогенидов серебра.** Известно, что при наблюдении в оптический микроскоп тонкие пластинчатые кристаллы имеют различную окраску [58]. Окрасивание ПМК связывают с интерференцией света, влияющей на величины показателей преломления и отражения света. Очевидно, наблюдаемые в проходящем свете кристаллы должны иметь окраску, дополняющую той, которая наблюдается при рассматривании ПМК в отраженном свете. Установлено, что окраска ПМК не зависит от их размера и формы и может меняться от красной до фиолетовой.

С целью изучения зависимости окраски ПМК и интенсивности пучка отраженного света от угла падения освещающего пучка света наблюдения проводили в мокрых препаратах, приготовленных разбавлением образцов эмульсии в 100—500 раз дистиллированной водой. В таких препаратах МК участвуют в броуновском движении и угол падения пучка освещающего света на них меняется от 0 до 360°.

Обнаружено, что при углах падения не более 30° отраженный от ПМК свет представляет собой слегка расходящийся пучок, подобный пучку прожектора. При углах падения более 30° «прожекторный эффект» исчезает, а при изменении угла падения от 0 до 30° окраска ПМК, точнее, цвет отраженного пучка не изменяется.

Этот столь неожиданный факт постоянства окраски ПМК вне зависимости от угла падения освещающего пучка света может быть объяснен только исходя из того предположения, что ПМК имеют регулярную блочную структуру. Действительно, расчеты индикатрис отражения тонких монокристаллических, оптически однородных пластинок, выполненные А. Г. Котовым и Е. А. Силаевым<sup>3</sup>, показали, что форма индикатрис отражения меняется при изменении отношения линейного размера пластинки к ее толщине.

Наблюдаемая зависимость отражательной способности ПМК от угла падения освещающего пучка света резко отличается от расчетной индикатрисы отражения для монокристаллической пластинки бромида серебра. В то же время подобную зависимость следует ожидать от монокристаллов с толщиной, не сильно отличающейся от других линейных размеров, т. е. для квазиизометрической частицы. Очевидно, такая же индикатриса отражения должна наблюдаться и для пластинки, состоящей из множества одинаковых монокристаллических блоков такого размера.

Иными словами, неизменность окраски при различных углах падения света на ПМК можно объяснить исходя из их блочной структуры. Если предположить, что ПМК состоит из сферических частиц, то свет может претерпевать полное внутреннее отражение внутри каждой частицы, тогда путь света зависит только от диаметра этих частиц, но не зависит от угла наклона ПМК к направлению падающего света. Это иллюстрирует рис. 15.

**Физико-химические свойства плоских микрокристаллов.** В правильности концепции блочной структуры убеждает нас и целый ряд других фактов, экспериментально полученных в настоящей работе. Среди них, в частности, установлено, что при сильном разбавлении препаратов водой или при увеличении  $rVg$  до 4—6 во время наблюдения в оптический микроскоп обнаруживается «взрывоподобный» распад ПМК на зерна, диаметр которых примерно соответствует толщине распавшегося ПМК.

При исследовании в оптическом микроскопе экспонированных и проявленных сенситограмм установлено, что формы частиц проявленного серебра соответствуют формам ПМК галогенида серебра до проявления.

Однако обнаружено, что частицы проявленного серебра состоят из зерен, компактно заполняющих треугольные, шестиугольные и другие

<sup>3</sup> См. наст. сб., с. 47.



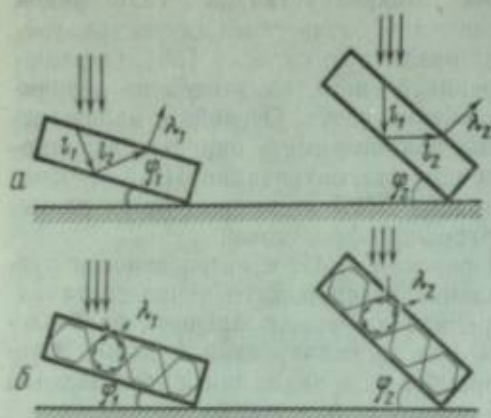


Рис. 15. Отражение света плоскими МК

а — монокристаллами ( $\lambda_1 \neq \lambda_2$ ); б — блочным ПМК ( $\lambda_1 = \lambda_2$ );  $\varphi$  — ход лучей в микроблоке

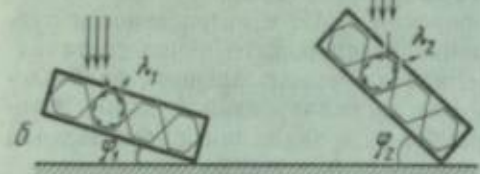


Рис. 16

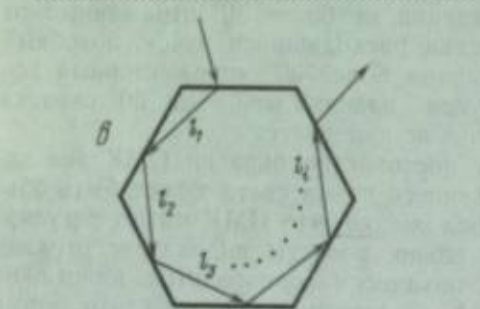


Рис. 17

Рис. 17. Микроскопическая картина травления ПМК тиосульфатом натрия

формы. В некоторых случаях отдельные мелкие частицы проявленного серебра выпадают из перечисленных правильных фигур и располагаются рядом с ними, образуя характерные пустоты. Размер «выпавших» зерен и соответствующих им пустот визуально соответствует толщине ПМК (рис. 16).

Наблюдаемые картины автодекорирования и травления плоских МК также указывают на блочность их структуры.

При травлении ПМК под действием растворителей галогенида серебра в малых концентрациях наблюдается селективное травление больших октаэдрических граней ПМК. Фигуры травления приведены на рис. 17. Эти результаты находятся в полном соответствии с данными, полученными Ратнер [18], Чибисовым [58], Фарнеллом и сотр. [74], но не нашедшими ранее объяснения.

Наблюдаемые фигуры травления (см. рис. 17) имеют форму треугольников примерно одинакового размера, расположенных строго вдоль линий, параллельных граням ПМК. Если принять, что ПМК состоит из блоков, имеющих октаэдрическую огранку, становится понятным, что при соединении таких блоков образуются треугольные в плане пустоты (рис. 18). В процессе кристаллизации эти треугольные «впадины» заполняются массой галогенида серебра, однако структура этого галогенида отличается от более совершенной структуры монокристаллических октаэдрических блоков, так как условия заполнения «впадин» отличаются от условий образования первичных блоков кристаллизацией из раствора. Логичным кажется предположение о том, что при действии растворителей, материал, заполняющий «впадины», растворяется быстрее, обнажая более прочный «октаэдрический остов».

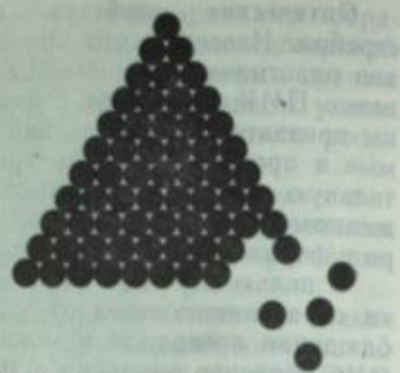


Рис. 16

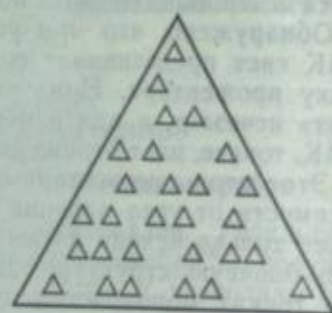


Рис. 17

К аналогичным выводам приводит также рассмотрение картин автодекорирования ПМК и их распад на блоки при изменении  $pAg$ . И наконец, тот факт, что плоские МК можно «собрать» из заранее созданных мелких блоков путем физического созревания особомелкозернистых фотографических эмульсий, дает убедительное доказательство блочности структуры ПМК.

Таким образом, на основании изучения свойств ПМК можно считать доказанным, что большие грани ПМК ограничены октаэдрическими плоскостями, ПМК имеют блочную структуру и состоят из первичных блоков. Габитус блоков в исследованных нами ПМК должен быть, очевидно, октаэдрическим по следующим причинам:

- 1) если бы блоки были кубами, то ямки травления были бы не треугольными, а квадратными [75];
- 2) в условиях избытка ионов галогена ( $pBr$  0,7—1,5), при котором осуществляется синтез ПМК, стабильная огранка кристаллов октаэдрическая;
- 3) прямое микроскопическое наблюдение распада ПМК на блоки подтверждает их октаэдрическую форму.

## 5.2. Сравнительный анализ закономерностей образования плоских микрокристаллов, получаемых различными методами

Для того чтобы рассматривать в дальнейшем механизм формирования ПМК галогенидов серебра, необходимо совместно проанализировать полученные в настоящей работе и ранее [76] основные закономерности образования ПМК путем физического созревания особомелкозернистых фотографических эмульсий в гелях и расплавах [65] и методом контролируемой двухструйной кристаллизации.

Особомелкозернистые «зародышевые» эмульсии, размеры МК которых варьировались от 0,02 до 0,1 мкм, получали методом контролируемой двухструйной кристаллизации. Полученные «зародышевые» эмульсии с концентрацией желатинны 6—11 мас. % подвергали контактной рекристаллизации в гелях либо физическому созреванию в расплаве.

Для этого в первом случае эмульсию охлаждали до температуры гелеобразования  $-19 \pm 1,0^\circ C$  и полученный гель выдерживали при этой температуре в течение 8—9 сут. Во втором случае физическое созревание проводили при температуре  $60^\circ C$  и перемешивании.

В обоих случаях было исследовано влияние параметров, определяющих растворимость «зародышевых» МК: галогенидного состава, температуры и избыточной концентрации ионов брома при кристаллизации, частичной концентрации «зародышевых» МК, наличия и концентрации растворителей галогенида серебра, а также продолжительности рекристаллизации на эффективность образования ПМК.

Варьирование галогенидного состава от 0 до 10 мол. % осуществлялось введением в раствор бромида калия необходимых количеств иодида калия. На рис. 19 представлены зависимости дисперсионных характеристик ПМК, полученных различными методами, от содержания в них иодида серебра.

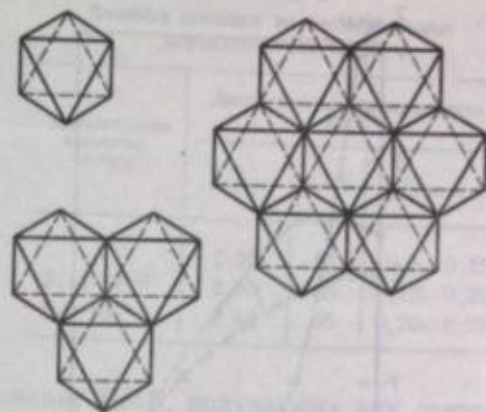


Рис. 18. Схема образования ПМК из октаэдрических блоков



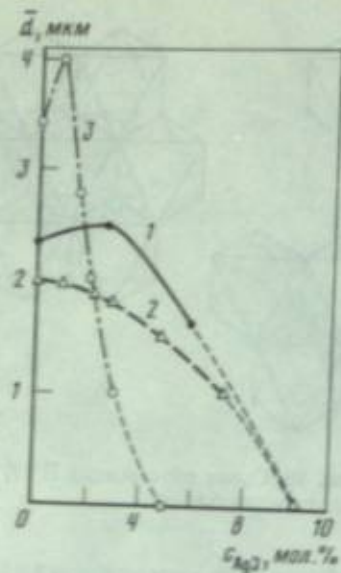


Рис. 19. Зависимость среднего размера ПМК, полученных методами рекристаллизации особомелкозернистой фотографической эмульсии в геле (1), расплаве (2) и методом двухструйной кристаллизации (3) от галогенидного состава

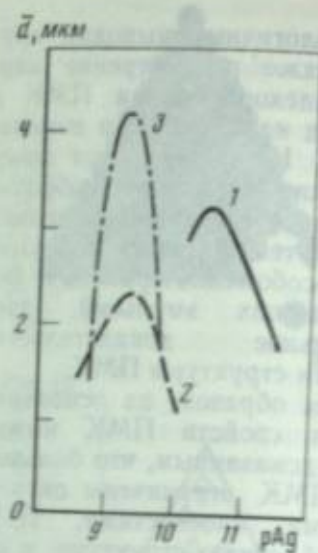


Рис. 20. Зависимость среднего размера ПМК, полученных методами рекристаллизации особомелкозернистой фотографической эмульсии в геле (1), расплаве (2) и методом двухструйной кристаллизации (3) от величины  $pAg$  среды

Очевидно, что наличие небольшой примеси иодида (0,5–1,0 мол.%) ведет к некоторому повышению эффективности образования ПМК и увеличению их среднего размера, однако дальнейший рост концентрации иодида ведет к весьма резкому уменьшению среднего размера ПМК, при концентрации 5–6 мол. % кристаллографическая однородность не превышает 50%, а при концентрациях выше 5 мол. % в случае двухструйной кристаллизации и 10 мол. % в случае рекристаллизации в гелях ПМК не образуются.

Установлено, что величина избыточной концентрации ионов брома при кристаллизации оказывает существенное влияние на эффективность образования, дисперсионные и кристаллографические характеристики синтезируемых ПМК галогенидов серебра. Экстремальные зависимости, представленные на рис. 20, показывают, что наиболее крупные и монокристаллические ПМК могут быть получены методами физического созревания в расплаве и двухструйной кристаллизацией при значениях  $pAg$  9,6–9,8 ( $pBr$  0,9–1,1), а в случае контактной рекристаллизации в геле при  $pBr$  1,3 ( $pAg$  10,8). При увеличении концентрации ионов брома эффективность образования ПМК падает, и при  $pBr$  более 1,5–1,6 образуются лишь изометрические МК.

Монотонные зависимости дисперсионных и кристаллографических характеристик ПМК от частичной концентрации «зародышей» показывают, что наиболее эффективно образование ПМК протекает независимо от способа получения при содержании  $(2\div 3) \cdot 10^{14}$  частиц в  $1 \text{ см}^3$  эмульсии. Снижение концентрации частиц до  $(1\div 3) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  практически полностью предотвращает образование ПМК в геле, в то время как эффективность образования ПМК в расплаве от частичной концентрации не столь критична.

Присутствие аммиака при рекристаллизации в геле или расплаве особомелкозернистой фотографической эмульсии в количестве  $(3,44\div 6,0) \cdot 10^{-2}$  моль/моль  $Ag$  ведет к уменьшению и кристаллографической однородности, а также к одновременному увеличению толщины ПМК (табл. 3). Аналогичная зависимость получена нами и для метода контролируемой двухструйной кристаллизации [76]. Различия в абсолют-

ных величинах концентраций аммиака, по-видимому, может быть отнесено за счет существенного различия в растворимостях  $AgNaI$  в зависимости от способа синтеза (в дальнейшем будет более подробно объяснено это различие).

На основании рассмотренных выше основных закономерностей образования ПМК галогенидов серебра можно определить оптимальные условия их формирования.

1. Наиболее эффективно образование ПМК, получаемых как созреванием особомелкозернистых фотографических эмульсий, так и методом контролируемой двухструйной кристаллизации, протекает в условиях минимальной растворимости в интервале величин  $pBr$  0,9–1,3 в отсутствие или при минимальных концентрациях растворителей галогенида серебра.

2. Введение в ПМК примеси иодида серебра приводит к уменьшению среднего размера ПМК и увеличению числа образующихся изометрических МК, а при концентрациях иодида свыше 3–5 мол. % при двухструйной кристаллизации и 10 мол. % при рекристаллизационных способах получения ПМК не образуются.

3. При получении ПМК из особомелкозернистой фотографической эмульсии в геле процесс их формирования наиболее эффективно протекает при частичных концентрациях «зародышевых» МК выше  $1,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Снижение частичной концентрации ведет к уменьшению эффективности образования ПМК, а при частичных концентрациях ниже  $3,0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  ПМК вовсе не образуются. При получении ПМК в расплавах изменение концентрации «зародышевых» МК оказывает аналогичное, но гораздо менее выраженное влияние.

4. Эффективность образования ПМК практически не зависит от содержания желатины в интервале концентраций 2–11 мас. % для различных способов синтеза.

5. Присутствие стабилизаторов физического созревания при синтезе ПМК из особомелкозернистых фотографических эмульсий в гелях и расплавах препятствует формированию ПМК.

Таким образом, проанализировав условия наиболее эффективного образования ПМК, физические и химические свойства ПМК, синтезированных различными способами, можно сделать следующие выводы.

1. Формы, огранка и кристаллическая решетка ПМК галогенидов серебра, полученных различными методами, одинаковы и не зависят от способа синтеза.

2. Способ получения ПМК галогенидов серебра не оказывает влияния на их физические и химические свойства.

3. Независимо от способа получения ПМК характер влияния исследованных параметров кристаллизации, а именно величины  $pBr$ , галогенидного состава, наличия и концентрации растворителей галогенида серебра, одинаков.

Итак, независимо от метода синтеза ПМК галогенидов серебра имеют одинаковое строение и состоят из октаэдрических микроблоков, обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами.

Сходство свойств и аналогичный ход зависимости эффективности образования ПМК и их дисперсионных характеристик от основных параметров кристаллизации для различных способов синтеза дают основание полагать, что механизм формирования ПМК одинаков и не зависит от способа их получения.

Таблица 3  
Влияние аммиака на дисперсионные характеристики ПМК

Концентрация вещества, моль/л	Дисперсионные характеристики ПМК		
	$\bar{d}$ , мкм	$C_{gr}$ , %	$\bar{b}$ , мкм
—	2,50	87	0,1–0,15
$3,44 \cdot 10^{-2}$	2,53	63	0,15–0,20
$6,0 \cdot 10^{-2}$	2,48	55	0,20–0,35



Анализ приведенных выше известных из литературы и наших экспериментальных результатов позволяет предложить механизм образования ПМК галогенидов серебра, общий для всех методов синтеза ПМК.

Образование плоских микрокристаллов в гелях и расплавах особомелкозернистых фотографических эмульсий. Образование ПМК в гелях особомелкозернистых фотографических эмульсий может протекать только по одному из двух альтернативных путей: либо по механизму оствальдовского созревания, либо по механизму контактной рекристаллизации. Последний заключается в коалесценции «зародышевых» МК и последующей поверхностной рекристаллизации сплывшихся МК с образованием одного плоского МК.

По нашему мнению, механизм оствальдовского созревания при образовании ПМК маловероятен по следующим соображениям.

1. Если предположить, что ведущим является процесс сжатия по Оствальду, то все факторы, способствующие эффективности этого процесса, должны увеличиваться и эффективность образования ПМК. Однако повышение концентрации аммиака, концентрации избыточных ионов галогенида и прочие факторы, способствующие перекристаллизации, уменьшают (а не увеличивают) эффективность образования ПМК.

2. В случае образования ПМК в гелях и расплавах особомелкозернистых эмульсий толщина ПМК практически точно соответствует среднему диаметру исходных МК, что подтверждено многочисленными экспериментальными [4, 33, 48, 59-61, 63, 65]. Этот факт невозможно объяснить в рамках механизма оствальдовского созревания.

3. В течение всего процесса получения ПМК размер «зародышевых» МК остается неизменным, тогда как при оствальдовском созревании мелкие кристаллы должны уменьшаться в размерах по мере роста больших.

4. Скорость оствальдовского созревания не может упасть до нуля при изменении частотной концентрации зародышевых МК от  $8 \cdot 10^4$  до  $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ , а в то время как в действительности при таком изменении частоты формирования ПМК полностью прекращается.

5. В предположении механизма оствальдовского созревания не находят объяснения тот факт, что ПМК весьма эффективно образуются в гелях при  $19^\circ\text{C}$ , но вовсе не образуются при  $10^\circ\text{C}$  (даже при выставлении геля в течение 30 сут и более), а эффективность и скорость образования ПМК для всех способов синтеза не зависят от концентрации желатин в интервале 2-11 мас. %.

Напротив, все известные экспериментальные данные подтверждают предположение о том, что ПМК формируются путем контактной рекристаллизации.

Можно полагать, что при выставлении геля особомелкозернистой фотографической эмульсии в течение 36-48 ч образуются плоские ассоциаты, состоящие из 3-7 «зародышевых» МК (см. рис. 18). Одновременно с прилипанием к полученному плоскому зародышу происходит процесс поверхностной контактной рекристаллизации, который приводит к преобразованию ассоциата в плоский зародышевый МК, состоящий из октаэдрических микроблоков. На этой стадии формируется огранка ПМК. Последующие «зародышевые» МК избирательно прилипают по периферии растущего плоского МК. Этим объясняется то, что толщина ПМК практически соответствует размеру МК «зародышевой» эмульсии.

Логичным кажется предположение о том, что и в расплавах особомелкозернистых фотографических эмульсий процесс формирования ПМК протекает подобным образом. Это предположение согласуется также и с выводами Дагю [61], Шато и Куэя [60]. Значительно большая скорость образования ПМК в расплавах, как и более моно-

тонные зависимости эффективности образования ПМК от ряда условий кристаллизации, в том числе и от частичной концентрации, объясняется тем, что в гелях подвижность частиц значительно меньше, чем в расплавах, а следовательно, значительно снижена по сравнению с расплавом вероятность встречи и последующей коалесценции «зародышевых» МК. В расплавах же благодаря меньшей вязкости раствора вероятность встречи частиц значительно выше и в меньшей степени зависит от величины частичной концентрации «зародышевых» МК. Поэтому в расплавах критическая величина концентрации «зародышевых» МК на несколько порядков ниже, чем в гелях.

Привлечение механизма коалесценции с последующей контактной рекристаллизацией позволяет вполне логично объяснить и температурную зависимость формирования ПМК в гелях, вызванную, по всей видимости, практически полным «замораживанием» подвижности МК при снижении температуры геля до  $5^\circ\text{C}$ .

Увеличение же концентрации желатин оказывает не столь сильное влияние на подвижность «зародышевых» МК, а значит, и на эффективность образования ПМК.

Введение растворителя галогенида серебра, в частности аммиака, оказывает на процесс формирования ПМК двойное действие. С одной стороны, введение аммиака в «зародышевую» эмульсию вызывает растворение некоторой части «зародышевых» МК. Это приводит к тому, что процесс коалесценции и последующей контактной рекристаллизации сопровождается оствальдовским созреванием. Аммиак, растворяя «зародышевые» МК, вызывает неселективный рост ПМК не только по периферии, но и в толщину. С другой стороны, очень низкие концентрации аммиака, еще не вызывающие сколь-нибудь заметного растворения «зародышевых» МК, облегчают процесс поверхностной контактной рекристаллизации. Более ярко выраженное влияние аммиака на процесс образования ПМК в расплавах по сравнению с гелями может быть объяснено более эффективными процессами массопереноса в расплаве, а следовательно, и более эффективным протеканием в таких условиях процесса оствальдовского созревания. Именно этим можно объяснить значительно более резкое, чем в геле, уменьшение кристаллографической однородности, снижение среднего размера ПМК и образование множества изометрических МК при введении аммиака.

Поверхностная контактная рекристаллизация протекает со значительно более высокой скоростью, чем агрегация и коалесценция [65]. Очевидно, что на скорость этого процесса наиболее существенное влияние оказывают параметры, определяющие растворимость МК. Среди этих параметров — галогенидный состав МК, наличие и концентрация растворителей галогенидов серебра и величина  $pVg$  среды.

Влияние примеси иодида на эффективность образования ПМК, по-видимому, можно объяснить снижением эффективности поверхностной контактной рекристаллизации из-за уменьшения растворимости галогенида серебра при введении в состав МК иодида серебра, а также снижением среднего размера «зародышевых» МК до критической величины, при которой уже исчезает огранка и, как будет показано ниже, уменьшается движущая сила анизотропной коалесценции.

Таким образом, можно считать доказанным, что образование ПМК галогенидов серебра из особомелкозернистых фотографических эмульсий как в гелях, так и в расплавах происходит по механизму коалесценции, сопровождаемому оствальдовским созреванием.

Синтез плоских микрокристаллов методом контролируемой двухструйной кристаллизации. Сходство закономерностей синтеза ПМК методом контролируемой двухструйной кристаллизации и другими методами, идентичность физических и химических свойств ПМК, получаемых различными методами, позволяют предположить, что образование ПМК при двухструйной кристаллизации также может протекать по механизму контактной рекристаллизации.



Выше мы пришли к выводу, что в случае гелей и расплавов происходит коалесценция предварительно созданных октаэдрических «зародышевых» МК. При двухструйной кристаллизации октаэдрические МК образуются непосредственно в процессе синтеза, а затем коалесцируют, после чего происходит поверхностная рекристаллизация, так же как и в случаях гелей и расплавов.

Теперь становится понятным, почему изменение параметров контролируемой двухструйной кристаллизации, приводящее к уменьшению размеров стабильных зародышей (температуры, концентрации и скорости подачи растворов реагентов, концентрации иодида серебра), вызывает снижение эффективности образования ПМК. Это происходит вследствие того, что МК, диаметр которых меньше некоторого критического размера, еще не имеют огранки, а представляют собой сферические частицы. Мелкие сферические частицы в отличие от октаэдрических коагулируя, образуют не плоские, а трехмерные зародыши, которые затем вырастают в изометрические МК.

Введение в реакционную среду комплексообразующих растворителей галогенидов серебра, повышающих эффективность оствальдовского созревания, приводит к увеличению эффективности изотропной кристаллизации, а следовательно, к образованию в конечном итоге толстых плоских и даже изометрических МК. При достаточно высоких концентрациях растворителя ПМК вовсе не образуются.

В свете рассматриваемого механизма находит объяснение и значительное влияние массовой скорости введения реагентов на характеристики получаемых кристаллов. Действительно, для образования и роста ПМК в продолжение всего процесса двухструйной кристаллизации необходимо непрерывное образование одинаковых октаэдрических зародышей. Это согласуется с моделью двухструйной кристаллизации, предложенной Берри [77], с той разницей, что рост МК происходит не по механизму оствальдовского созревания за счет массы растворяющихся мелких зародышей, а путем их прилипания по периферии плоских зародышевых кристаллов. Для того чтобы в течение всего процесса кристаллизации образовывались новые зародыши, необходимо поддерживать в реакторе постоянное перенасыщение. Но, поскольку объем реакционной смеси постоянно увеличивается в ходе синтеза, необходимо пропорционально увеличивать и массовую скорость введения растворов реагентов. Обычно это осуществляют путем увеличения в процессе синтеза объемной скорости введения растворов, не изменяя их концентрации. Особенно важно выбрать оптимальные скорости введения реагентов в начальный период синтеза, чтобы создать в реакционной смеси достаточно высокую для эффективной коалесценции частичную концентрацию «зародышевых» МК.

Как было показано выше, процесс образования ПМК в расплавах, хотя и в меньшей мере, чем в гелях, зависит от частичной концентрации «зародышевых» МК. Процесс коалесценции в расплавах протекает эффективно при частичных концентрациях выше  $10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Очевидно, что и в процессе двухструйной кристаллизации эффективное образование плоских зародышей и их рост будут происходить при концентрациях октаэдрических МК того же порядка. Это согласуется с данными работ Взя [78], согласно которым при двухструйной кристаллизации концентрация зародышей колеблется от  $10^{12}$  до  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>.

Следует отметить, что модель процесса двухструйной кристаллизации, полученная Лейбнером, Джаганнатаном и Взем [79] в результате уточнения модели Харитоновой [80], а также впоследствии предложенная Джаганнатаном и Взем модель, учитывающая взаимодействие между МК в системах с высокими частичными концентрациями [81, 82], могут быть применены и для описания процесса синтеза ПМК методом контролируемой двухструйной кристаллизации. Использование этих моделей не противоречит предлагаемому коалесцентному механизму образования ПМК, а результаты расчета по предложенным

уравнениям дают удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами.

**Движущая сила анизотропной коалесценции.** Мы пришли к выводу, что при всех способах получения ПМК в водно-желатиновых растворах реализуется один и тот же механизм формирования ПМК, заключающийся в агрегации первичных зародышей, их коалесценции и последующей поверхностной контактной рекристаллизации. Перечисленные процессы могут в большей или меньшей степени сопровождаться оствальдовским созреванием.

Однако до сих пор остается открытым вопрос — почему первичные зародыши формируют не изотропный (трехмерный), а плоский зародыш и что служит причиной анизотропной коалесценции. Вероятность случайного образования плоских зародышей, состоящих из сотен блоков, крайне низка. Это позволяет предположить, что первичные МК еще до коалесценции обладают неким свойством, заставляющим их «выстраиваться» в плоский ассоциат.

Рассмотрение известных свойств кристаллов позволяет заключить, что единственной причиной анизотропного взаимодействия МК может быть наличие у них электрических дипольных моментов.

Хорошо известно [83], что центросимметричные кристаллы, к которым относятся как кубы, так и октаэдры, не имеют статического дипольного момента. Однако это положение верно для стабильной частицы, находящейся в закрытой системе в равновесном состоянии. Если же кристалл растворяется или растет, то статистически вероятно, что по каким-либо причинам скорости растворения или образования ионных слоев на разных гранях одного кристалла могут несколько отличаться друг от друга. Возникающая в результате этого асимметрия и может обуславливать возникновение «динамического» дипольного момента у МК, растущих или растворяющихся в неравновесных условиях.

Причинами возникновения дипольных моментов могут быть резкие изменения условий, в которых находится МК. Например, при двухструйной кристаллизации — это выброс МК из зоны с огромным избытком ионов серебра в месте введения в реактор раствора нитрата серебра ( $pAg \approx 0$ ) в раствор, в котором поддерживается весьма высокая концентрация ионов брома ( $pBr \approx 0,7$ ). Дипольный момент может возникать в результате контактного взаимодействия зародышевых МК в результате протекания следующих процессов.

При сближении двух частиц галогенида серебра, имеющих за счет некоторой разницы в размерах, флуктуаций галогенидного состава и т. п. различную растворимость, происходит перекрывание их двориц кристаллизации. За счет различия в растворимостях одна из частиц начинает растворяться, а другая расти, используя для роста материал, полученный при растворении первой. Перенос ионов при малых различиях в растворимостях может носить лишь локальный характер и приводить к растворению ограниченных участков поверхностей МК. Такое локальное растворение вызывает нарушение симметрии МК и влечет за собой появление дипольного момента.

Следует отметить, что привлекаемые нами представления о дипольных моментах, возникающих у МК в неравновесных условиях, являются гипотетическими. В литературе отсутствуют сведения о возможности возникновения дипольных моментов в изотропных МК, даже находящихся в неравновесных условиях. В настоящее время не разработаны также методы измерения электрических дипольных моментов МК.

Однако гипотеза о существовании дипольных моментов, предлагаемая нами, позволяет интерпретировать известные ранее и полученные нами экспериментальные факты. С другой стороны, предлагаемая гипотеза открывает пути направленного изучения механизмов кристаллизации.



интерпретация экспериментальных зависимостей. Нами показано, что эффективность образования ПМК имеет экстремальную зависимость от избытка ионов  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  (см. рис. 19 и 20). При больших избытках ионов ( $pBr \geq 0,7$ ,  $pH \leq 3,0$  и  $pH \geq 10$ ) кристаллы приобретают большой избыточный заряд, сила кулоновского отталкивания превышает силы диполь-дипольного взаимодействия и препятствует коалесценции МК. При уменьшении избытка ионов галогена ( $pBr$  0,9—1,2) или  $4 < pH < 8$  сила кулоновского отталкивания уменьшается и возрастает эффективность коалесценции. Однако дальнейшее уменьшение концентрации свободных ионов галогена ( $pBr > 1,5$ ) приводит к резкому падению эффективности образования ПМК, что можно объяснить уменьшением эффективности процесса поверхностной контактной рекристаллизации, так как при  $pBr > 1,5$  резко уменьшается растворимость галогенида серебра.

Однако при проведении процесса кристаллизации с величиной  $pBr$ , возрастающей от 1,0 до 1,5, эффективность образования ПМК не падает, а даже повышается. Этот факт можно объяснить тем, что после образования достаточно больших плоских ассоциатов поверхностная перекристаллизация между присоединенными частицами ассоциатов возрастает.

Поэтому концентрацию ионов галогена в процессе кристаллизации можно снижать, чтобы уменьшить роль оствальдовского созревания и предотвратить рост ПМК в толщину. Все факторы, влияющие на растворимость галогенидов серебра, могут оказывать аналогичное действие.

Как показано выше, наиболее эффективно образуют плоские МК октаэдрические «зародыши». В этой связи становится понятным, почему экспериментаторам до настоящего времени не удалось (без специальных ухищрений) получить ПМК хлорида серебра. Действительно, хлорид серебра в известных интервалах обычных условий синтеза образует кубические МК, которые не коалесцируют с образованием ПМК. Понятными также становятся экспериментальные результаты Маскаски [42], которому удалось синтезировать ПМК хлорида серебра в присутствии модификаторов роста. Он применил ПАВ, которые изменяют огранку хлорида серебра от кубической до октаэдрической. Отсюда следует также метод и пути подбора модификаторов роста ПМК.

С позиций предложенного механизма образования ПМК находит объяснение и синтез ПМК методом эпитаксиальной кристаллизации. В этом случае формирование первичного плоского зародыша происходит на гранях субстратных МК нитида серебра по законам эпитаксиального роста.

Дальнейший рост ПМК, особенно после растворения субстратных МК, может происходить с образованием как тонких, так и изометрических кристаллов в зависимости от условий кристаллизации. Чем больше размер субстратных МК, тем больше требуется растворителя для их растворения и тем толще получается ПМК.

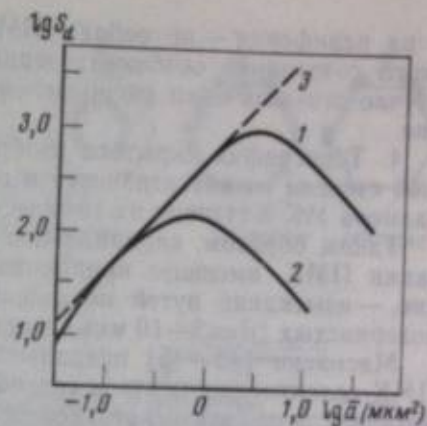
Материал субстратных МК при растворении включается в кристаллическую решетку ПМК. Регулируя размер субстратных МК, их частичную концентрацию и концентрацию растворителя, можно в определенной степени управлять распределением серебра в ПМК.

## 6. ХИМИЧЕСКАЯ И СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

### 6.1. Общие положения

Химическая сенсibilизация относительно мелкозернистых фотографических эмульсий, содержащих ПМК со средним эквивалентным диаметром не более 1 мкм, не отличается значительными особенностями по сравнению с сенсibilизацией изометрических кристаллов равной мас-

Рис. 21. Зависимость светочувствительности от средней площади проекции МК при нормированном уровне вуали  
1 — изометрические МК; 2 — ПМК; 3 — теоретическая зависимость



сы. В этом случае для ПМК практически выполняется линейная зависимость светочувствительности от площади проекции МК [1—5].

Однако для больших размеров ПМК светочувствительность существенно уменьшается с увеличением размера (рис. 21) [57]. Экстремум зависимости  $S_2 = f(\bar{a})$  наблюдается при среднем объеме МК 0,25—0,33 мкм<sup>3</sup>, тогда как для объемных МК, например сферической формы, линейное соотношение  $S_2 = k\bar{a}$  выполняется вплоть до объемов МК 1,0—2,5 мкм<sup>3</sup> [57].

Как показал Фарнелл [74], существует несколько наиболее вероятных причин уменьшения квантовой светочувствительности с увеличением размера ПМК при  $\bar{a} > 1$  мкм<sup>2</sup>:

1) возможно, большие ПМК не могут проявляться от единственного центра скрытого изображения. Несколько центров скрытого изображения приводят к уменьшению зерна изображения;

2) низкая эффективность образования фотолитического серебра вследствие возникновения большого числа центров рекомбинации носителей заряда на больших поверхностях и малого числа центров светочувствительности;

3) конкуренция поверхностных и объемных центров захвата фотоэлектронов может возрастать с увеличением размеров МК;

4) недостаточно эффективное концентрирование фотолитического серебра в катализирующие проявление поверхностные центры скрытого изображения.

Экспериментальные исследования Фарнелла и Чантера [57, 74] привели их к выводу о том, что наиболее существенной и определяющей причиной уменьшения квантовой светочувствительности является неэффективное концентрирование фотолитического серебра.

На основании косвенных данных Повелла Фарнелл [57] предполагает, что предельный «радиус действия» электроноакцепторного центра светочувствительности составляет 0,4 мкм. Если фотоэлектрон возникает на расстоянии от центра захвата больше, чем 0,4 мкм, то фотоэлектрон не транслируется к центру светочувствительности.

Таким образом, максимальный размер ПМК, в пределах которого акцептирование электронов может осуществляться единственным центром, должен составлять ~1 мкм.

Топография центров вуали и центров скрытого изображения на ПМК широко изучалась [10, 15, 57, 74] методами микроскопирования при различных условиях сенсibilизации, экспонирования и поверхностного и глубинного проявления. На основании этих работ были сделаны некоторые общие выводы.

1. Центры вуали расположены на ребрах по периферии ПМК [10, 15, 74].

2. Сернистая сенсibilизация для коротких или интенсивных экспозиций приводит к образованию предпочтительно скрытого изображения в центральной части ПМК [15, 74].

3. Топография центров скрытого изображения различна для ПМК, синтезированных различными методами [15]. Так, скрытое изображение образуется преимущественно в центре химически сенсibilизированных ПМК, полученных способом одноструйной эмульсификации [1—6].



и на периферии — по ребрам ПМК, полученных способом оствальдовского созревания особомелкозернистых эмульсий [60]. В последнем случае стохастически распределено и внутреннее скрытое изображение.

4. Топография скрытого изображения зависит в значительно большей степени от интенсивности и продолжительности экспозиции, чем от размера МК и степени их химического созревания.

Таким образом, кардинальное направление в химической сенсibilизации ПМК, имеющее принципиальное научное и практическое значение, — изыскание путей повышения квантовой чувствительности крупнозернистых ( $\bar{d}=2\div 10$  мкм) эмульсий.

Маскаски [43—45] предложил оригинальные способы создания на ПМК селективных центров сенсibilизации, способствующих концентрированию фотолитического серебра на преднамеренно созданных электроакцепторных центрах с заданной топографией их распределения на поверхности. Эти способы можно разделить на три группы.

1. Образование селективных центров сенсibilизации эпитаксией слаборастворимых солей серебра на поверхностях ПМК.

2. Адсорбция сенсibilизирующих красителей с последующей селективной химической сенсibilизацией.

3. Контролируемое введение поливалентных ионов с преднамеренным их распределением от центра к периферии ПМК.

В основе всех способов селективного распределения фотохимически активных центров лежит предположение, что рост ПМК от момента образования стабильного плоского зародыша ( $\bar{d}_{\text{зар}}=0,2\div 0,5$  мкм) и до стадии окончательного формирования поверхности Т-кристалла происходит наращиванием массы галогенида серебра по периферии плоского кристалла, при этом практически не происходит роста его толщины. Экспериментально установлено, что чем меньше величина  $\bar{h}$  и чем ближе условия кристаллизации к оптимальным [27—46], тем точнее выполняется это допущение.

### 6.2. Эпитаксия солей серебра на плоских микрокристаллах

Принцип эпитаксиальной кристаллизации основан на способности хлорида и бромида серебра к эпитаксии с иодидом серебра. Маскаски предлагает [43] выращивать ПМК, например, бромида серебра и на определенной стадии его роста создавать концентрическую зону повышенного содержания иодида серебра. Эта зона впоследствии является участком повышенной эпитаксиальной активности, на котором раньше всего будут образовываться эпитаксиальные слои, например, хлорида серебра.

Предложено несколько схем распределения эпитаксов на поверхности ПМК, представленных на рис. 22.

В качестве эпитаксиальных предполагается применять соли серебра, более растворимые по сравнению с галогенидом серебра субстратного ПМК. Так, для плоского AgBr-МК можно применять соли AgCl и AgCNS. После эпитаксиальной кристаллизации проводится собственно химическая сенсibilизация. Топохимические реакции с сернистыми и восстановительными сенсibilизаторами в этом случае протекают быстрее на более растворимых эпитаксах, что и определяет топографию центров сенсibilизации. Маскаски полагает, что электроакцепторные центры химической сенсibilизации лучше всего размещать вблизи центра ПМК (см. рис. 22, I и II), так как в этом случае уменьшается средняя длина пробега фотоэлектронов. Дырочно-акцепторные центры предпочтительно размещать по периферии МК (см. рис. 22, III и IV). Показано также, что более растворимые эпитаксы защищают ПМК от растворения.

Схема синтеза (рис. 23) соответствует схеме эпитаксии, показанной на рис. 22, III.

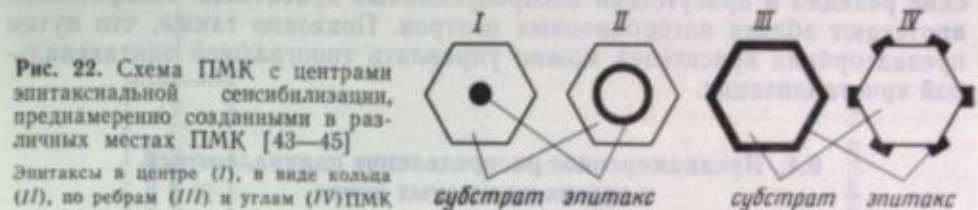


Рис. 22. Схема ПМК с центрами эпитаксиальной сенсibilизации, преднамеренно созданными в различных местах ПМК [43—45]. Эпитаксы в центре (I), в виде кольца (II), по ребрам (III) и углам (IV) ПМК

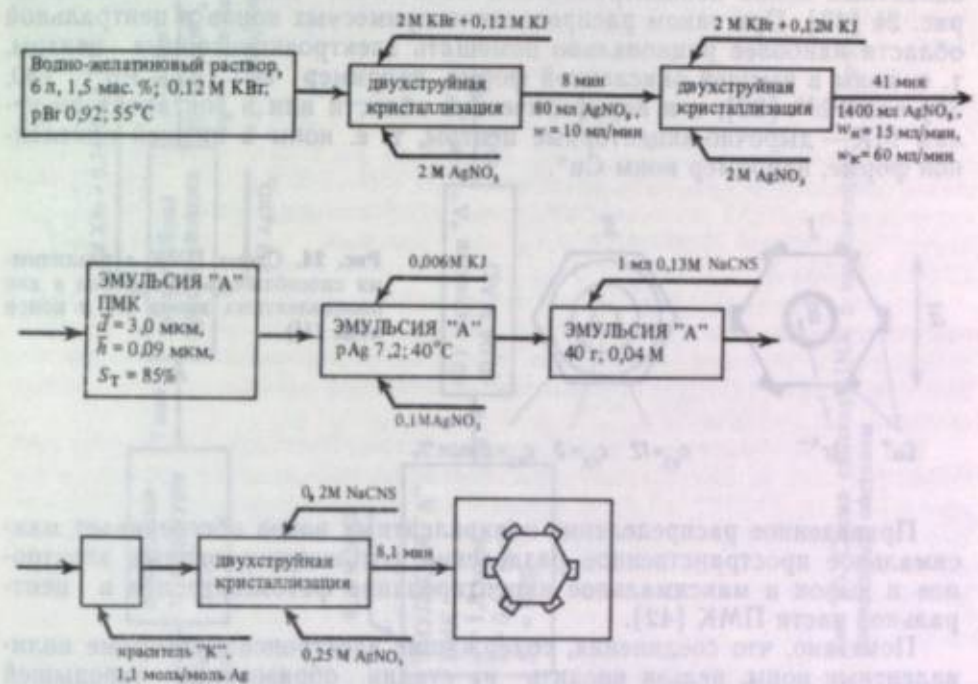


Рис. 23. Схема синтеза ПМК с эпитаксиальными центрами сенсibilизации, расположенными по углам ПМК

Краситель «К» — соль 3,3'-(ди-γ-сульфопропил)-5-хлор-5'-фенил-9-этилфоскарбонилнитритана

Эпитаксия увеличивает светочувствительность в 1,5—1,8 раза при нормированном уровне оптической плотности вуали.

Установлено [43], что эпитаксия уменьшает десенсibilизацию красителями, так как красители не адсорбируются на эпитаксах, где помещаются и центры светочувствительности, а адсорбируются на субстратных ПМК. Кроме того, установлено, что эпитаксия существенно улучшает стабильность фотографических характеристик эмульсионных слоев.

### 6.3. Адсорбция сенсibilизирующих красителей с последующей химической сенсibilизацией

Характерной особенностью ПМК является значительное повышение светочувствительности, если химической сенсibilизации предшествует адсорбция красителей — спектральных сенсibilизаторов. Количество красителя может варьироваться (от 20 до 100%) начиная с оптимальной концентрации, обеспечивающей максимальный эффект спектральной сенсibilизации. Краситель можно вводить как непосредственно перед химической сенсibilизацией, так и на стадии кристаллизации [29, 32, 37]. В последнем случае предпочтительно вводить краситель, когда кристаллизовалось более 80% массы галогенида серебра.

Маскаски предполагает [42], что адсорбированный краситель выступает в роли «director of selected sensitization sites» и что топохимиче-



ские реакции в присутствии адсорбированных красителей избирательно протекают вблизи адсорбционных центров. Показано также, что путем преадсорбции красителей можно управлять топографией эпитаксиальной кристаллизации.

#### 6.4. Преднамеренное распределение поливалентных и других примесных ионов

В ПМК возможно преднамеренное распределение примесных поливалентных ионов концентрическими областями, как это показано на рис. 24 [43]. При таком распределении примесных ионов в центральной области наиболее рационально помещать электроакцепторные центры, т. е. ионы в высшей окисленной форме, например  $\text{Ir}^{4+}$  [42],  $\text{Rh}^{3+}$  [30, 36] или  $\text{Pb}^{2+}$  [32], а в периферической области или в эпитаксах по углам МК — дырочно-акцепторные центры, т. е. ионы в низшей окисленной форме, например ионы  $\text{Cu}^+$ .

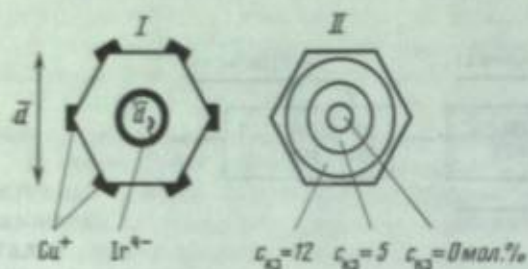


Рис. 24. Схема ПМК с различными способами распределения в них поливалентных ионов (I) и ионов воды (II)

Приведенное распределение поливалентных ионов обеспечивает максимальное пространственное разделение фотоиндуцированных электронов и дырок и максимальное акцептирование фотоэлектронов в центральной части ПМК [42].

Показано, что соединения, содержащие электроакцепторные поливалентные ионы, нельзя вводить на стадии образования зародышей ПМК, так как они нарушают анизотропный рост и увеличивают толщину МК. Предпочтительно примерное выполнение соотношения  $\bar{d}_s = 0,1 \bar{d}$  (см. рис. 24, I) [36].

В работах [36, 42, 43] предлагается структура ПМК бромида серебра с увеличивающейся концентрацией иодида серебра от центра к периферии (рис. 24, II), схема синтеза таких ПМК приведена на рис. 25. Профиль увеличения концентрации иодида может быть непрерывным или ступенчатым. Предпочтительно, чтобы центральная часть МК не содержала иодида и максимальная концентрация иодида на периферии не составляла более 20 мол.%. Увеличивающаяся концентрация иодида приводит к тому, что химическая сенсibilизация протекает преимущественно на центральной части МК, так как растворимость ее больше. В связи с этим рекомендуется химическое созревание кристаллов с указанным распределением иодида серебра проводить в присутствии растворителей галогенидов серебра, особенно роданидов щелочных металлов.

#### 6.5. Плоские микрокристаллы типа ядро — оболочка

Берг предположил [51], что плоские кристаллы цветной негативной пленки Kodacolor VR-1000 имеют структуру типа «ядро—оболочка». Так как поверхность ПМК чрезвычайно развита и может быть в 2—10 раз больше, чем поверхность компактных кристаллов равной массы, то удельное количество адсорбированных красителей — спектральных сенсibilизаторов — может быть также увеличено в 2—10 раз. Однако известно, что увеличение удельного количества красителей вызывает сенсibilизацию по механизму деструкции центров скрытого изображения

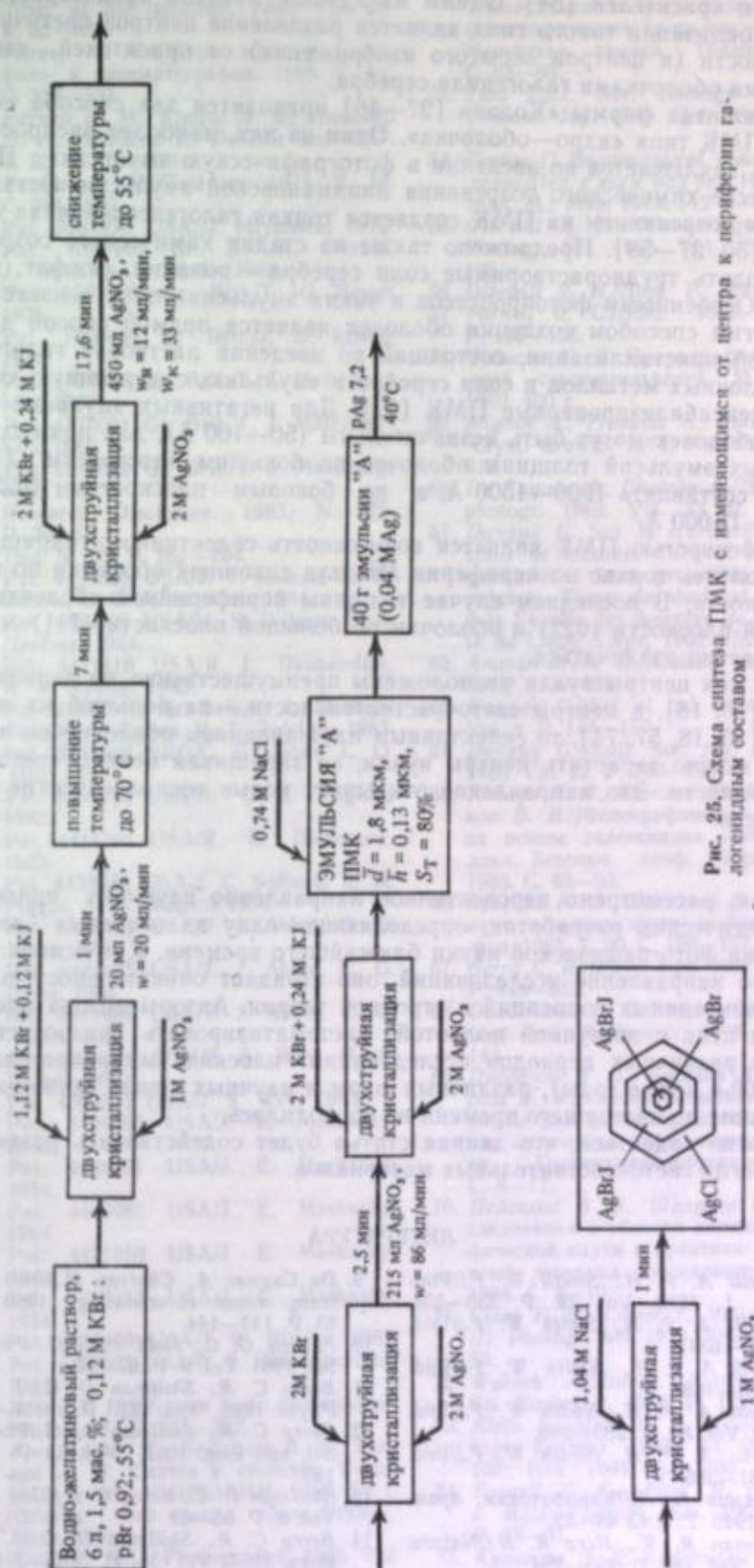


Рис. 25. Схема синтеза ПМК с изменяющимся от центра к периферии галогенидным составом



дырками красителей [84]. Одним из лучших методов предотвращения десенсибилизации такого типа является разделение центров светочувствительности (и центров скрытого изображения) от красителей изолирующими оболочками галогенида серебра.

В патентах фирмы «Кодак» [27—46] приводятся два способа получения ПМК типа «ядро—оболочка». Один из них, наиболее распространенный, заключается во введении в фотографическую эмульсию с ПМК в процессе химического созревания липпмановской эмульсии. Остальдовским созреванием на ПМК создается тонкая галогенсеребряная оболочка [30, 37—39]. Предложено также на стадии химического созревания вводить труднорастворимые соли серебра — роданид, фосфат, карбонат. Особенности фотопроцессов в таких эмульсиях пока неизвестны.

Другим способом создания оболочек является прямой способ двухструйной кристаллизации, состоящий во введении растворов галогенидов щелочных металлов и соли серебра в эмульсию, содержащую химически сенсibilизированные ПМК [32]. Для негативных эмульсий толщины оболочек могут быть незначительны (50—100 Å), для прямых позитивных эмульсий толщины оболочек по большим плоскостям (111) могут составлять 1000—1500 Å, а по боковым плоскостям (022)—10 000—12 000 Å.

Особенностью ПМК является возможность селективного наращивания оболочек только по периферии МК или сплошной оболочки по всей поверхности. В последнем случае толщины периферийной оболочки по боковой плоскости (022) и оболочки по большой плоскости (111) могут существенно различаться.

Так как центры вуали расположены преимущественно по периферии ПМК [10, 18], а центры светочувствительности — на большой их плоскости [10, 18, 57, 74], то селективным наращиванием оболочки по периферии можно зарастить центры вуали, не зарастивая центры светочувствительности. Это направление открывает новые технологические возможности.

Итак, рассмотрено перспективное направление научного поиска и технологических разработок, определяющее одну из основных ветвей развития фотографической науки ближайшего времени. Как всякое прикладное направление исследований, оно страдает описательностью, отсутствием единых концепций и стройной теории. Авторы обзора преследовали цель с доступной полнотой систематизировать разрозненные знания различных периодов исследования плоских микрокристаллов (30-е, 60-е и 80-е годы), различных фирм и научных школ. Такая систематизация до настоящего времени не проводилась.

Можно надеяться, что данная статья будет содействовать развитию технологии светочувствительных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Triovelli A. P. H., Smith W. F. // *Photogr. J.*, 1939. Vol. 79. P. 330—338.
2. Triovelli A. P. H., Smith W. F. // *Ibid.* P. 630—634.
3. Triovelli A. P. H., Smith W. F. // *Ibid.* P. 463—468.
4. Triovelli A. P. H., Smith W. F. // *Ibid.* 1940. Vol. 80. P. 285—288.
5. Triovelli A. P. H., Smith W. F. // *Ibid.* P. 381—385.
6. Зелуцман В. Л. // *Кинофотохим. пром.* 1940. Т. 6. С. 48—52.
7. Berriman R. W., Herz R. H. // *Nature*. 1957. Vol. 180. P. 293—294.
8. Hamilton J. E., Brady L. E. // *J. Appl. Phys.* 1958. Vol. 26. P. 994.
9. De Cugnac A., Chateau H. // *Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr.* 1960. Vol. 83. P. 143—144.
10. Farnell G. C., Judd F. S. // *J. Photogr. Sci.* 1961. Vol. 9. P. 67—69.
11. Berry C. R., Skillman D. C. // *J. Appl. Phys.* 1962. Vol. 33. P. 1900—1901.
12. Berry C. R., Skillman D. C. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1962. Vol. 6. P. 159—165.
13. Skillman D. C., Berry C. R. // *Ibid.* 1964. Vol. 8. P. 65—69.
14. Berry C. R., Skillman D. C. // *J. Appl. Phys.* 1964. Vol. 35. P. 2165—2169.
15. Swinnerton A. J. // *J. Photogr. Sci.* 1962. Vol. 10. P. 217—221.

16. Fujisawa S., Mizuki E., Kubotera R. // *Sci. et ind. fotogr.* 1957. Vol. 28. P. 82—83.
17. Рагнер И. М. // *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии.* 1966. Т. 11. С. 326—331.
18. Рагнер И. М., Крайш Л. Я., Лысенко Л. П., Чубисов К. В. // *Там же.* 1967. Т. 12. С. 323—328.
19. Рагнер И. М. // *Там же.* 1971. Т. 16. С. 204—209.
20. Pat. 3885970 USA/J. Miyahara, 1975.
21. Pat. 1529440 Gr. Brit./K. Suzuki, J. Miyahara, K. Juada, 1976.
22. Pat. 1507989 Gr. Brit./T. G. Bogg; 1975.
23. Pat. 1469480 Gr. Brit./J. D. Lewis; 1977.
24. Pat. 1520976 Gr. Brit./T. J. Maternaghan; 1978.
25. Pat. 1570581 Gr. Brit./T. J. Maternaghan; 1980.
26. Pat. 1596602 Gr. Brit./T. J. Maternaghan; 1981.
27. Research Disclosure. 1983. N 225. P. 20—58.
28. *Ibid.* N 232. P. 261—264.
29. Pat. 4439520 USA/J. T. Kofron, R. E. Booms, C. G. Jones et al.; 1984.
30. Pat. 4434226 USA/H. S. Wilgus, J. A. Haefner; 1984.
31. Pat. 4414310 USA/R. L. Daubendiek, R. W. Strong; 1983.
32. Pat. 2110831A Gr. Brit./R. L. Daubendiek, F. O. Evans, R. T. Raleigh; 1983.
33. Pat. 3241642 BRG/C. G. Jones, C. O. Hill; 1983.
34. Pat. 4386156 USA/A. G. E. Mignot; 1983.
35. Pat. 4414304 USA/R. E. Dickerson; 1983.
36. Pat. 4433048 USA/J. C. Solberg, R. H. Piggitt, H. S. Wilgus; 1984.
37. Pat. 4425426 USA/T. J. Abbot, C. G. Jones; 1984.
38. Pat. 4425425 USA/T. J. Abbot, C. G. Jones; 1984.
39. Pat. 4411986 USA/T. J. Abbot, C. G. Jones; 1983.
40. Pat. 4414306 USA/J. S. Wey, H. S. Wilgus; 1983.
41. Pat. 4399215 USA/J. S. Wey; 1983.
42. Pat. 4400463 USA/J. E. Maskasky; 1983.
43. Pat. 4435501 USA/J. E. Maskasky; 1984.
44. Pat. 4463087 USA/J. E. Maskasky; 1984.
45. Pat. 4471050 USA/J. E. Maskasky; 1984.
46. Pat. 4459353 USA/J. E. Maskasky; 1984.
47. Pat. 4435499 USA/J. W. Reeves; 1984.
48. Pat. 4477565 USA/R. S. Himmelwright; 1984.
49. Прусс Х. Н. // *Успехи науч. фотографии.* 1964. Т. 10. С. 235—242.
50. Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В., Кандин Л. Я. *Синтез и свойства Т-кристаллов.* М.: НИИТЭХИМ. 1986. 60 с. (Обзорн. инф. сер. «Хим.-фотогр. пром.-сть»).
51. Berg W. F. // *J. Photogr. Sci.* 1983. Vol. 31. P. 62—64.
52. Котов А. Г., Силаев Е. А., Лиев А. Х. // *Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов: Тез. докл. Междунар. симпозиум. Тбилиси, 1984.* С. 63—65.
53. Tani T. // *J. Soc. Photogr. Sci. and Technol. Jap.* 1980. Vol. 43. P. 335—346.
54. Гениш Г. *Выращивание кристаллов в гелях/Пер. с англ. под ред. Н. Н. Шефталы.* М.: Мир, 1973. 112 с.
55. Ottewill R. H., Woodbridge R. F. // *J. Photogr. Sci.* 1965. Vol. 13. P. 98—103.
56. Ottewill R. H. // *Ibid.* P. 104—107.
57. Farnell G. C. // *Ibid.* 1969. Vol. 7. P. 116—125.
58. Чубисов К. В. *Природа фотографической чувствительности.* М.: Наука, 1980. 400 с.
59. Mignot A., Francois E., Catinat M. // *J. Cryst. Growth.* 1974. Vol. 23. P. 207—213.
60. De Cugnac A., Chateau H. // *Sci. et ind. fotogr.* 1962. Vol. 33. P. 121—125.
61. Danguy G. *Sur la croissance des cristaux de bromure d'argent en solution gelatinée et leurs propriétés photographiques: These de doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Liège.* Liège, 1962. 152 p.
62. Amman-Brass H. // *Chimia.* 1956. Vol. 10. P. 173—188.
63. Danguy G. // *Sci. et ind. fotogr.* 1963. Vol. 4. P. 143—150.
64. Danguy G. // *Bull. Soc. roy. sci. Liège.* 1963. Vol. 32. P. 790—793.
65. Кандин Л. Я., Бреслав Ю. А., Андреев В. В. // *Фотографические процессы на основе галогенидов серебра: Тез. докл. Всесоюз. конф. Черногоровка, 1983.* С. 93—95.
66. Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В. // *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии.* 1985. Т. 30. С. 150—157, 228—236.
67. Berry C. R. // *Phys. Rev.* 1967. Vol. 161. P. 848—852.
68. Daubendiek R. L. // *Intern. Congr. Photogr. Sci. Rochester, 1978.* P. 140—143.
69. Пейсахов В. В., Бреслав Ю. А., Кураш В. В. // *Светочувствительные материалы для фотографической регистрации оптической информации: Сб. науч. тр. Госнихимфотопроекта, 1985.* С. 8—17.
70. Пейсахов В. В., Шоарцер О. Н. // *Исследования в области химико-фотографической науки и практики: Тез. докл. конф. молодых специалистов. Казань, 1984.* С. 8—10.
71. Claes F. H., Libeer J., Vanassche W. // *J. Photogr. Sci.* 1973. Vol. 21. P. 39—50.
72. Wyrsh A. // *Intern. Congr. Photogr. Sci. Rochester, 1978.* P. 122—124.
73. Klein E., Metz H. J., Moisar E. // *Photogr. Korresp.* 1963. Bd. 99. S. 99—102; *ibid.* 1964. Bd. 100. S. 57—71.
74. Farnell G. C., Flint R. B., Chanter J. B. // *J. Photogr. Sci.* 1965. Vol. 13. P. 25—31.
75. Кузнецов В. Д. *Кристаллы и кристаллизация.* М.: ГИТТЛ, 1953.



76. Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В., Кандун Л. Я., Андреев В. В. // Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов: Тез. докл. Междунар. симпоз. Тбилиси, 1984. С. 8—10.
77. Berry C. R. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1976. Vol. 20. P. 1—4.
78. Wey J. S. // *Precipitation and properties of solid state materials*. N. Y.: Dekker, 1981. Vol. 6. Chap. 2.
79. Leubner I. H., Jagannathan R., Wey J. S. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1980. Vol. 24. P. 268—272.
80. Харитонова А. И., Шапиро Б. И., Богомолов К. С. // *Жури. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, 1979. Т. 24. С. 34—37.
81. Jagannathan R., Wey J. S. // *J. Cryst. Growth*, 1981. Vol. 51. P. 601—606.
82. Jagannathan R., Wey J. S. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1982. Vol. 26. P. 61—64.
83. Ормонт В. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Вышш. шк., 1982. 528 с.
84. Gilman P. B. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1974. Vol. 18. P. 418.

УДК 77.021.11

А. Г. Котов, Е. А. Силаев

## МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛОСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Об образовании плоских (таблетчатых, пластинчатых) микрокристаллов (ПМК) галогенида серебра в процессе эмульсификации известно с работы Тривелли и Смита [1]. Однако до 70-х годов они не вызывали интереса у технологов и разработчиков фотоматериалов. В начале 70-х годов было высказано предположение [2], что ПМК должны иметь ряд преимуществ, среди которых подчеркивались следующие:

а) плоская геометрическая форма позволяет ожидать упорядоченного расположения кристаллов в эмульсии, следствием чего будет большая экспонируемая площадь галогенида серебра, а после проявления — оптимальное распределение проявленного серебра;

б) отношение поверхности к объему у ПМК выше, чем у кристаллов кубической или октаэдрической формы, что увеличивает эффективность действия адсорбированных веществ (сенситизаторов и др.).

Эти предположения впоследствии были подтверждены экспериментально [3, 4].

Помимо этого, можно ожидать улучшения оптических свойств фоточувствительных слоев на основе ПМК вследствие изменения светорассеяния, а следовательно, и повышения качества фотографических материалов в целом.

Изучение свойств ПМК вызывает интерес и с физической точки зрения. Известно, что хлорид и бромид серебра имеют гранецентрированную кубическую решетку. Это означает, что по любым трем взаимно перпендикулярным направлениям в кристалле свойства его должны быть одинаковыми. Экспериментально показано, что эти вещества формируются в плоские структуры двух типов: наибольшую площадь поверхности имеют грани (111) [5—7] или (100) [8, 9]. В обоих типах грани с меньшей площадью поверхности, т. е. боковые грани, относятся к тому же виду, что и большие: (111) в первом типе и (100) во втором типе ПМК. Иными словами, по каким-то причинам рост кристалла идет только на некоторых из одинаковых граней — на шести гранях из восьми возможных типа (111) и на четырех из шести возможных гранях (100). Количество граней, по которым рост тормозится, может быть и большим. Кроме плоских, наблюдаются также и игольчатые или линейные структуры микрокристаллов, образование которых обусловлено ростом только двух граней — (111) или (100) — кристалла. Такая анизотропия роста кристаллов плохо согласуется с квазиизотропностью галогенидов серебра с кубической решеткой, где ожидается равнозначность физических свойств по любому из направлений (111) или (100).

Это обстоятельство отразилось, по-видимому, в том, что для объяснения анизотропии роста были привлечены известные факты по влиянию дислокаций на скорость роста граней. Так, образование плоских и игольчатых кристаллов объясняли [8, 9] наличием винтовых дислока-



ций  $a/2$  (010). Наличие одной той или дислокации, случайно появившейся в микрокристалле, обуславливало рост вдоль одной из осей и образование игольчатой формы. Одновременное появление двух дислокаций приводит к формированию плоской структуры. Следуя этому предположению, положим вероятность появления дислокации в направлении любой из осей равной  $\omega_i$ , причем  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ . Последнее условие следует из эквивалентности выбора осей координат. Можно допустить, что появление дислокации в направлении любой из осей некоррелировано, т. е. если по оси  $X$  кристалла случайно образовалась винтовая дислокация, то вероятность образования дислокаций по другим осям за любой равный отрезок времени остается такой же. Это предположение обосновывается тем, что экспериментально ПМК получались обычно следующим методом: сначала готовились эмульсионные МК, например, кубической формы, затем они помещались в условия, соответствующие росту ПМК, и выдерживались определенное время. Если дислокации образовывались во время приготовления первичных МК, то среди них уже должны наблюдаться линейные формы. Если же дислокации образуются только в тех условиях, в которых образуются ПМК, то, решая систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} &= -3\omega n_0; & \frac{dn_1}{dt} &= -2\omega n_1 + 3\omega n_0; \\ \frac{dn_2}{dt} &= -\omega n_2 + 2\omega n_1; & \frac{dn_3}{dt} &= -(dn_1/dt + dn_2/dt + dn_3/dt), \end{aligned} \quad (1.1)$$

где  $n_0, n_1, n_2, n_3$  — число МК, в которых образовалось от 0 до 3 винтовых дислокаций;  $N_0$  — общее начальное число кристаллов в системе, получим отношение ПМК к объемным кристаллам, выросшим по дислокационному механизму, в виде

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (n_2/n_0) = 0. \quad (1.2)$$

Иначе говоря, наряду с плоскими обязательно должны наблюдаться объемные МК примерно таких же размеров. Экспериментально же наблюдают только рост игольчатых и плоских структур при почти полном отсутствии роста объемных кристаллов, что не согласуется с предположением об отсутствии корреляции в образовании винтовых дислокаций.

Условие, необходимое для роста только ПМК и согласующееся с экспериментальными результатами, получается следующим: вероятность образования третьей винтовой дислокации с вектором Бюргера, нормальным вектором двух имеющихся дислокаций, равна нулю. Это условие, по нашему мнению, пока ничем не обосновано.

К аналогичным выводам можно прийти, анализируя дислокационный процесс образования ПМК с огранкой {111}. Более того, экспериментальный анализ линий дислокаций в ПМК треугольной и шестиугольной форм методом автодекорирования при фотоллизе [10] показал, что в них образуется достаточное число дислокаций и плоскостей двойникования в направлении, обеспечивающем рост перпендикулярно большей грани ПМК.

Кроме дислокационного механизма образования ПМК, был предложен и механизм роста вдоль плоскости двойникования. Однако наличие плоскостей двойникования в ПМК, расположенных под углом к большой плоскости кристалла, не приводит к увеличению его толщины [10]. Помимо этого, анализ процесса может обеспечить анизотропный рост только в весьма специфических условиях.

Более обоснованным, по нашему мнению, является коалесцентный механизм формирования ПМК. Краткий анализ экспериментов, вынуждающий сделать вывод о существенной роли коалесценции в процессе формирования ПМК, приведен в монографии К. В. Чибисова [5, с. 22–24]. С этим механизмом хорошо согласуются и результаты по автодекорированию кристаллов при фотоллизе [10]. Как будет ясно из дальнейшего, другие физические свойства ПМК также подтверждают эту

точку зрения. В пользу коалесценции говорят и электронно-микроскопические исследования последнего времени [11]. Но существует одно препятствие. Во всех работах, где обсуждается процесс коалесценции, прямо или косвенно предполагается изотропность этого процесса, т. е. если выбрать в качестве центра системы один из кристаллов, окруженный другими подобными кристаллами, то любой из окружающих кристаллов с равной вероятностью может объединиться с центральным. Поэтому, когда несколько кристаллов последовательно или одновременно слипаются в общий кристалл, образование ПМК становится маловероятным.

Возможность формирования плоской формы будет обеспечена только в том случае, если будет обоснована анизотропия коалесценции или взаимодействия МК, приводящая к коалесценции.

Одной из вероятных причин анизотропии коалесценции может быть наличие дипольного электрического момента у микрокристаллов. Допустим, что дипольный момент возникает у МК, противоположные грани (111) которого состоят из разнозаряженных ионов. Общий заряд МК может быть равным нулю. По известным значениям подвижности ионов [12]  $\text{Br}^- \sim 6,7 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и  $\text{Ag}^+ \sim 5,6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  можно оценить время существования зарядов (или диполя) в растворе электролита с концентрацией ионов около  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (рВг 1). Оценка дает значение  $\sim 10^{-8} \text{ с}$ , которое на два-три порядка меньше обычных времен эмульсификации с образованием ПМК, что позволяет сделать вывод о несущественной роли таких дипольных моментов в коалесценции.

Помимо малого времени жизни, вызывает сомнение и сам факт возникновения граней, состоящих из разнозаряженных ионов. В частности, решена задача [13, 14] о корректном вычислении электростатической энергии плоскопараллельной кристаллической пластинки с простой кубической решеткой и показано, что поверхность кристалла с отличной от нуля компонентой дипольного момента элементарной ячейки, направленной по нормали к поверхности, не стабильна и наращивает избыточный заряд, действуя как источник или сток потока вектора дипольного момента. Иными словами, дипольный момент такой системы трансформируется в монополь или заряд МК в результате взаимодействия со средой. Используя принцип обратимости термодинамических равновесных процессов, можно сказать, что если рассматриваемый МК несет на себе заряд того или другого знака, то в подходящих условиях этот заряд может трансформироваться в диполь.

Настоящая работа содержит изложение возможных путей и условий трансформации монополя в диполь и их связи с условиями образования ПМК бромида серебра.

## 2. ИЗУЧЕНИЕ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Известно [5], что ПМК, наблюдаемые в микроскоп в отраженном свете, имеют окраску, изменяющуюся от кристалла к кристаллу по всему диапазону видимых длин волн — от фиолетового до красного. Такое окрашивание кристаллов связывается с интерференцией света, влияющей на коэффициенты отражения и пропускания света с данной длиной волны. Если коэффициент поглощения считать равным нулю, то коэффициент отражения света с известной длиной волны  $\lambda$  тонкой диэлектрической пластинки  $R_\lambda$  связан с коэффициентом пропускания  $T_\lambda$  простым соотношением:  $R_\lambda + T_\lambda = 1$ . Это позволяет прогнозировать окрашивание пластинки при наблюдении ее в проходящем свете, если известна окраска в отраженном свете. Сопоставление окрашивания одного и того же МК, наблюдаемого в отраженном и проходящем свете, в литературе отсутствует. Однако простым переключением (например, в микроскопе МБИ-15) источников света при наблюдении в проходящем свете желаемого результата достичь нельзя, вследствие того что выходная



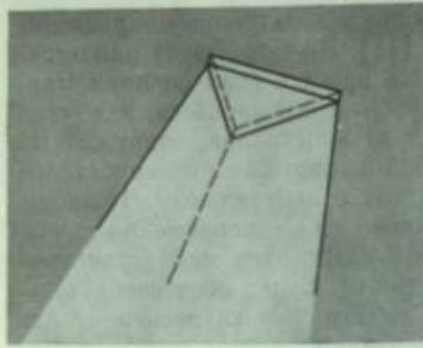


Рис. 1. Пучок света, отраженный от ПМК, наблюдаемый по рэлеевскому рассеянию («прожекторный» эффект)

апертура конденсора в микроскопах выбирается таким образом, чтобы свет, попадающий на предмет, был некогерентным.

Наблюдение кристаллов проводили двумя способами. Между источником света (лампа накаливания) и микроскопом помещали монохроматор и в монохроматическом свете наблюдали кристаллы в отраженном и проходящем свете. Те кристаллы, которые при наблюдении в отраженном свете от монохроматического источника имеют красный цвет, при наблюдении в отраженном свете монохроматического источника имели наибольшую яркость при освещении красным светом и наименьшую — при синем свете источника. При наблюдении на просвет изменение яркости значительно слабее. При втором способе наблюдения использовали монохроматический источник, но апертуру конденсора уменьшали до предельной величины. Из геометрического расположения и размеров конденсора был оценен радиус кружка когерентности источника света, который оказался примерно равным 0,1 мкм [15].

Исследовались ПМК, полученные или методом двухструйной эмульсификации, или в желатиновом геле при значениях  $rBr \approx 1$ . Приготовленную эмульсию разбавляли дистиллированной водой. Каплю раствора наносили на предметное стекло и после высушивания помещали в микроскоп ЖБИ-15 с объективом ОПА-5. Часть препаратов наблюдали до высушивания.

Как и ранее [5], мы наблюдали ПМК, которые имели форму правильных треугольников, шестиугольников и усеченных треугольников со сторонами в среднем около 1 мкм. Незначительная часть МК имела более сложную форму, которую можно было разложить на три исходные формы. Окраска ПМК не связана с их формой.

Наиболее информативным является определение угла направленности индикатрисы отражения («прожекторный» эффект). Наблюдая ПМК в сильно разбавленном растворе желатин, было отмечено их броуновское движение, интенсивность которого, естественно, связана с размерами ПМК. При определенных размерах поступательное перемещение кристалла было значительно меньше броуновского вращения. От таких кристаллов по рэлеевскому рассеянию в желатиновом растворе можно наблюдать отраженный луч света. Наблюдения показали, что окраска отраженного луча не изменяется с изменением ориентации кристалла, а интенсивность света резко уменьшается при увеличении угла между нормалью к плоскости ПМК и направлением падающего луча выше  $\theta_{пред} \approx 30^\circ$ . При ориентации в интервале  $0 \leq \theta < 30^\circ$  интенсивность отраженного луча, напоминающего луч прожектора, почти не изменялась (рис. 1).

Представим, что эмульсионные кристаллы бромида серебра — однородные монокристаллические пластинки. Коэффициент отражения  $R$  однородной непоглощающей пластинки (толщина которой  $h \ll l$  — геометрического размера), расположенной между двумя одинаковыми непоглощающими слоями, [15]

$$R_\lambda = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \left[ 2\pi \left( 2 \frac{n_2 h}{\lambda} \cos \theta_2 - 1 \right) \right]}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \left[ 2\pi \left( 2 \frac{n_2 h}{\lambda} \cos \theta_2 - 1 \right) \right]}, \quad (2.1)$$

где  $r_{12}$ ,  $r_{23}$  — коэффициенты Френеля:

$$r_{12} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad r_{23} = \frac{n_2 \cos \theta_2 - n_3 \cos \theta_3}{n_2 \cos \theta_2 + n_3 \cos \theta_3};$$

$n_1, n_2, n_3$  — показатели преломления сред, пронумерованных в порядке прохождения их лучом света ( $n_1 = n_3$ );  $\theta_1$  — угол падения в первой среде;  $\theta_2, \theta_3$  — углы преломления;  $h$  — толщина пластинки;  $\lambda$  — длина световой волны в вакууме.

Рассчитанная с помощью (2.1) индикатриса отражения приведена на рис. 2, а (кривая 1). Как видно из рисунка, с увеличением угла падения отражательная способность плоской монокристаллической пластинки возрастает. Максимальная величина интерференционного отражения зависит от отношения линейного размера  $l$  к толщине  $h$ . Эту зависимость легко получить из графика, приведенного на рис. 2, б. Видно, что интерференция не будет давать вклада в отражение при углах падения  $\theta_1 > \theta_{1,пр}$ , где

$$\sin \theta_{1,пр} = \frac{n_2 l}{n_1 2h}. \quad (2.2)$$

Так как интерференция увеличивает коэффициент отражения в 5—7 раз, при повороте ПМК относительно падающего луча на угол  $\theta > \theta_{1,пр}$  интенсивность отраженного луча резко уменьшается, т. е. «прожектор» выключается. Зная окраску МК, можно оценить его толщину ( $\lambda_{max} = 2n_2 h$ ), а по значению  $\theta_{1,пр}$ , используя (2.2), находим  $l$ . Если значение  $l$  (и  $h$ ), измеренное другим способом, совпадает с полученным по формуле (2.2), то это является доказательством монокристаллического характера ПМК.

Измерение распределения ПМК по толщинам проводили методом отенения с регистрацией на электронном микроскопе. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Распределение числа кристаллов по толщине для эмульсий трех типов

Эмульсия	Средний интервал, нм														
	25	35	45	55	65	75	85	95	105	115	125	135	145	155	165
№ 32	0	0	1	1	4	4	11	7	7	7	3	3	3	3	0
№ 41	0	1	2	3	6	6	1	1	1	1	0	0	0	0	0
№ 43	0	0	2	2	2	2	12	12	6	6	2	2	2	0	0

Измерение распределений ПМК по толщине показало, что порядок интерференции не может быть больше 1. Следовательно, имеем оценку толщины  $h \approx \lambda_{max}/4$ , где  $\lambda_{max}$  — длина волны при максимальном отражении. Измерение геометрического размера  $l$  не представляет сложности. Подставив в (2.2) значение  $\sin \theta_{1,пр} = 1/2$ , получим

$$l/h \approx n_1/n_2 = 1,5/2,1 \ll 1.$$

Отсюда следует вывод, что «прожекторный» эффект обусловлен наличием блочной структуры ПМК. Размеры блоков примерно равны толщине кристаллов.

При наблюдении ПМК на просвет в частично когерентном свете в изображении некоторых из них появляются темные и светлые кружки (рис. 3). Перемещением фокальной плоскости объектива при неизменном положении ПМК центральный кружок можно превратить из темного в светлый, который имеет слабую, но различимую окраску. Например, если окраска имеет голубой цвет, то этот же кристалл в отраженном свете, как правило, окрашен в красный цвет, т. е. окраску светлого кружка при наблюдении на просвет можно отнести к дополнительному цвету.



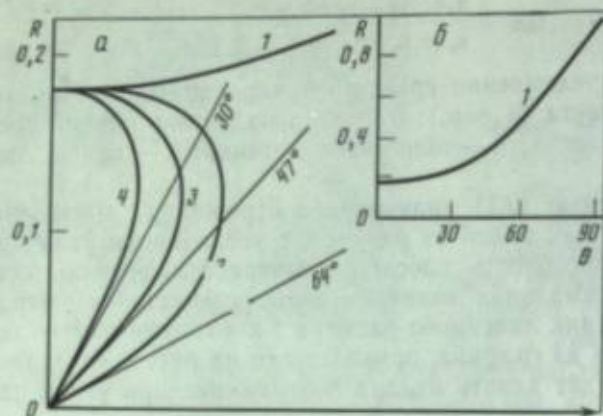


Рис. 2. Индикатрисы отражения

- 1 — для монокристаллического ПМК без блочной структуры,  $D \gg h$ ;  
 2 —  $l = \frac{1}{2}h$ ;  
 3 —  $l = h$  (куб);  
 4 —  $l = \sqrt{2}/2 h$  (октаэдр)

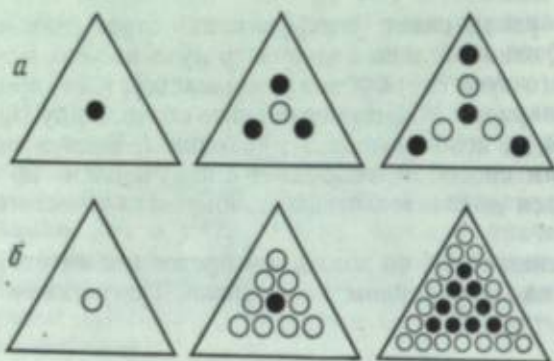


Рис. 3. Интерференционная картина, наблюдаемая в проходящем свете при смещении фокальной плоскости объектива микроскопа

- a — кружки расходятся к вершинам ПМК;  
 б — кружки расходятся параллельно сторонам ПМК

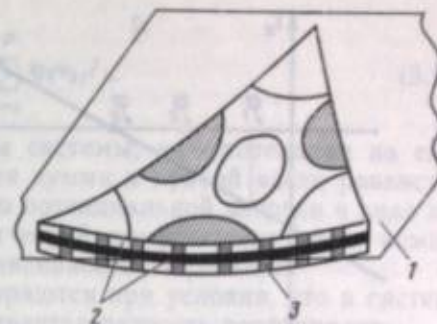
Смещением фокальной плоскости можно не только изменять яркость центрального кружка. Одновременно темный кружок разделяется на три в треугольнике (или на шесть в шестиугольнике). При дальнейшем перемещении фокальной плоскости темные кружки смещаются к вершинам многоугольника, а на их месте появляются светлые кружки (см. рис. 3,а). У части ПМК интерференционные кружки образуют расходящийся контур микрокристалла (см. рис. 3,б).

Объяснение наблюдаемой картине можно найти при выполнении условий образования стоячей волны внутри кристалла и отклонении больших граней ПМК от плоскости. Один из возможных вариантов показан на рис. 4. На этом рисунке темной полосой внутри массы кристалла показана область узла стоячей волны, а светлыми — области пучности. Если кристалл имеет форму сферического слоя, то в положении фокальной плоскости, когда она пересекает только область пучности, в центре ПМК будет наблюдаться лишь светлое центральное пятно. При перемещении фокальной плоскости вверх в этом месте возникнет темный кружок, а светлые кружки сместятся на периферию многоугольника. Из сказанного следует, что если в ПМК образуются стоячие волны, то наблюдаемую в проходящем свете картину можно объяснить наличием изгиба ПМК или их чечевицеобразной формой.

Возможность изгиба ПМК, вероятнее всего, объяснить деформирующим действием адсорбированных молекул желатин. При студенинии или понижении температуры приготовленной эмульсии уменьшается энтропия адсорбированных молекул, что вызывает появление энтропийных сил упругости [16]. При наличии градиентов температуры или концентрации энтропийные силы будут различны на противоположных гранях. Возможно, что такой изгиб появляется в процессе формирования ПМК. Так как предел упругости галогенида серебра достаточно мал, несколько граммов на  $1 \text{ мм}^2$ , при изгибе могут возникать дислокации или преобразуется сетка имеющихся дислокаций.

Рис. 4. Образование стоячей волны внутри ПМК (разрез)

- 1 — фокальная плоскость объектива; 2 — узлы и пучности стоячей волны; 3 — границы блоков



К условиям образования стоячих волн внутри ПМК относятся следующие. Толщина  $h$  должна быть не меньше половины длины волны света внутри кристалла:  $h \geq \lambda/2 = \lambda/2n_2$ , где  $\lambda$  — длина волны света в вакууме. В этих условиях

будет один узел (или одна пучность). При толщине  $h \geq \lambda = \lambda/n_2$  внутри кристалла появятся два узла (или две пучности). Помимо этого, необходимо соблюсти условие примерного постоянства фазы интерферирующей волны. Нетрудно показать, что положение узла (или пучности) стоячей волны относительно плоскостей поверхности определяется фазой этой волны на границе МК. Если фазы монохроматических колебаний равновероятны в пределах  $0-2\pi$ , то узлы и пучности равномерно распределены по всей толщине кристалла и не будут наблюдаться. Для их наблюдения необходимо примерное постоянство фазы на поверхности кристалла. По нашему мнению, постоянство фазы может быть обусловлено плазменными колебаниями в тонком приповерхностном слое кристалла. Не исключено, что на свету на поверхности ПМК образуется монослой атомов серебра, выполняющий функции синхронизатора колебаний. Следует подчеркнуть, что фазовые условия играют определяющую роль в образовании стоячей волны. Поэтому наблюдение стоячих волн является отражением специфических поверхностных свойств ПМК.

Таким образом, свойства ПМК, определенные оптическим методом, также приводят к предположению о коагуляционном механизме их формирования. Анализ публикаций последнего времени показывает, что механизм коалесценции галогенсеребряных МК вызывает интерес исследователей, несмотря на то что в монографиях чаще всего ему уделяют мало внимания, ограничиваясь иногда просто упоминанием о его существовании. В силу этого понять механизм коалесценции, а тем более его анизотропный вариант, возможно только после того, как будет вновь проанализирован весь известный материал по свойствам галогенида серебра.

### 3. РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Выше уже обращалось внимание на то, что электронейтральная монокристаллическая пластинка, состоящая из точечных ионов, образующих простую кубическую решетку, должна быть нестабильна и накапливать заряд [13, 14]. Бромид и хлорид серебра удовлетворяют исходным условиям с небольшим отклонением — связь в этих кристаллах не чисто ионная, а с долей ковалентности. Если не обращать внимания на это различие, то образующиеся ПМК бромида серебра соответствуют исходным предпосылкам: имеют пластинчатую форму и дипольный момент, направленный по нормали к большой грани, а следовательно, должны заряжаться. Заряжение может осуществляться или за счет ионов, адсорбированных из раствора, или за счет образования структурных дефектов в объеме донорного или акцепторного типа. Не исключен и случай, когда оба этих процесса действуют одновременно. Кроме этого, известно, что при погружении галогенидов серебра в раствор электролита между кристаллом и электролитом возникает разность потенциалов, т. е. зарядение кристаллов. В равновесных условиях при  $25^\circ \text{C}$  измерение этой разности потенциалов относительно водородного электрода в растворе нормальной концентрации, содержащем ионы  $\text{Ag}^+$  и



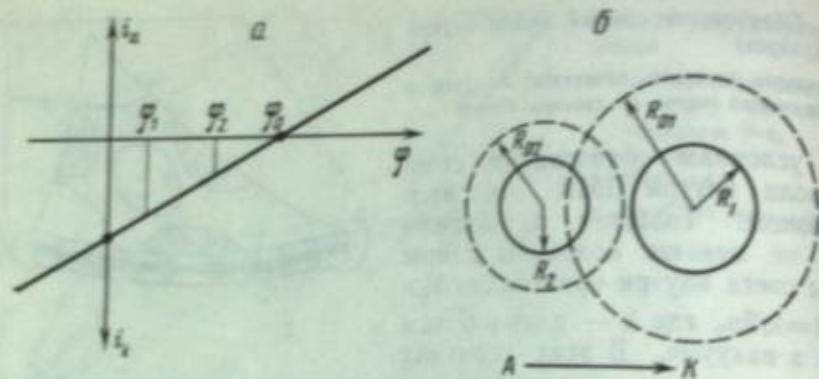


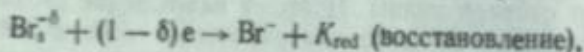
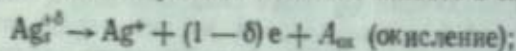
Рис. 5. Поляризационная диаграмма (а), иллюстрирующая взаимодействие МК разных размеров (б)

$\varphi_0$  — равновесный потенциал;  $R_1, R_2$  — радиусы МК;  $R_{01}, R_{02}$  — радиусы зон влияния

$\text{Br}^-$  дало следующие значения (стандартный электродный потенциал) [17]:

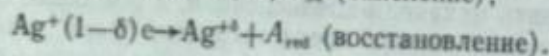
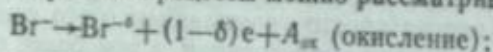
$$\varphi(\text{AgBr}) = 0,073 \text{ В}; \varphi(\text{AgCl}) = 0,225 \text{ В}; \varphi(\text{AgJ}) = -0,151 \text{ В}.$$

Образование электродного потенциала, как известно, обусловлено окислительно-восстановительными реакциями между кристаллом и электролитом. Эти реакции можно записать в следующем виде:



где  $e$  — электроны в бромиде серебра;  $A_{\text{ок}} (A_{\text{ред}})$  — работа окисления (восстановления) иона и переноса его с поверхности кристалла в электролит;  $\delta$  — заряд на атомах в кристаллической решетке.

Обратные процессы можно рассматривать как



Эти два случая отличаются тем, что первый описывает растворение, а второй — кристаллизацию галогенида серебра. Имеющиеся данные позволяют считать, что равновесный потенциал на поляризационной диаграмме равен  $\varphi = 0,073 + \varphi_{\text{адс}}$ , где  $\varphi_{\text{адс}}$  — изменение потенциала электрода, возникшее из-за адсорбции желатин, причем анодный ток приводит к уменьшению массы (растворению), а катодный — к ее увеличению (кристаллизации). Эти данные получены при рВг 6, когда в равновесии с раствором находится плоскость (100). Для поверхности (111) более вероятно уменьшение потенциала. Поляризационная диаграмма приведена на рис. 5, а.

В этих условиях должен соблюдаться баланс заряда, массы и потенциальной энергии. Уравнение баланса в локальной форме для заряда

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \text{div} \left( q \mathbf{v} + \sum_{k=1}^K e_k \mathbf{J}_k \right), \quad (3.1a)$$

где  $e_k$  — заряд  $k$ -го компонента системы, приходящийся на единицу массы этого компонента;  $q \mathbf{v}$  — конвективный электрический ток;  $\mathbf{J}_k$  — поток массы  $k$ -го компонента;  $q$  — удельный заряд системы, т. е.  $q = (1/\rho) \sum_k e_k \rho_k$ ;

$\rho_k$  — плотность  $k$ -го компонента;  $\rho = \sum_k \rho_k$ . Баланс потенциальной энергии

определяется выражением

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \text{div} \left( \rho \varphi \mathbf{v} + \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k \right) = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^P \varphi_k \nu_{kj} I_j, \quad (3.16)$$

где  $\varphi$  — потенциал на единицу массы системы;  $\varphi_k$  — потенциал на единицу массы  $k$ -го компонента. Двойная сумма в правой части равенства определяет распределенные источники потенциальной энергии в виде химических реакций;  $\nu_{kj}$  — стехиометрический коэффициент  $k$ -го компонента системы в  $j$ -й реакции;  $I_j$  — интенсивность  $j$ -й реакции.

Оба уравнения баланса удовлетворяются при условии, что в системе между МК и электролитом устанавливается разность потенциалов

$$\varphi = -(A_{\text{ред}} - A_{\text{ок}}) / F, \quad (3.1в)$$

где  $F$  — число Фарадея.

Дополняя уравнения (3.1а), (3.16) уравнением баланса массы, получаем систему основных уравнений, позволяющих связать процесс кристаллизации и растворения с зарядом МК и его потенциалом:

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} + \text{div} (\rho c_k \mathbf{v} + \mathbf{J}_k) = \sum_{j=1}^P \nu_{kj} I_j, \quad (3.1r)$$

где  $\rho c_k = \rho_k$  — плотность массы  $k$ -го компонента (в данном случае бромида серебра в твердой фазе).

Решение этой системы — не простая задача. Известны ее решения только в частных случаях. Например, известно, что концентрация реагентов — ионов вблизи заряженного МК — отличается от средней величины. В точке с потенциалом  $\varphi(r)$  относительно электролита концентрация ионов с зарядом  $\pm e$  равна

$$n_{\pm}(\varphi) = n_{\pm}(0) \exp(\pm e\varphi / RT). \quad (3.2)$$

Изменение концентрации ионов вблизи кристалла экранирует потенциал. В частном случае стационарного состояния в отсутствие конвективных токов уравнение (3.1а) трансформируется в уравнение Пуассона. Решение этого уравнения с плотностью зарядов, определяемой соотношением (3.2), и при условии  $e\varphi / kT \ll 1$  дает коэффициент экранирования в виде экспоненты, т. е. решение для точечного заряда имеет вид

$$\varphi = \frac{Q}{er} \exp\left(-\frac{r}{L_D}\right), \quad (3.3)$$

где  $L_D = \sqrt{\epsilon kT / (8\pi e^2 I)}$  — дебаевская длина экранирования;  $Q$  — величина точечного заряда;  $I = \frac{1}{2} \sum_k n_k z_k^2$  — ионная сила электролита;  $n_k$  — концентрация ионов  $k$ -го сорта;  $z_k$  — зарядность этих ионов;  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость среды. Из уравнения (3.3) следует, что влияние электролита сводится главным образом к экранированию того потенциала, который наблюдался бы в отсутствие электролита. Следуя этой аналогии, можем написать потенциал вне тела, находящегося в электролите и имеющего распределенный заряд с плотностью  $q(\mathbf{r})$ , в виде

$$\varphi(\mathbf{r}_0) = \left\{ \int \frac{q(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|} dv \right\} \exp\left(-\frac{r_0 - R}{L_D}\right),$$

где  $R$  — эффективный радиус тела. Разлагая в ряд по степеням  $r/r_0$ , получим

$$\varphi(\mathbf{r}_0) = \left\{ \frac{1}{r_0} \int q(\mathbf{r}) dv + \frac{r}{r_0^2} \int \mathbf{r} q(\mathbf{r}) dv + \dots \right\} \exp\left(-\frac{r_0 - R}{L_D}\right). \quad (3.4)$$

Физический смысл выражения (3.4) заключается в следующем: характер распределения электрического поля в электролите можно счи-



три-такие же, как в вакууме,  $\epsilon = 1$  для сферической воды монокристалла и другой диэлектрической более высокой степени. Если зародок имеет форму сферически-симметричной формы или представляет собой фигуру с центром инверсии, то дипольная составляющая электрического поля равна нулю, так как подынтегральная функция можно представить в виде произведения четной и нечетной функций, интегрируемых в симметричных пределах. Таким образом, для шара с зарядом  $Q$  радиуса  $R$  потенциал можно записать в виде

$$\varphi(r) = \frac{Q}{\epsilon_0} \frac{1}{1 + \beta R_0} \exp\left(-\frac{r-R}{L_D}\right) \quad (3.54)$$

Эмульсионная галогенида серебра производится в среде, которая отличается от рассмотренного выше желатина присутствием желатина. Статистическая диэлектрическая проницаемость желатина ( $\epsilon_{ж} = 4$ ) меньше диэлектрических проницаемостей бромидов серебра ( $\epsilon_{ср} = 12$ ) и воды ( $\epsilon_{в} = 80$ ). Кроме этого, желатин прочно адсорбируется на поверхности галогенида серебра, образуя своего рода диэлектрический барьер. Учитывая эти свойства, потенциал (3.54) следует переписать в форме

$$\varphi(r) = \frac{Q}{\epsilon_0 \beta} \frac{1}{1 + \beta R_0} \exp\left(-\frac{r-R}{L_D}\right); \quad L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \beta}{2\pi e^2}} \quad (3.55)$$

Потенциал в форме (3.55) позволяет более полно учесть диэлектрические свойства среды и проанализировать роль желатина в процессе эмульсионной. Для этого в первую очередь найдем значение радиуса, на котором упорядочивающее влияние заряда МК сравнивается с тепловым беспорядком. Положим  $\varphi(R_0) = kT$  и получим

$$R_0 = \frac{4Q}{\epsilon_0 \beta kT} \frac{1}{1 + \beta R_0} \exp\left(-\frac{R_0 - R}{L_D}\right) = \frac{4Q}{\epsilon_0 \beta kT} \frac{\alpha L_D}{R_0 - L_D} \quad (3.56)$$

где  $\alpha$  — безразмерный коэффициент, примерно равный  $\pi/12$ . (3.56) видно, что зона влияния заряда МК или область захвата ионов при кристаллизации в присутствии желатина увеличивается примерно в  $\epsilon_{ж}/\epsilon_{ср} \approx 3$  раза. Иначе говоря, добавление желатина к электролиту увеличивает размер МК. Подставляя в (3.56) значения величин, полученных для МК размерами  $90 \text{ \AA}$  и

$$R_0 \approx 4 \cdot 10^4 \text{ \AA} \text{ см},$$

где  $N$  — число зародков ионов, которые не скомпенсированы противоположными ионами, что соответствует кристаллу, содержащему примерно  $3 \cdot 10^6$  тепловых ионов соли. Если также  $R_0$  ионов не скомпенсированы, радиус влияния кристалла распространится на расстояние  $\sim 10^4 \text{ \AA}$  см.

Число тепловых  $N$  можно выразить через степень ионной некомпенсированности  $\alpha$ , равную отношению числа некомпенсированных ионов к общему числу ионов в данном МК, т. е.  $\alpha = 1/N$ . Тогда радиус взаимодействия будет связан с радиусом МК соотношением

$$R_0 \approx 4 \cdot 10^4 \frac{N}{\alpha} \text{ \AA} \text{ см} \quad (3.7)$$

где  $N$ ,  $M_p$  — число Авогадро, молекулярная масса и плотность галогенида серебра;  $R$  — длина ребра;  $\eta$  — коэффициент формы, равный  $\pi/12$  для куба,  $0.471$  для октаэдра и  $4\pi/3$  для сферы. Из полученной формулы следует, что при неизменной степени некомпенсированности зона влияния МК увеличивается с ростом его размера.

Рассмотрим два МК с радиусами  $R_1$  и  $R_2$  ( $R_1 > R_2$ ), находящихся на расстоянии  $R_0$  друг от друга, т. е. расстояние между центрами равно радиусу влияния кристалла большего размера. Так как кристаллизация увеличивает потенциал, МК меньшего размера будет иметь больший по-

тенциал, или, иначе, будет анодом по отношению к МК большего размера. Наличие разности потенциалов и перекрывание зон влияния приведет к тому, что от анода к катоду потечет электрический ток, который будет уменьшать скорость кристаллизации меньшего кристалла и увеличивать скорость большего. Изменение скорости кристаллизации увеличивает разность потенциалов между МК до тех пор, пока меньший по размерам кристалл не растворится. Если расстояние между центрами меньше  $R_0$ , то процесс будет протекать до тех пор, пока перекрываются зоны влияния этих МК (см. рис. 5, б). Наличие такого взаимодействия подтверждается экспериментальным фактом, известным как остwaldовское созревание эмульсии.

Помимо этого, нетрудно показать, что произведение  $\alpha\eta = \text{const}$ , а это означает, что увеличение степени некомпенсированности заряда вызывает изменение формы МК и наоборот, т. е. при прочих равных условиях минимальная некомпенсированность заряда должна быть у шара, затем у куба и максимальная — у октаэдра. Максимальная некомпенсированность для октаэдрических МК согласуется с выводом [13, 14] о неустойчивости поверхности с отличной от нуля поляризацией к изменению заряда.

Возвращаясь к формуле (3.4), следует сказать, что дипольный момент кристалла в целом, не связанный с дипольным моментом элементарной ячейки и возникающий только благодаря распределению некомпенсированных ионов, будет не равен нулю в условиях, когда образующиеся МК не имеют строгой кубической или октаэдрической огранки. При равной вероятности двух этих видов огранки равновесие формы неустойчивое и любые флуктуации смещают огранку или к кубической, или к октаэдрической форме. Одновременно с этим максимальное значение имеет вероятность кубооктаэдрической огранки с несовпадающими центрами инверсии куба и октаэдра. Если принять во внимание увеличение  $\alpha$  при переходе к октаэдру, то можно утверждать, что максимальное значение дипольного момента кристалла в целом следует ожидать у кристаллов, у которых примерно  $1/2$  площади поверхности образует плоскости (111) и  $1/2$  — плоскости (100).

#### 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

Рассмотрим механические силы, возникающие между двумя МК. Как следует из изложенного выше, необходимо учитывать как монополю, так и дипольную составляющую потенциала. Хотя взаимодействие двух МК аналогично кулоновскому, необходимо учесть влияние изменения потенциала, обусловленное растворением или кристаллизацией. С этой целью рассмотрим два МК, длина ребер которых равна  $R_1$  и  $R_2$ , а форма одинакова, т. е. или оба кубы, или оба октаэдра. Отталкивание или притяжение между этими МК определяется увеличением или уменьшением электростатической энергии при сближении. Последнюю найдем в виде энергии конденсатора с разностью потенциалов  $\varphi_1 + \Delta\varphi$  ( $\varphi_1$  — равновесное значение потенциала) и емкостью  $C = \epsilon R^2/4\pi L_D$ . Коэффициент формы для емкости МК равен  $b$  для куба и  $2\sqrt{3}$  для октаэдра. Если в начальном состоянии изолированные МК имеют энергии

$$E_1 = \frac{\epsilon}{8\pi L_D} \eta R_1^2 (\varphi_1 + \Delta\varphi_1)^2; \quad E_2 = \frac{\epsilon}{8\pi L_D} \eta R_2^2 (\varphi_1 + \Delta\varphi_2)^2,$$

конечное состояние можно представить в виде одного МК такой же формы, что и исходные кристаллы, и с зарядом, равным сумме исходных зарядов. Тогда отношение энергий будет иметь вид

$$\frac{E_{\text{итч}}}{E_{\text{исх}}} = \frac{E_1 + E_2}{E_{\text{итч}}} = \frac{[R_1^2 (\varphi_1 + \Delta\varphi_1)^2 + R_2^2 (\varphi_1 + \Delta\varphi_2)^2] (R_1^2 + R_2^2)^{1/2}}{[R_1^2 (\varphi_1 + \Delta\varphi_1) + R_2^2 (\varphi_1 + \Delta\varphi_2)]^2} \quad (4.1a)$$



Положим, что  $R_1 \Delta \varphi_1 + R_2 \Delta \varphi_2 = 0$ . Тогда из (4.1а) получим

$$\frac{E_{\text{вн}}}{E_{\text{вн}}} = \left[ 1 - \frac{(R_1^2 - R_2^2) \Delta \varphi_1 \Delta \varphi_2}{(R_1 + R_2) \varphi_p} \right] \frac{(1 + R_2^2/R_1^2)^{1/2}}{1 + R_2^2/R_1^2}. \quad (4.16)$$

Из выражения (4.16) видно, что существуют условия притяжения или по крайней мере отсутствует отталкивание двух МК с зарядами (исходными) одного знака. Эта ситуация возможна, когда скорость кристаллизации большего МК ( $R_1 > R_2$ ) настолько велика, что величина  $\Delta \varphi_1$  перемещается в область отрицательных значений, т. е.

$$\Delta \varphi_1 = - \frac{R_2^2}{R_1^2} \Delta \varphi_2.$$

Если  $\varphi_p = 0$ , то притяжение возникает между любыми двумя МК с различной длиной ребер.

Как отталкивание, так и притяжение для МК сферически симметричных форм изотропно.

Перейдем к рассмотрению поведения диполя  $p_2$  в поле другого диполя  $p_1$ , помещенного в центр координат и направленного по оси  $Z$ . Поле диполя можно разложить на две компоненты — поперечную  $E_{\perp}$ , лежащую в плоскости  $XU$  и направленную перпендикулярно оси  $Z$ , и  $E_z$ , направленную вдоль оси  $Z$ . Поэтому на диполь  $p_2$  будут действовать силы, равные соответственно

$$F_{\perp} = p_2 \frac{dE_{\perp}}{dp}; \quad F_z = p_2 \frac{dE_z}{dz}; \quad \rho = \sqrt{x^2 + y^2}. \quad (4.2)$$

Определим уравнение сепаратрисы для сил  $F_{\perp}$  и  $F_z$ , т. е. такой поверхности, в каждой точке которой выполняется равенство  $F_{\perp} = F_z$ . Для силы  $F_{\perp}$  можно записать:

$$F_{\perp} = \frac{d}{dp} \left[ \frac{3p_1 p_2 z}{(z^2 + \rho^2)^{3/2}} \right] = 3p_1 p_2 \frac{z(z^2 - 4\rho^2)}{(z^2 + \rho^2)^{5/2}}; \quad (4.3)$$

$F_z$ -компонента силы

$$F_z = \frac{d}{dz} \left[ \frac{p_1 p_2 (3\cos\theta - 1)}{(z^2 + \rho^2)^{3/2}} \right] = 3p_1 p_2 \frac{z(3\rho^2 - 2z^2)}{(z^2 + \rho^2)^{5/2}}. \quad (4.4)$$

Приравняв (4.3) и (4.4), получаем уравнение сепаратрисы

$$x^2/a^2 + y^2/a^2 - z^2/c^2 = 0, \quad (4.5)$$

где  $a = \sqrt{1/7}$ ;  $c = \sqrt{1/3}$ . Сечения конуса плоскостями  $z = h$  представляют собой окружности с радиусом  $a_s = ah/c = 0,655h$ . Телесный угол при вершине конуса

$$\Omega = S/h^2 = 2\pi l(l-h)/h^2 = \pi/2,$$

где  $l$  — образующая конуса.

Полный телесный угол конической поверхности (с учетом второй половины) равен  $2\Omega = \pi$ . Величина телесного угла вне конуса равна  $3\pi$ .

Из приведенных расчетов следует, что если диполь  $p_2$  окажется во внутренней области конуса, то действие силы  $F_{\perp}$  станет преобладающим и наиболее вероятна ориентация диполя  $p_2$  в «хвост» диполю  $p_1$ . В том случае, если диполь  $p_2$  попадет во внешнюю область конуса, то будет преобладать сила  $F_z$ , ориентирующая его параллельно диполю  $p_1$ . Из соотношения телесных углов, соответствующих внутренней и внешней областям конуса, следует, что вероятность организации диполей в плоскости  $XU$  в 3 раза выше, чем организация диполей вдоль оси  $Z$ .

При взаимодействии кулоновских зарядов, один из которых расположен в центре координат,  $Z$ -компонента силы притяжения равна

$$F_z = Q_1 Q_2 z / (z^2 + \rho^2)^{3/2}.$$

Компонента кулоновской силы, перпендикулярной оси  $Z$ , равна соответственно

$$F_{\perp} = Q_1 Q_2 \rho / (z^2 + \rho^2)^{3/2}.$$

Равенство этих сил также получается при  $\Omega = \pi/2$ . Поэтому совместное действие монополей и диполей не изменяет вероятности организации плоских и линейных структур.

Рассмотрим взаимодействие на близких расстояниях, когда суммарное поле положительного и отрицательного зарядов, расположенных на фиксированном расстоянии  $l$  друг от друга, уже нельзя рассматривать как поле диполя. Оценим энергию взаимодействия двух распределенных зарядов, одинаковых по величине, соответствующих ориентации диполей «в хвост» и параллельно друг другу, но только при условии, что расстояние между ближайшими зарядами равно  $l$ . Полная энергия системы нескольких зарядов есть сумма членов, выражающих взаимодействие отдельно каждой пары зарядов. В общем виде электростатическую энергию системы можно записать как

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}. \quad (4.6)$$

Множитель  $1/2$  стоит перед суммой, потому что энергия взаимодействия каждой пары входит в сумму дважды.

Полная энергия электростатического взаимодействия для распределения зарядов «в хвост»

$$W_1 = -3Q^2/l + Q^2/l - Q^2/3l = -7/3 Q^2/l. \quad (4.7)$$

Полная энергия для параллельного распределения зарядов

$$W_2 = -4Q^2/l + \sqrt{2} Q^2/l \approx 2,6 Q^2/l. \quad (4.8)$$

Из (4.7) и (4.8) видно, что энергия  $W_2$  меньше  $W_1$ . Это означает, что если диполь  $p_2$  на больших расстояниях был ориентирован «в хвост» диполю  $p_1$ , то при сближении более вероятно образование параллельного распределения.

Из всего сказанного следует однозначный вывод, что для образования ПМК путем коалесценции необходимо, чтобы первичные МК не имели сферически симметричную форму, при которой дипольный момент МК оказывается равным нулю. Только при наличии дипольного момента возможно образование плоских структур.

Бромид серебра при различных значениях  $r_{Ag}$  кристаллизуется либо в форме кубов [ $r_{Ag} < 8$ , грани (100)], либо в форме октаэдров [ $r_{Ag} > 9$ , грани (111)]. Образование ПМК в этих областях не наблюдается [5, 18]. Поскольку обе эти формы МК имеют сферическую симметрию, то дипольный момент МК равен нулю и, следовательно, плоские кристаллы образоваться в этих условиях не могут. При значениях  $r_{Ag}$  8—9, т. е. в промежуточной области, вероятности появления граней (100) и (111) примерно одинаковы и МК должны иметь форму кубооктаэдров (кубо-тетраэдров). В этом случае корреляционная длина имеет максимальное значение, огранка МК будет постоянно меняться и вероятность образования кубооктаэдров (кубо-тетраэдров) с несовпадающими центрами инверсии кубов и октаэдров (тетраэдров) становится весьма высокой. Поэтому статистически образующиеся МК при 8—9 должны иметь несимметричную форму и, следовательно, дипольный момент. Согласно приведенным выше оценкам, именно в этом случае следует ожидать образования плоских (и линейных) структур. Как известно [5, 18], действительно ПМК образуются только в области значений  $r_{Ag}$  8—9.



### 5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПО РАЗМЕРАМ

Согласно предложенному механизму образования ПМК, они образуются в основном при коалесценции первичных МК, обладающих дипольным моментом. Для осуществления этого процесса необходимо, чтобы в некотором небольшом объеме возникло сгущение первичных МК, вступающих между собой во взаимодействие и образующих плоский кристалл. Выделим в сосуде, где происходит кристаллизация, небольшой объем  $V$ , в пределах которого взаимодействие между первичными МК приводит к коалесценции. Образование зародышей в этом объеме происходит независимо от последующего слипания и определяется условиями осаждения.

Вероятность  $m$  нахождения первичного МК в объеме  $V$  будет равна  $m = V/V_0$  ( $V_0$  — полный реакционный объем). Поскольку величина  $V \sim 10^{-12} \div 10^{-13}$  см<sup>3</sup> очень мала,  $m$  также близко к нулю. Вероятность появления в этом случае в объеме  $V$  числа  $n$  первичных МК ( $n \ll N$ ;  $N$  — общее число первичных МК) будет определяться распределением Пуассона

$$P(n) = \lambda^n \exp(-\lambda) / n!; \quad \lambda = Nm. \quad (5.1)$$

Мерой вероятности образования ПМК является работа, которую необходимо произвести над системой, состоящей из первичных МК, для того чтобы перевести ее из начального состояния в конечное, т. е. образовать плоский кристалл. Эта работа будет затрачена на образование энергии электростатического взаимодействия, удерживающей первичные МК в ПМК.

Предположим, что в объеме  $V$  оказалось  $n$  первичных МК, которые имеют вид сфер радиусом  $l/2$ , обладающих дипольным моментом  $p = QL$ . Образовавшийся ПМК будем рассматривать в виде диска радиусом  $R$  и высотой  $L$ . Тогда энергию электростатического взаимодействия  $W_e$  можно записать как произведение энергии взаимодействия двух первичных МК, дипольные моменты которых расположены антипараллельно друг другу, на число таких взаимодействующих пар:

$$W_e = 0,3Q^2 n(n-1) / \epsilon_0 l. \quad (5.2)$$

С учетом (5.1) и (5.2) плотность вероятности образования ПМК из  $n$  первичных МК можно записать в следующем виде:

$$P(n) = \text{const} (\lambda \exp(-\lambda) / n!) \exp(-a / n(n-1)). \quad (5.3)$$

Величину const найдем из условия нормировки:

$$\text{const} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n \exp(-\lambda)}{n!} \exp(-a / n(n-1)) = 1; \quad \text{const} = \exp(\lambda) / \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-a / n(n-1)).$$

Среднее значение  $n$  и дисперсия  $\sigma^2 = (n^2 - \bar{n}^2)$  будут равны соответственно:

$$\bar{n} = \lambda \exp(\lambda) / \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-a / n(n-1)), \quad \sigma^2 = \lambda \exp(\lambda) / \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-a / n(n-1)) - \bar{n}^2. \quad (5.4)$$

Поскольку число  $n$  пропорционально площади проекции ПМК, то распределение (5.3) будет описывать также и распределение ПМК по размерам. Если принять, что площадь проекции  $S$  ПМК равна сумме площадей проекций  $S'$  составляющих его первичных МК, то

$$n = S/S' = 4R^2/l^2$$

и диаметр ПМК (линейный размер) будет равен

$$d = l\sqrt{n}. \quad (5.5)$$

Размер  $l$  первичных МК также имеет распределение по величине, поэтому зависимость  $P(n)$ , а следовательно,  $P(S)$ , и  $P(d)$  должны уч-

Таблица 2

Значения параметров  $\lambda$ ,  $a$ , заряда  $Q$  и среднего количества коалесцирующих первичных МК в зависимости от их размера

$l, 10^{-4}$ см	$\lambda \cdot 10^4$	$Q, 10^{-8}$ ед. СГСЭ	$a$	$\bar{n}$
1,1	7,4	2,0	5,8	3
1,15	7,95	2,12	6,25	4
1,17	8,2	2,18	6,5	5
1,20	8,5	2,25	6,75	7
1,21	8,63	2,28	6,87	8
1,22	8,75	2,3	6,93	9
1,23	8,87	2,33	7,06	10
1,24	8,99	2,36	7,18	12
1,25	9,11	2,39	7,31	14
1,26	9,23	2,42	7,37	15
1,27	9,36	2,44	7,50	17
1,28	9,48	2,47	7,63	19
1,30	9,7	2,5	7,7	22

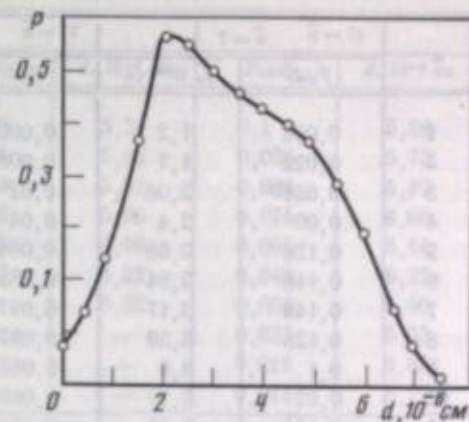


Рис. 6. Распределение по линейным размерам ПМК, образующихся при коалесценции первичных МК с размерами  $(1,1 \div 1,3) \cdot 10^{-4}$  см

тывать вклады от коалесценции первичных МК с другими значениями  $l$ . На рис. 6 изображена зависимость  $P(d)$ , т. е. распределение ПМК по линейным размерам, для случая, когда в эмульсии образуются первичные МК с размерами  $(1,1 \div 1,3) \cdot 10^{-4}$  см. Предполагается, что распределение первичных МК прямоугольное, или, иначе, общее количество МК каждого размера одинаковое и дискретное, содержащее 13 типов МК. Размеры первичных МК приведены в табл. 2. Величина заряда  $Q$  оценивалась из соотношения (3.6), где учтено, что  $R_0 \approx l/2 + L_0$ :

$$Q = (l/2 + L_0)^2 \epsilon_m k T / (\alpha e L_0).$$

При вычислениях были использованы следующие значения параметров:  $\epsilon_m = 4$ ,  $\alpha \approx 1$ ,  $L_0 = 5 \cdot 10^{-7}$  см,  $T = 340$  К,  $N_0 = 2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Объем  $V$  вычислялся по формуле

$$V = 1/2 \pi (l + 2L_0)^2.$$

Распределение  $P(d)$  ПМК, образующихся при анизотропной коалесценции первичных МК, размеры которых лежат в пределах  $(1,1 \div 1,3) \cdot 10^{-4}$  см, представляет суперпозицию распределений от МК каждого размера (табл. 3).

Таблица 3

Распределение по линейным размерам  $P(d)$  ПМК, образующихся при анизотропной коалесценции первичных МК, размеры которых лежат в пределах  $(1,1 \div 1,3) \cdot 10^{-4}$  см

$n$	$\bar{n} = 3$		$\bar{n} = 4$		$\bar{n} = 5$	
	$P(d)$	$d, 10^{-8}$ см	$P(d)$	$d, 10^{-8}$ см	$P(d)$	$d, 10^{-8}$ см
0	0,05	0	0,018	0	0,007	0
1	0,15	1,1	0,072	1,15	0,035	1,17
2	0,25	1,56	0,144	1,63	0,087	1,65
3	0,25	1,91	0,192	1,99	0,146	2,02
4	0,17	2,2	0,192	2,30	0,182	2,34
5	0,1	2,46	0,154	2,57	0,182	2,62
6	0,05	2,69	0,102	2,82	0,152	2,87
7	0,02	2,91	0,059	3,04	0,109	3,10
8	0,008	3,11	0,03	3,25	0,068	3,31
9	—	—	0,013	3,45	0,038	3,51
10	—	—	0,005	3,64	0,014	3,7
11	—	—	—	—	0,006	3,88



Таблица 3 (продолжение)

n	$\bar{n}=7$		$\bar{n}=8$		$\bar{n}=9$	
	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см
1	0,006	1,2	0,002	1,21	—	—
2	0,022	1,7	0,008	1,71	0,003	1,73
3	0,051	2,08	0,02	2,1	0,012	2,11
4	0,09	2,4	0,04	2,42	0,027	2,42
5	0,128	2,68	0,064	2,7	0,047	2,73
6	0,166	2,94	0,085	2,96	0,073	2,99
7	0,198	3,17	0,097	3,2	0,098	3,23
8	0,228	3,39	0,097	3,42	0,105	3,45
9	0,25	3,6	0,086	3,63	0,105	3,66
10	0,27	3,73	0,089	3,83	0,095	3,88
11	0,284	3,98	0,05	4,01	0,078	4,05
12	0,298	4,18	0,03	4,19	0,058	4,23
13	0,314	4,32	0,018	4,36	0,04	4,4
14	0,327	4,48	0,01	4,53	0,028	4,56
15	—	—	0,006	4,69	0,018	4,73
16	—	—	—	—	0,009	4,88

n	$\bar{n}=10$		$\bar{n}=11$		$\bar{n}=12$	
	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см
4	0,047	2,58	—	—	—	—
5	0,036	2,73	—	—	—	—
6	0,028	3,01	0,022	3,02	—	—
7	0,021	3,22	0,024	3,23	0,008	3,26
8	0,2	3,48	0,041	3,23	0,028	3,26
9	0,121	3,69	0,062	3,59	0,031	3,56
10	0,111	3,89	0,082	3,72	0,048	3,73
11	0,1	4,09	0,099	3,82	0,067	3,89
12	0,088	4,28	0,085	4,11	0,085	4,15
13	0,086	4,43	0,069	4,21	0,089	4,23
14	0,086	4,61	0,055	4,47	0,087	4,31
15	0,082	4,78	0,046	4,61	0,087	4,39
16	0,081	4,92	0,038	4,76	0,1	4,46
17	0,081	5,07	0,03	4,91	0,087	4,51
18	—	—	0,024	5,08	0,072	4,58
19	—	—	0,021	5,26	0,066	4,66
20	—	—	0,021	5,46	0,061	4,74
21	—	—	0,02	5,68	0,059	4,81
22	—	—	0,02	5,91	0,057	4,89
23	—	—	0,02	6,15	0,057	4,96
24	—	—	0,02	6,41	0,057	5,03
25	—	—	0,02	6,68	0,057	5,11
26	—	—	0,02	6,96	0,057	5,19
27	—	—	0,02	7,26	0,057	5,27
28	—	—	0,02	7,58	0,057	5,35
29	—	—	0,02	7,91	0,057	5,43
30	—	—	0,02	8,26	0,057	5,51

n	$\bar{n}=13$		$\bar{n}=14$		$\bar{n}=15$	
	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см
13	0,017	3,55	0,007	3,59	—	—
14	0,028	3,78	0,013	3,81	—	—
15	0,042	3,98	0,022	4,12	—	—
16	0,057	4,18	0,035	4,21	0,001	4,25
17	0,071	4,36	0,049	4,4	0,005	4,43
18	0,087	4,54	0,064	4,48	0,029	4,43
19	0,087	4,71	0,078	4,56	0,042	4,43
20	0,087	4,88	0,085	4,62	0,057	4,43
21	0,081	5,04	0,093	4,68	0,072	4,43
22	0,072	5,20	0,093	4,74	0,085	4,43
23	0,066	5,35	0,089	4,81	0,095	4,43
24	—	—	0,089	4,87	0,1	4,43

Таблица 3 (окончание)

n	$\bar{n}=15$		$\bar{n}=17$		$\bar{n}=19$	
	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см
19	0,047	5,49	0,075	5,54	0,1	5,58
20	0,036	5,63	0,061	5,68	0,095	5,72
21	0,025	5,77	0,048	5,82	0,086	5,87
22	0,017	5,91	0,035	5,96	0,074	6,00
23	0,011	6,04	0,025	6,09	0,061	6,14
24	0,007	6,17	0,017	6,22	0,049	6,27
25	—	—	0,01	6,35	0,034	6,40
26	—	—	—	—	0,027	6,53
27	—	—	—	—	0,019	6,65
28	—	—	—	—	0,013	6,77

n	$\bar{n}=22$		$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см
	$P_{11}(d)$	$d, 10^{-4}$ см		
12	0,012	4,5	0,068	0
13	0,020	4,69	0,136	0,5
14	0,031	4,86	0,241	1
15	0,046	5,03	0,458	1,5
16	0,063	5,20	0,671	2
17	0,082	5,36	0,647	2,5
18	0,1	5,52	0,575	3
19	0,116	5,67	0,563	3,5
20	0,128	5,81	0,525	4
21	0,128	5,96	0,468	4,5
22	0,117	6,10	0,447	5
23	0,103	6,23	0,359	5,5
24	0,087	6,37	0,261	6
25	0,071	6,50	0,125	6,5
26	0,056	6,63	0,088	7
27	0,042	6,75	0,040	7,5
28	0,031	6,88	—	—
29	0,022	7,00	—	—
30	0,015	7,12	—	—

Если решить обратную задачу, т. е. проинтегрировать экспериментальную зависимость  $P(d)$ , можно получить распределение первичных МК по размерам.

#### 6. ОБРАЗОВАНИЕ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ КАК НЕРАВНОВЕСНЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Выше было показано, что образование ПМК—это специфический процесс анизотропной коалесценции, управляемый дипольным моментом. Наличие последнего у МК позволяет разделить МК на «живые» и «мертвые». Если МК имеет симметричную форму, то у него отсутствует дипольный момент и, несмотря на возможность участия таких МК в коалесценции, в образовании плоской формы он не участвует. Такой МК «мертв» для этого процесса. Однако в неравновесной среде этот же МК может попасть в такие условия, где у него возникнет дипольный момент, т. е. МК как бы заново «родится». Если в этом процессе участвуют другие МК, то эта терминология, заимствованная из биофизики, обретает почву. Участие других МК следует из рис. 5, б, на котором видно, что асимметрия формы, а соответственно и дипольный момент возникают в результате электростатического взаимодействия двух или нескольких МК.



Таким образом, приходим к следующей картине. В некоторой среде, в которую поступает поток вещества и энергии, осуществляется значительное отклонение от равновесия. При этом возможны размножение и распад дипольных моментов. Процесс распада протекает со скоростью  $v_p$  однородно в пространстве и постоянно во времени. Размножение (образование) дипольных моментов происходит внутри ограниченных в пространстве и во времени областей, случайно возникающих в некоторых точках пространства в некоторые моменты времени, и описывается случайной функцией с плотностью вероятности  $f(\mathbf{r}, t)$ . При наличии градиента концентрации возможна диффузия из одной точки пространства в другую с постоянным коэффициентом  $D$ .

В физически бесконечно малом объеме концентрация рассматриваемых диполей  $n$  подчиняется уравнению баланса массы—энергии

$$\partial n / \partial t = -v_p n + f(\mathbf{r}, t)n + D \Delta n, \quad (6.1)$$

где

$$\Delta = \text{div grad} = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2.$$

Рассмотрим частный случай, когда флуктуирующее поле задается суммой расположенных в случайных точках импульсов размножения

$$f(\mathbf{r}, t) = \sum_j I_j g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j; t - t_j), \quad (6.2)$$

где  $I_j$  характеризует интенсивность  $j$ -го центра размножения, которую можно отождествить со скоростью формирования конечного ПМК.

Из физических соображений ясно, что скорость формирования ПМК не должна быть ни слишком большой, ни слишком малой. В первом случае формированию препятствует взаимодействие монополей, а во втором — релаксация диполей и диффузия. Поэтому в первом приближении разумно ввести усредненную скорость формирования и записать для единичного центра

$$g(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{r}) \mu(t), \quad (6.3)$$

где пространственные размеры центра задаются функцией с характерными значениями:  $\chi(0) = 1$ ;  $\chi(\mathbf{r}) \ll 1$  или  $r > r_0$ . Величина  $|r_0|$  дает средний радиус центра формирования. Временную зависимость зададим в форме прямоугольного импульса, т. е.  $\mu(t) = 1$  при  $0 < t < \tau_0$ ;  $\mu(t) = 0$  при  $t < 0$  и  $t > \tau_0$ .

Если пренебречь релаксацией  $v_p$ , то для одного центра

$$\partial n / \partial t = D \Delta n + I \chi(\mathbf{r}) n. \quad (6.4)$$

Это уравнение формально совпадает с уравнением Шредингера с мнимым временем, в котором  $\hbar/2m$  заменено на  $D$ , а роль «потенциальной ямы» играет  $I \chi(\mathbf{r})$ .

Общее решение (6.4) имеет вид

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i c_i \exp(\lambda_i t) \varphi_i(\mathbf{r}) + \int c(\lambda) \exp(\lambda t) \varphi_\lambda(\mathbf{r}) d\lambda, \quad (6.5)$$

где суммирование ведется по дискретному, а интегрирование — по непрерывному спектру соответствующего оператора. При образовании ПМК реальный смысл имеет дискретный спектр, так как  $I > 0$ . При этом собственные значения  $\lambda_i > 0$ .

Можно представить два предельных случая: диффузия в пределах области образования ПМК не имеет существенного значения, т. е.  $I \gg D/r_0^2$ , и противоположный случай — определяющей роли диффузии в процессе организации ПМК.

Физически более реальным нам представляется случай определяющей роли диффузии. Решение этого вопроса имеет кардинальное значение, так как позволяет нагляднее представить весь процесс. Для выбранных условий мы имеем такую картину. В достаточно мелкой и ши-

рокой потенциальной яме движется тяжелая частица, которая, теряя энергию, останавливается (нулевые колебания не рассматриваем). Решение задачи такого типа зависит от размерности среды, а именно от того, существует ли дискретное состояние с параметром  $\lambda_0$ . Оказывается, что в трехмерном пространстве дискретного состояния нет. Но оно есть для двумерного и одномерного пространства. Конкретно,

$$\lambda_0 \sim I^2 r_0^2 / D \quad (\text{для одномерного случая});$$

$$\lambda_0 \sim (D/r_0^2) \exp(-D/I r_0^2) \quad (\text{для двумерного случая}).$$

Следствием этого является образование двумерных (пластинчатых, плоских) и одномерных (игл) МК.

В окончательной форме предлагаемая модель образования ПМК имеет следующий вид. В реакционном объеме при пространственно-однородном крупномасштабном распределении образуется флуктуация концентрации частиц различных размеров. Эта флуктуация рассматривается как центр размножения (организации кристалла). Средний размер исходного МК в данной флуктуации задает толщину формирующегося ПМК, а размер флуктуации — его конечную площадь. Модель позволяет утверждать, что толщина плоского МК не зависит от его конечной площади. Вероятность флуктуации из  $N$  частиц задается распределением Пуассона. Поэтому следует ожидать, что размеры ПМК (площадь проекции, линейный размер) задаются этим распределением.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ публикаций показал, что качество фотографических материалов может быть улучшено, если эмульсия содержит в себе ПМК галогенида серебра. В силу этого в последние годы обострился интерес исследователей к механизму образования МК. Выяснение этого механизма должно способствовать более оптимальному использованию возникающих преимуществ. Так как ПМК в фотографической эмульсии обнаружены достаточно давно, естественно, что наблюдавшие их исследователи высказывали свою точку зрения на механизм их образования. Эти высказывания содержат, как правило, одну из трех обсуждавшихся моделей образования ПМК: дислокационную модель, модель кристаллизации по плоскости двойникования или коалесцентную модель.

По дислокационной модели неравномерность роста кристалла в каком-либо направлении обеспечивается возникновением винтовой дислокации с вектором Бюргерса, параллельным заданному направлению. Анизотропность роста кристалла по направлению вектора Бюргерса винтовой дислокации объясняет образование иглообразных кристаллов (или линейных структур) при наличии одной дислокации или нескольких, но с параллельными векторами Бюргерса, ПМК при наличии двух дислокаций с ортогональными векторами Бюргерса и значительно больших по размерам объемных кристаллов при наличии трех дислокаций с взаимно ортогональными векторами Бюргерса. Преобладание МК различного вида зависит от времени кристаллизации: в начальной стадии, при равной вероятности возникновения винтовой дислокации по любой из трех осей координат, ожидается преимущественно линейная форма кристаллов. С увеличением времени это преимущество переходит к плоским структурам, а затем и к объемным. В эксперименте такая зависимость не обнаружена. Из него следует, что ПМК образуются, минуя стадию линейного роста. Поэтому для согласия модели с экспериментом необходимо предполагать, что винтовые дислокации образуются только парами и с ортогональными векторами Бюргерса, что не соответствует известным данным по образованию и взаимопревращению дислокаций в кристаллах с кубической решеткой.

К аналогичному заключению приводит и анализ двух других моделей.



Изложенное вынуждает сделать следующий вывод: модели, предложенные для образования ПМК и призванные прояснить причины анизотропии процесса кристаллизации галогенида серебра, содержат неявное предположение о специфичности некоторых свойств в условиях эмульсификации. К ним относятся преимущественное образование парных дислокаций, преимущественный рост кристалла вдоль одной плоскости двойникования при наличии других, некопланарных, плоскостей двойникования и анизотропность коалесценции.

Изучение оптических свойств, и в частности выявление относительно острой направленности индикатрисы отражения при наличии интерференции, послужило основой для предположения о коалесцентном характере формирования ПМК. Наличие стоячих световых волн внутри ПМК связывается с тем, что поверхность ПМК примитивной эмульсии обладает способностью фазировать световые волны, локализуя тем самым пучности и узлы стоячей волны, наблюдаемые как темные и светлые кружки в проходящем свете. Смещение этих кружков к вершинам треугольника (шестиугольника) или к его сторонам при перемещении фокальной плоскости микроскопа связывается с отклонением от плоской структуры. Другая причина смещения — закономерное в направлении к вершинам или сторонам изменение фазы стоячей волны — представляется на данном этапе необоснованной. Несмотря на эту неоднозначность, можно утверждать, что оптические свойства ПМК хорошо согласуются с предположением о коалесцентном характере их образования.

Этот вывод вынуждает выяснять причину анизотропии коалесценции. Предположено, что эта особенность процесса формирования ПМК обусловлена наличием у первичных МК дипольного электрического момента. Для обоснования этого предположения рассмотрено стационарное состояние между электролитом нормальной концентрации, содержащим ионы серебра и брома, и твердой фазой галогенида серебра. Из опубликованных результатов измерений стандартного электродного потенциала следует, что между жидкой и твердой фазами протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к заряджению исходных МК. Отсутствие опубликованных данных не позволяет учесть влияние желатинизации на формирование электродного потенциала. Предполагается, что оно сводится к смещению равновесного потенциала в сторону больших его значений. Кристаллизацию или рост МК обуславливает катодный ток, а его растворение — анодный. Наличие электролита экранирует электрическое поле заряженного исходного МК. Длина экранирования определяется ионной силой электролита.

В силу высокой прочности адсорбции желатинизации на поверхности галогенида серебра предположено, что распределение потенциала вблизи МК определяется статической диэлектрической проницаемостью желатинизации, содержащей некоторое неучитываемое количество воды. Это обстоятельство учтено введением двух значений диэлектрической проницаемости в выражение для потенциала около первичного МК. Следствием этого является увеличение радиуса влияния заряда, который находится приравниванием тепловой и электростатической энергий заряженной частицы. Размеры зоны влияния зависят от скорости кристаллизации. Следствием этого является связь размеров первичного МК с его потенциалом, которая обобщается схематической поляризационной диаграммой. Использование последней в анализе электрического взаимодействия двух первичных МК разных размеров наглядно демонстрирует ситуацию, в которой меньший из МК является анодом, а больший — катодом. Требование выравнивания электрического потенциала двух таких МК с необходимостью приводит к растворению малого (анод) и росту большого МК (катод).

Помимо этого, в условиях отсутствия у первичных МК формы, имеющей центр инверсии, распределение потенциала вокруг МК можно трактовать как наложение сферически симметричного поля монополя и поля диполя, имеющего цилиндрическую симметрию. Для бромида серебра

эти условия выполняются тогда, когда в равновесии с раствором находится как грань типа (111), так и грань (100).

Следовательно, когда в равновесных условиях равновероятна как огранка {111}, так и огранка {100}, наиболее вероятно смещение центра инверсии октаэдра относительно центра инверсии куба и образование дипольной составляющей в распределении поля около первичного МК такого типа.

Заряджение первичных МК вызывает появление механического взаимодействия между ними. Сначала рассматривается общая задача об изменении энергии электрического поля. В качестве исходного состояния принимается поле двух МК, а в качестве конечного — поле МК, образующегося слиянием первоначальных, но при неизменной форме. Полученное решение показывает, что между двумя МК могут возникнуть силы притяжения, обусловленные их заряджением, даже при одинаковых знаках, но разных скоростях кристаллизации. Симметрия механических сил определяется распределением потенциала.

Далее, предполагая наличие только дипольной компоненты, находится уравнение поверхности (сепаратрисы), которая разделяет области двух минимумов энергии. Один из них получается, когда два диполя пристраиваются «голова к хвосту», а другой — антипараллельно рядом. Отношение телесного угла внутри сепаратрисы к полному сферическому углу пропорционально вероятности организации общей системы из двух диполей при одинаковых конечных значениях энергии. Получено, что вероятность образования «плоской» конечной системы в 3 раза выше, чем вероятность образования иглообразных кристаллов. Это соотношение не изменяется, если, помимо дипольного, существует и сферически симметричное взаимодействие монополей.

Этот анализ завершается разбором влияния энергии конечного состояния. В качестве последнего принято положение наибольшего сближения с учетом адсорбированного слоя желатинизации. Толщина его принята равной  $1/2$  на каждом из МК. В результате получено, что отношение общей вероятности организации линейных и плоских систем составляет  $\frac{1}{2} \exp(-0,27Q^2/lkT)$ , т. е. зависит от температуры и скорости кристаллизации.

Модель дипольной коалесценции позволяет найти распределение образующихся ПМК по размерам, а соответственно и зависимость отношения площади плоских МК к общей площади МК. Эта задача решается нахождением распределения флуктуаций концентрации первичных МК с учетом энергии электростатического взаимодействия. Полученное распределение представлено в графической форме. Его интегрирование от некоторой величины, которая принимается за минимальный размер ПМК, дает относительное значение площади всех ПМК.

В заключение излагаются подходы, которые позволяют анализировать процесс образования ПМК в термодинамически неравновесных условиях. Считая обоснованной кардинальную роль дипольного момента первичных МК в процессе анизотропной коалесценции, первичные МК сферически симметричной формы с нулевым значением момента названы «мертвыми» для формирования ПМК. «Живые» МК имеют ненулевой дипольный момент. Взаимное изменение формы первичных МК с частично перекрывающимися зонами влияния позволяет обосновать использование и такого биофизического термина, как «размножение».

В результате рассмотрения уравнения баланса в неравновесной среде, в которой случайно в различных точках пространства и времени возникают области «размножения» дипольных моментов, получено уравнение, по форме аналогичное уравнению Шредингера. Показано, что в условиях существенного влияния процесса диффузии первичных МК в зону «размножения» стационарные решения уравнения отсутствуют для сферически симметричной зоны «размножения», но существуют для цилиндрически симметричной зоны (образование плоских структур) и зоны, имеющей форму куба. При кубической форме зоны «размножения»



исходное уравнение сводится к двумерному и рассматривается нами как причина образования иглообразных МК.

Таким образом, предположение об образовании дипольного момента у первичного МК как следствие несимметричности его огранки в условиях протекания окислительно-восстановительной реакции с электролитом позволяет описать процесс формирования плоских и иглообразных МК галогенидов серебра.

Авторы выражают благодарность доктору технических наук Ю. А. Бреславу за полезные дискуссии в процессе разработки модели дипольной коалесценции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Trivelli A. P. M., Smith W. F. // *Photogr. J.* 1939. Vol. 80. P. 285—288.
2. Moisar E. Plenary lecture on ICSP. Moscow, 1970.
3. Pat. 2110403A (Gr. Brit.), 1983.
4. Pat. 2112157A (Gr. Brit.), 1983.
5. Чубисов К. В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 403 с.
6. Klein E., Metz M. J., Moisar E. // *Photogr. Kolloid.* 1963, Bd. 99, S. 99—102.
7. Klein E., Metz M. J., Moisar E. // *Ibid.* 1964. Bd. 100. S. 57—61.
8. Mignot A. // *J. Cryst. Growth.* 1974. Vol. 23. P. 207—213.
9. Evans T., Mitchell J. W. // *Defects in crystalline solids.* L.: Phys. Soc. 1955. P. 109—121.
10. Spradling M. T. // *J. Photogr. Sci.* 1984. Vol. 32. P. 96—99.
11. Bast G., Haase G., Zörgiebel F. // *Scanning.* 1983. Vol. 5. P. 84—90.
12. Мелани-Хью Э. А. Физическая земля. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Т. 2. 756 с.
13. Smith E. R. // *Physica A.* 1983. Vol. 129. P. 327—338.
14. Smith E. R. // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1982. Vol. 381. P. 241—249.
15. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 711 с.
16. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Физика цепных молекул. М.: Знание, 1984. 62 с. (Новое в жизни, науке, технике. Сер. физика; № 8).
17. Дэвис С., Джеймс А. Электротехнический словарь. Пер. под ред. Л. Г. Фоктистова. М.: Мир, 1979. 286 с.
18. Джеймс Г. Теория фотографического процесса. Пер. с англ. под ред. А. Л. Картужанского. 4-е изд. Л.: Химиздат, 1980. 672 с.

УДК 771.534.21.01

Б. И. Шапиро

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Более ста лет прошло с момента открытия Германом Фогелем в 1873 г. явления спектральной сенсibilизации галогенидов серебра органическими красителями [1]. Однако и до настоящего времени, несмотря на то что в этой области знания выполнено большое число серьезных и талантливых исследований, обобщение результатов которых можно найти в монографии Джеймса [2, гл. 8—10], а также в обзорах [3—18], нельзя с уверенностью сказать, что механизм спектральной сенсibilизации установлен окончательно. Это свидетельствует, во-первых, о сложности процессов, объединяемых под общим названием «спектральная сенсibilизация» и, во-вторых, о том, что эта область знания развивается и сегодня.

Долгое время сосуществовали два подхода к первичному акту спектральной сенсibilизации галогенида серебра (AgHal) красителем (Кр). Согласно первому, первичный акт представляет собой перенос электрона от фотовозбужденного красителя (Кр\*) на AgHal для негативного процесса или электрона от серебряной частицы (Ag<sub>0</sub>) на Кр\* (или на катион-радикал красителя Кр<sup>+</sup>) для прямого позитивного процесса. Последний в его классическом варианте построен на окислении серебряных центров Ag<sub>0</sub>, предварительно созданных засвечиванием или химическим вуалированием. Второй подход предполагает резонансный перенос энергии возбуждения от Кр\* к примесным центрам AgHal [2, с. 260; 11, 18]. В настоящее время существует компромиссная точка зрения, согласно которой при спектральной сенсibilизации реализуются одновременно оба процесса; правда, вклад каждого из них может быть различным и определяться конкретными условиями сенсibilизации. Накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал убедительно свидетельствует в пользу механизма переноса электрона, так как наблюдается определенная связь между окислительно-восстановительными потенциалами красителей и их фотографическим действием [2, 5, 6, 8, 10, 12—16, 18]. Этот же вывод содержится в работе [19], некоторые из авторов которой ранее придерживались концепции переноса энергии. В этой работе сделан четкий вывод о том, что спектральная сенсibilизация определяется переносом электронов от Кр\* на AgHal, а вклад переноса энергии не превышает нескольких процентов.

Прежде чем подробнее рассмотреть процессы переноса электронов в первичном акте спектральной сенсibilизации галогенсеребряных фотографических материалов, следует остановиться на следующем феномене. Уже в первых опытах по спектральной сенсibilизации была показана эффективность полиметиновых красителей. Несмотря на неоднократные попытки применения красителей других классов [20], полиметиновые красители сохранили свое лидерство до настоящего времени. Возникает вопрос: в чем причина такой исключительности красителей этого типа?



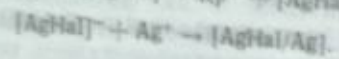
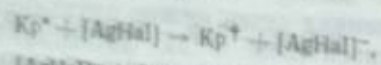
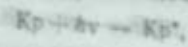
Наиболее эффективными полуметаллическими красителями являются дианилины, которые, как правило, представляют собой молекулы с двумя конъюгированными стероидическими кольцами, связанными цепочкой из известного числа метиленовых групп ( $-CH_2-$ ). Для таких структуральных сенсibilизаторов характерно так называемое полуметаллическое состояние, которое существовало в котором была дана Тани [21, 22]. Низкое полуметаллическое состояние объясняется от других состояний конъюгированной системы сочетанием взаимодействий характерных особенностей П) неравномерности порядка связей и 2) чередованиями связей с разрывом ковалентной цепочки. Характерно, что эти свойства сохраняются и в фотонабузданном состоянии, однако в этом состоянии наблюдается обращение знака заряда на метиленовых атомах углерода. Контрольрование заряда молекул может определять эффективность поглощения света этими соединениями в видимой и инфракрасной областях спектра, а также в зависимости от поверхности ионных кристаллов AgHal.

Своеобразие структуры дианилиновых красителей позволяет широко варьировать длину соединений, что достигается либо изменением строения стероидических ядер, либо изменением длины полуметаллической цепи, либо введением заместителей в ядра дианилины [22, с. 199]. Это можно использовать широко варьирование оптических характеристик, чтобы, что чрезвычайно важно с точки зрения увеличения эффективности процесса электронного обмена между спектральными сенсibilизаторами и AgHal. Это позволяет создавать спектральную сенсibilизацию как негативных, так и прямых позитивных эмульсий. Необходимо отметить также, что плоскостность молекулярных соединений в близости образования разницы в полимолекулярных состояниях на поверхности микрокристаллов МК AgHal.

В настоящей работе мы не преследовали цель сделать обзор, который можно бы полное отражение публикации, касающиеся механизмов спектральной сенсibilизации. Такие обзоры уже упоминались. В данной работе излагаются взгляды автора на эту проблему, которые являются итогом анализа литературных и собственных экспериментальных результатов, а также частично обобщением и развитием некоторых идей и типов, содержащихся в работах Дэне, Джеймса, Тани, Гильмана, Нельсона, Лёбнера и др. [14, 18].

## 2. ПЕРВИЧНЫЙ АКТ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ НЕГАТИВНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНОВ ОТ $Kr^*$ НА AgHal)

Схематически процесс спектральной сенсibilизации негативного фотографического материала красителем можно представить в виде



При этом для эффективной спектральной сенсibilизации необходимо, чтобы электроны не просто перешли от  $Kr^*$  на AgHal (стадия II), а попали бы в конце концов на центры светочувствительности — сравнительно глубокие ловушки электронов — и дали бы при рекомбинации с ионами  $Ag^+$  скрытое серебряное изображение.

В принципе можно рассматривать два основных механизма переноса электронов от  $Kr^*$  на AgHal: 1) непосредственный переход электронов в зону проводимости (ЗП) галогенида серебра (рис. 1, А) и 2) переход электронов на электроноакцепторные ловушки, находящиеся преимущественно на поверхности МК AgHal, из которых за счет тепловых флуктуаций захваченные электроны через ЗП либо по системе поверхностных уровней могут транслироваться до центров светочувствительности

(рис. 1, Б). Кроме того, возможен туннельный переход захваченных на поверхности электронов на эти центры.

Если спектральная сенсibilизация связана с переносом электронов в ЗП, то необходимое условие эффективного перехода электронов от  $Kr^*$  в ЗП AgHal есть превышение уровня возбужденного электрона в  $Kr^*$  над дном ЗП или близость этих уровней. Это иллюстрируется рис. 1, А, на котором показано положение дна ЗП и потолка валентной зоны (ВЗ) AgBr при 298 К относительно энергии электрона в вакууме (нулевой уровень) [23, 24].

Символы  $\epsilon_{s,1}$  и  $\epsilon_{s,2}$  относятся к энергиям высшей заполненной и низшей вакантной молекулярных орбиталей красителя соответственно. Попытки сопоставления уровней красителей с электронными зонами AgHal предпринимались рядом исследователей (Дэне, Тани, Кикучи, Гильман, Нельсон, Джеймс, Штурмер, Лёбнер и др.). Обзор этих работ см. [12—16, 18]. Отмечено [14], что в настоящее время величины  $\epsilon_{s,1}$  и  $\epsilon_{s,2}$  красителей все чаще определяют из сопоставления результатов фотографического и электрохимического экспериментов. Обычно для этой цели используют полярографические потенциалы полуволн, которые для обратимых окислительно-восстановительных систем практически совпадают с нормальными окислительно-восстановительными потенциалами. Для многих дианилиновых красителей, применяемых в качестве наиболее эффективных спектральных сенсibilизаторов, требование обратимости электродной реакции выполняется [25]. Для характеристики расположения уровней красителя и других компонентов фотографической системы относительно электронных зон AgBr предложено [14, 26, 27] ввести понятие условных «нормальных потенциалов зоны проводимости и валентной зоны»,  $E_{ZП}^0$  и  $E_{ВЗ}^0$ , которые в электрохимической шкале потенциалов были оценены (при  $pAg$  8,0) равными  $E_{ZП}^0 = -0,9$  В и  $E_{ВЗ}^0 = 1,4$  В (относительно нормального водородного электрода — н.в.э.). Введение условных нормальных потенциалов методологически оправдано в том смысле, что при таком подходе могут быть использованы величины нормальных потенциалов не только красителей, но и фотографически активных серебряных частиц и, кроме того, различных компонентов фотографической эмульсии.

Следует отметить, что в работах последних лет [28] проведено отнесение электрохимического потенциала нормального водородного электрода к нулевому уровню электрона в вакууме. В этой абсолютной шкале энергии потенциал н.в.э. равен  $-4,4$  эВ [28; 29, с. 60]. Если принять потенциал дна зоны проводимости AgBr равным  $-3,3$  эВ, а верхней границы валентной зоны  $-5,9$  эВ [23, 24], то их значения в шкале электрохимических потенциалов будут  $-1,1$  и  $+1,5$  В соответственно. Сравнивая эти величины с значениями  $E_{ZП}^0$  и  $E_{ВЗ}^0$ , приведенными в работе [14], можно видеть их различие: потенциал дна ЗП на  $0,2$  В отрицательнее  $E_{ZП}^0$ , а потенциал потолка ВЗ на  $0,1$  В положительнее  $E_{ВЗ}^0$ . Отмеченное различие может быть связано либо с изменением положения электронных зон AgBr относительно нулевого уровня в реальных МК фотографических эмульсий, либо с ошибками в определении электрохимических потенциалов зон по фотографическим данным, и в первую очередь из опытов по десенсibilизации AgHal красителями.

По Митчеллу [30, 31], эффективно захватывать электроны из зоны проводимости могут лишь ловушки с глубиной приблизительно  $0,4$  эВ. Поэтому приравнивание уровня десенсibilизации к дну зоны проводимости

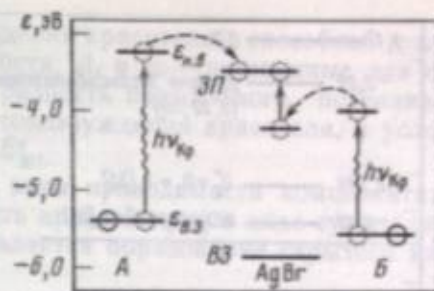


Рис. 1. Схема реакций электронного переноса в процессах спектральной сенсibilизации



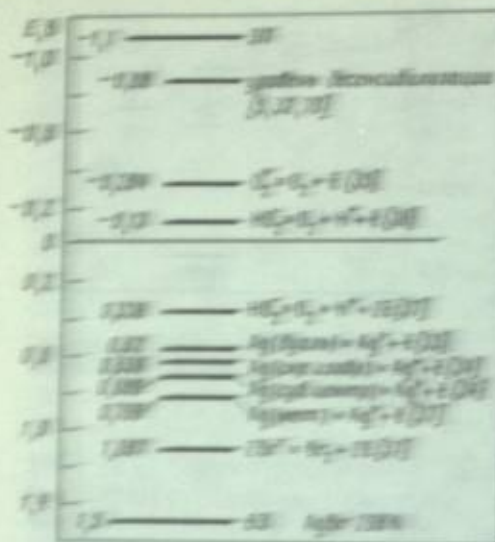


Рис. 2. Диаграмма окислительно-восстановительных потенциалов для компонентов галогенсеребряной фотографической эмульсии

ности неравномерно. Если принять уровень десенсибилизации по Дине [5] равным  $-0.7$  В (н.в.э.), то с учетом предполагаемой глубины ловушек десенсибилизаторов в  $0.4$  В электрохимический потенциал зоны проводимости  $AgBr(J)$  ( $E_{зп}^0$ ) должен быть действительно равным  $-1.1$  В (н.в.э.). Поэтому на рис. 2 приведена уточненная диаграмма окислительно-восстановительных потенциалов для компонентов галогенсеребряной эмульсии. Величины потенциалов

для серебряных частиц взяты из следующих работ: [5, 32] — для центра скрытого изображения, [33] — для центра зума, [34] — для центра скрытого изображения и субцентра. Потенциал системы  $O_2^-/O_2$  приведен в [35], остальные потенциалы — в [36, 37].

В отличие от принятого в литературе энергетического подхода, когда механизм спектральной сенсibilизации раскрывается из сопоставления уровней энергии красителей и  $AgBr$ , нами был применен [14, 27] кинетический подход к процессам спектральной сенсibilизации. Сущность его заключается в следующем. Если предположить, что фотохимические и последующие химические реакции в фотографическом слое представляют собой окислительно-восстановительные процессы, то к ним могут быть применены современные представления теории реакций переноса электрона в растворах, согласно которым существует линейная зависимость между логарифмом скорости переноса электрона и термодинамическим параметром — элементарным окислительно-восстановительным потенциалом  $\Delta E_i^0$  [38-39, с. 481-497, 49]:

$$\lg S_i^0 = -RT \ln k_i + \lg A_i + \alpha_i \Delta E_i^0 / T \quad (1)$$

где  $\Delta E_i^0$  — значение стандартной свободной энергии реакции;  $k_i$  — константа скорости реакции;  $A_i$  и  $\alpha_i$  — константы, зависящие от природы окислителя и восстановителя;  $R$  — число Фарадея;  $T$  — температура;  $S_i^0$  — скорость реакции;  $S_i^0$  — скорость реакции.

В рамках теории переноса электрона [40] взаимодействие между фотохимически возбужденными молекулами  $Kr^*$ ,  $AgBr$  и другими компонентами фотохимической системы можно описать кинетическими уравнениями для скорости реакции  $i$ -й системы, а именно: зависимость скорости реакции между нормальными окислительно-восстановительными потенциалами систем, участвующих в электрональном переносе. При условии допущения скорости поступления электронов в зону проводимости (для поверхностную подзону)  $AgBr$ , зависящую от интенсивности светового потока, процесс может быть выражен в виде суммы скоростей электронного потока и отдельных каналов реакции электронного переноса

$$\sum_i \frac{dn_{(i)}}{dt} = \sum_i k_i c_i = \sum_i A_i \exp(-\alpha_i \Delta E_i^0 / T) c_i \quad (2)$$

где  $n_{(i)}$  — количество электронов в ЗП (или подзоне);  $k_i$  — константа скорости электронного переноса;  $c_i$  — концентрация (или, точнее, активная концентрация) электронодонорной (восстановленной) формы  $i$ -й систе-

мы, образующейся после фотовозбуждения красителя и способной к электронному обмену с зоной проводимости;  $A_i$  и  $\alpha_i$  — постоянные для определенного класса реакций;  $\Delta E_i^0$  — разность нормального потенциала  $i$ -й системы, образующейся после фотовозбуждения красителя, и условного потенциала зоны проводимости  $E_{зп}^0$ .

Кинетика захвата электронов из зоны проводимости компонентами фотографической эмульсии может быть представлена в виде суммы скоростей реакций, одной из которых является образование скрытого изображения

$$\sum_i - \frac{dn_{(i)}}{dt} = \sum_i k_i c_i n_{(e)} = \sum_i A_i \exp(-\alpha_i \Delta E_i^0 / T) c_i n_{(e)} \quad (3)$$

где  $c_i$  — концентрация электроноакцепторной (окисленной формы  $i$ -й системы);  $\Delta E_i^0$  — разность потенциалов  $E_{зп}^0$  и  $i$ -й системы.

Фотографическая чувствительность негативной эмульсии будет определяться соотношением скоростей реакций поступления электронов в зону проводимости и их необратимого связывания.

Кинетический анализ [27] показал, что спектральную чувствительность с поправкой на десенсибилизацию при постоянном  $pAg$  можно выразить в виде

$$S_i^0 = B \exp(-\alpha_i \Delta E_i^0 / T) + \text{const} \quad (4)$$

где  $\Delta E_i^0$  — разность между нормальным окислительно-восстановительным потенциалом системы  $Kr^*/Kr$  и  $E_{зп}^0$ . Обычно используемая для характеристики системы  $Kr^*/Kr$  величина  $E_{Kr}^{red}$  относится к паре  $Kr^*/Kr$  и должна быть по абсолютному значению несколько большей потенциала системы  $Kr^*/Kr$  (за счет межэлектронного отталкивания).

При условии постоянства предэкспоненциальных членов в кинетическом уравнении (4) для различных красителей

$$\lg S_i^0 = -m \Delta E_i^0 + \text{const} \quad (5)$$

На рис. 3 приведена зависимость логарифма спектральной чувствительности с поправкой на десенсибилизацию и на величину фотона  $100 \lg S_i^0$  от  $\Delta E_i^0$ , построенная по данным Стурмера и др. [41, 42]. Величины электрохимических потенциалов взяты из работ [25, 43]. Можно видеть, что действительно есть тенденция к линейной зависимости  $\lg S_i^0$  от  $\Delta E_i^0$ .

Несмотря на отмеченное соответствие между экспериментальными результатами и предсказаниями теории переноса электрона от  $Kr^*$  в зону проводимости  $AgBr$ , нужна определенная осторожность при оценке адекватности этой модели электронного переноса. Основным недостатком рассмотренной модели является в нарушении линейной зависимости между эффективностью спектральной сенсibilизации и взаимным расположением уровня фотовозбужденного электрона  $Kr^*$  и зоны ЗП ( $\Delta E_i^0$ ) при некоторых условиях экспонирования фотослоев, в том числе при экспонировании в вакууме.

К числу важнейших работ в области спектральной сенсibilизации, несомненно, относятся работы Джеймса с сотр. [44-47] по влиянию вакуумирования на эффективность спектральной сенсibilизации. Так, было показано [47] значительное влияние кислорода и влаги, содержащихся в фотослоях, на фотографические свойства красителей с большой величиной  $\Delta E_i^0$ . После удаления  $O_2$  и  $H_2O$  при вакуумировании слоев перед экспонированием эффект спектральной сенсibilизации наблюдался для красителей с  $E_{Kr}^{red} = -0.25$  В. В вакууме многие десенсибилизирующие красители становились эффективными спектральными сенсibilизаторами. При этом эффект вакуумирования был тем больше, чем глубже уровень  $\epsilon_{max}$  красителя. Характерно, что эффективность спектральной сенсibilизации в вакууме  $AgBr(J)$ -эмульсий ( $pAg$  8.0), под-





Рис. 2. Зависимость логарифма спектральной чувствительности  $AgBr(Э)$ -эмульсии с поправкой на десенсибилизацию и на величину фотона ( $100 \text{ лг } S_1$ ) от  $\Delta E, \text{ В}$   
 $\tau = 0,8$  мкс;  $\tau = 0,5$  мкс

вернутых, кроме того, дополнительной восстановительной десенсибилизации для уменьшения рекомбинации электронов с дырками, была одинакова для красителей с  $E_{\text{ок}}^{\text{ок}}$  вплоть до  $-0,36 \text{ В}$ . Этому соответствует величина  $\Delta E^* \approx 1,0 \text{ В}$ , для которой переход электрона от  $Kr^*$  в зону проводимости  $AgHal$  за время жизни фотозвужденного красителя ( $10^{-8} - 10^{-9} \text{ с}$ ) практически невозможен. Подобное влияние вакуумирования на спектрально-сенситивированные фотографические слои наблюдали также авторы работ [43, 48].

Так как при вакуумировании взаимное расположение уровней красителей и  $AgHal$ , по-видимому, не изменяется, сам по себе отмеченный факт свидетельствует о том, что переход электронов от  $Kr^*$  на  $AgHal$  довольно эффективен вне зависимости от положения уровня фотозвужденного красителя относительно зоны проводимости  $AgHal$ . Это возможно, если электрон переходит не в зону проводимости, а на локальные поверхностные уровни захвата, лежащие глубже (либо ближе) уровня электрона в  $Kr^*$ . Переход электронов от  $Kr^*$  на локальные поверхностные уровни, а затем — в зону проводимости  $AgHal$ , рассматривала Вест [49] и Митчелл [50, с. 294]. Гилман [8] также предполагает, что число и глубина эффективных уровней захвата электронов на  $AgHal$  — важные факторы, контролирующие сенситивизирующее действие красителя, тем соотношению энергетических уровней красителя и  $AgHal$ . Перенос электронов с поверхностных ионов серебра рассмотрен в работе [51]. Возможно, кроме того, перенос электрона от  $Kr^*$  в вакуум для красителя в окисленном состоянии с промежуточным образованием  $Kr^+(\Delta E^* \approx 0,3 \text{ В})$

Обобщая результаты рассмотренных исследований, можно отметить, что при вакуумировании и в отсутствие  $AgHal$  и в отсутствие воздуха происходит процесс десенсибилизации, обусловленный захватом электронов в зону проводимости  $AgHal$  и в вакуумированном состоянии. В модели энергетической модели спектральной сенситивизации, предложенной Д. Дэйвисом [52],  $\tau = 0,8$  мкс и величина  $\Delta E^*$  соотносится с промежуточным образованием  $Kr^+$  от  $Kr^*$  [53] и также Оуэрс [54] исследовали механизм десенсибилизации с помощью  $AgHal$  [55]. Показано, что для  $AgHal$  с глубиной чувствительности приближается к затенению глубинного скрытого изображения при контакте  $AgHal$  с рядом проявляющих веществ (гидроксиламином, фенидоном и др.), способных к переносу одного электрона. На монокристаллах  $AgHal$  при их контакте с обычным проявителем наблюдалось [56] образование глубинного скрытого изображения на глубине нескольких микрон и даже десятков микрон под поверхностью. Была предложена [53, 54] двухстадийная схема переноса электрона от проявляющего вещества к  $AgHal$ : 1-я стадия — перенос электрона на поверхностные ионы серебра с образованием атомов серебра; 2-я стадия — термическое возбуждение электронов из атомов серебра в зону проводимости и их перенос в глубь кристалла  $AgHal$ . Одностадийный перенос электронов от проявляющих веществ в глубь  $AgHal$  нереален, так как при ширине энергетической щели между уровнем электронов в проявляющих веществах и дном зоны проводимости  $\Delta E^* \approx 1,3 \text{ В}$  время переноса должно составлять сто лет.

Переход электронов из атомов серебра, образующихся при поверхностном проявлении  $AgHal$ , внутрь экспонированных кристаллов лежит в основе получения прямого позитивного изображения с использованием вуалирующего проявителя [55], а также при равномерной засветке светом низкой интенсивности в поверхностном проявителе первоначально экспонированных фотослоев [2, с. 186].

По-видимому, и при спектральной сенситивизации может реализоваться двухстадийный перенос электронов с первичным переносом электронов от  $Kr^*$  на поверхностные или подповерхностные ионы серебра с образованием серебряных атомов или предцентров скрытого изображения с последующей перелокализацией электронов с этих ловушек на центры светочувствительности либо термически, либо туннельно. Согласно кинетической модели Джеймса [52], для спектральной сенситивизации негативного процесса не обязательно превышение  $v_{\text{ок}}$  красителя над дном зоны проводимости (см. рис. 1, А). Переход электрона из  $Kr^*$  в зону проводимости возможен и тогда, когда  $v_{\text{ок}}$  лежит ниже зоны проводимости  $AgHal$  (см. рис. 1, Б). В этом случае электрон из  $Kr^*$  может быть захвачен поверхностной ловушкой и определенное время находится в этой ловушке, пока в результате флуктуации термической энергии не будет возбужден в зону проводимости. Вероятность перехода электрона из ловушки в зону проводимости, а следовательно, и вероятность образования скрытого фотографического изображения определяются временем жизни электрона в ловушке  $\tau$ . Это время связано с глубиной ловушки  $\Delta E$  соотношением  $\Delta E = (\ln v\tau)kT$ , где  $v$  — частота колебаний электрона в ловушке, приблизительно равная  $10^{12}$  для электрона, захваченного в кристалле;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура. Например, для  $\Delta E = 0,24 \text{ эВ}$  время  $\tau = 10^{-8} \text{ с}$ , для  $\Delta E = 0,6 \text{ эВ}$   $\tau = 10^{-2} \text{ с}$ , а для ловушки с глубиной  $\Delta E = 1,1 \text{ эВ}$  переход электрона в зону проводимости возможен лишь за  $\tau = 10^6 \text{ с}$ . Следует отметить, что, по Джеймсу, образование скрытого фотографического изображения в процессе спектральной сенситивизации определяется не только вероятностью появления фотоэлектронов в зоне проводимости  $AgHal$ , но в значительной степени конкурентными реакциями, отягченными электронами из зоны проводимости или из поверхностных ловушек от построения скрытого фотографического изображения [47]. Вслед этих конкурентных реакций зависит как от энергетического состояния молекул красителей, так и от влияния факторов среды — кислорода, влаги, температуры,  $pAg$  и др. [45].

Убедительным свидетельством в пользу переноса электронов от  $Kr^*$  по системе уровней под зоной проводимости  $AgHal$  является эксперимент с  $AgHal$ -эмульсиями, содержащими в микрокристаллах ионы  $Ir^{2+}$ . Гилманом [56] показано, что глубинное скрытое изображение в таких эмульсиях образуется при спектральной сенситивизации красителями с  $E_{\text{ок}}^{\text{ок}}$  вплоть до  $-0,25 \text{ В}$  (отн.  $Ag/AgCl$ -электрода). Рассматривается термическое возбуждение электронов в зону проводимости, хотя возможен туннельный перенос электронов по системе перекрывающихся уровней примесных ионов. Промежуточный захват электронов ионами  $Ir^{2+}$  в решетке  $AgHal$  показан методом ЭПР [57].

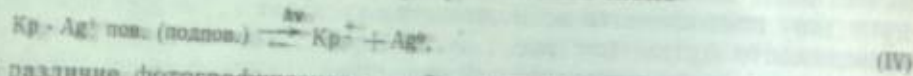
Если принять во внимание значительный окислительный потенциал системы  $Ag^+/Ag$ , то восстановление фотозвужденным красителем поверхностных ионов серебра, находящихся в контакте (или на определенном расстоянии, порядка  $10 - 20 \text{ \AA}$ ) с красителем, возможно практически для всех красителей [18]. Следует отметить, что даже при избытке ионов  $Br^-$  в эмульсии покрытая избыточными ионами брома поверхность составляет меньше 20% всей поверхности [58].

При подобном подходе к спектральной сенситивизации центр тяжести проблемы переносится на вопросы эффективности разделения зарядов, образующихся в первичном акте, а следовательно, на вопросы вероятности обратной рекомбинации зарядов. Следует отметить, что это обычная проблема, характерная для всех химических окислительно-вос-



становительных реакций, и она решается в основном за счет стабилизации конечных состояний. В случае галогенидов серебра такая стабилизация возможна благодаря быстрой релаксации образующихся состояний в результате электростатического взаимодействия со средой, а также за счет последующего пространственного удаления электронов эстафетным их перемещением по поверхностным (или подповерхностным) ионам серебра или по примесным катионам. Уникальность галогенида серебра в этом отношении может определяться большой вероятностью образования частиц (молекул) серебра, при котором выигрывается энергия межатомной связи. Известно, что энергия диссоциации молекулы  $Ag_2$  на атомы равна 1,8 эВ [59]. Теплота образования молекулы  $Ag_2$   $\Delta H = 1,74$  эВ [60].

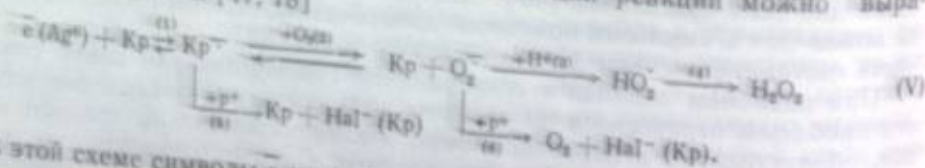
Если предположить, что первичный акт для всех красителей единообразен и заключается в переносе электронов на поверхностные ловушки, и в первую очередь на ионы серебра согласно схеме



то различие фотографического действия красителя определяется не столько кинетикой первичного акта, сколько кинетикой вторичных реакций образовавшихся атомов серебра с компонентами фотографического слоя и в основном вторичных химических процессов окисления образовавшихся атомов или частиц серебра. Кинетика же вторичных реакций связана со строением и с окислительно-восстановительными потенциалами красителей. Речь идет о так называемых процессах саморедесенсибилизации красителей [18]. По роли красителей в процессах саморедесенсибилизации их можно разделить на два основных типа [61] по аналогии с классификацией красителей по их десенсибилизирующему действию [22, с. 272]. Красители I типа характеризуются значительным средством к электрону, красители II типа отличаются значительной энергией ионизации и малым средством к электрону.

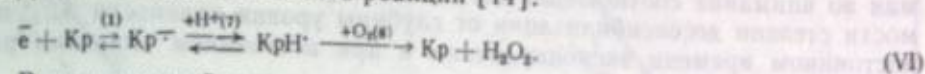
### ДВУХСТАДИЙНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ (РЕАКЦИИ ДАЮТ ДЕСЕНСИБИЛИЗАЦИЮ КРАСИТЕЛЯ ПУТИ А)

Процессы окисления продуктами первичной фотохимической реакции с участием молекул красителей в основном состоянии характерны для красителей I типа с относительно высоким потенциалом окисления  $E_{ок}^{red} \approx 1,0$  В по отношению к насыщенному хлорному электроду — в частности, к которым относится, например, инфракрасный чувствительный краситель МоБиГ. Эти процессы обуславливают десенсибилизацию  $AgHal$  красителя, которая выражается в снижении собственной (своей) светочувствительности негативного фотоэмульсионного материала. Десенсибилизацию связывают с захватом красителем фотоэлектронов из зоны проводимости или из поверхностных ловушек электронов с последующими необратимыми реакциями захваченных электронов с  $O_2$ ,  $H_2O$  и дырками [62, 75, 63, 64, 45, 47, 16]. Граничный потенциал десенсибилизации оценив около  $E_{гд}^{red} \approx -0,9$  —  $-1,0$  В (отн. нас. х. э.) [5, 33]. Обзор работ по влиянию кислорода и влаги на фотографические свойства спектрально-сенситивированных фотографических слоев сделан Джеймсом [47]. Последовательность протекающих при десенсибилизации реакций можно выразить в виде схемы [47, 18]



В этой схеме символы  $e$  и  $p^+$  относятся к электрону или дырке, образу-

щимся при фотовозбуждении  $AgHal$ , либо  $p^+$  — дырка красителя, возникающая при окислении его дыркой  $AgHal$ ;  $Ag^0$  — атом серебра на поверхности  $AgHal$  (предцентр скрытого изображения). Не исключается и другая последовательность реакций [14]:



В приведенной схеме процесса (V) электрон из зоны проводимости или из поверхностной ловушки ( $Ag^0$ ) захватывается красителем в основном состоянии с образованием его аннион-радикала (следует отметить, что так как обычно цианиновые красители являются катионами, то при захвате электрона они на самом деле превращаются в нейтральные радикалы). Электрон из  $Kr^{\cdot-}$  далее переносится на кислород с образованием супероксидного аниона  $O_2^{\cdot-}$ . Подобная реакция может быть облегчена за счет образования комплекса  $[Kr \cdot O_2]$ , существование которого было предположено Хейманом [65]. Аннион-радикал кислорода, как хорошо известно, легко протонируется с образованием радикала  $HO_2^{\cdot}$ , обладающего значительно большим средством к электрону, чем  $O_2$ . Поэтому  $HO_2^{\cdot}$  может легко захватывать электрон с образованием  $HO_2^-$  и далее при протонировании перекиси водорода. В результате электроны отвлекаются от образования скрытого фотографического изображения на образование  $H_2O_2$ . Кроме того, возможна рекомбинация электронов  $Kr^{\cdot-}$  или  $O_2^{\cdot-}$  с дырками (стадии 5, 6 схемы V).

Влияние кислорода, влаги и красителей на время жизни серебряных предцентров хорошо изучено. Согласно данным работ [66, 67], время жизни серебряных предцентров резко уменьшается в присутствии кислорода и влаги по сравнению с временем жизни в вакууме. Это время зависит от огранки кристаллов и химической сенсibilизации и составляет для кубических МК  $10^{-1}$  —  $10^{-2}$  с, а для октаэдрических  $10^{-1}$  —  $6 \cdot 10^{-2}$  с. В вакууме или в инертной атмосфере оно возрастает до секунд (до  $10^2$  с). Характерно, что в сухом воздухе ( $O_2$  без  $H_2O$ ) или во влажном азоте это время также велико (секунды), т. е. для разрушения предцентров нужны и кислород, и  $H_2O$  (стадии 2 и 3 схемы V). Особенно сильно сокращается время жизни предцентра в присутствии десенсибилизирующего красителя — феносафранина [66]. Куге и сотр. изучена [68] кинетика окисления серебряных предцентров в присутствии кислорода и влаги. Ими же сделан [69] анализ влияния кислорода и воды на количество проявляемых после экспонирования зерен  $AgHal$ .

Согласно приведенным схемам (V) и (VI) процессов десенсибилизации, краситель в основном состоянии играет роль как бы промежуточного переносчика электронов на  $O_2$  и протоны, т. е. речь идет о катализе красителем процессов окисления с участием кислорода и протонов воды. При этом, как и в любых каталитических реакциях, в данном случае превращение одностадийной реакции окисления в ряд последовательных реакций, в каждой из которых энергия активации процесса меньше, чем в одностадийной, должно приводить к ускорению суммарного процесса. Промежуточное участие красителя на стадии I схем (V), (VI) может определяться рядом факторов — средством молекулы к электрону, положительным зарядом хромофорной части красителя, протяженностью молекулы, а следовательно, значительным сечением захвата электронов. При этом вероятность стадии I должна возрастать с ростом средства молекулы красителя к электрону, т. е. с увеличением значения  $E_{ок}^{red}$ .

Степень десенсибилизации (СД) можно выразить в виде критерия

$$\lg СД = 100 \lg \left[ \frac{S_{эм, Kr}}{S_{с, Kr}} \right], \quad (6)$$

где  $S$  — светочувствительность за синим светофильтром для определенной критериальной плотности почернения слоя. Если принять, что ли-







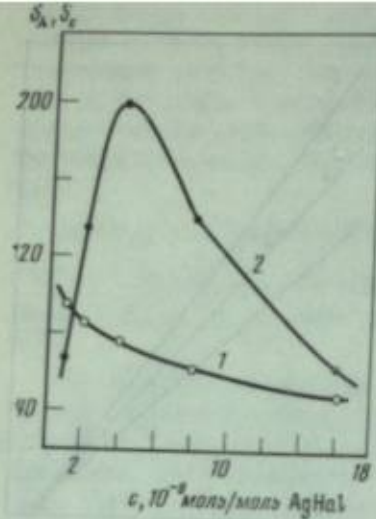


Рис. 7. Зависимость собственной  $S_1$  (1) и дополнительной  $S_2$  (2) светочувствительности эмульсии, sensibilizированной 3,3'-диэтилтрикарбонанинидидом, от концентрации красителя (рAg 8)

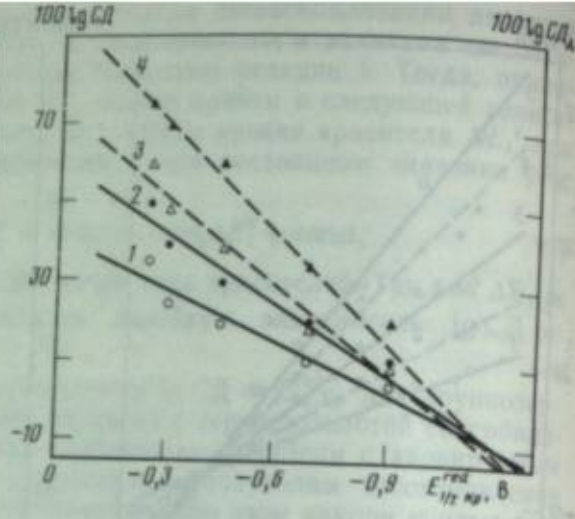


Рис. 8. Зависимость  $\lg CD$  (1, 2) и  $\lg CD_0$  (3, 4) от  $E_{1/2, Kp}^{red}$  для эмульсий «ядро — оболочка» (1, 3) и «ядро» (2, 4), sensibilizированных 3,3'-диэтилтрикарбонанинидидом. Концентрация красителя  $0,5 \cdot 10^{-4}$  десенсибилизаторов  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal; рAg 8

влажной атмосфере без  $O_2$ , в то время как одновременное присутствие  $O_2$  и  $H_2O$  резко подавляло чувствительность. Было изучено [75] влияние  $H_2O$  на чувствительность инфрахроматических особомелкозернистых AgBr-слоев. Показан рост спектральной чувствительности слоя после его высушивания, тем больше, чем больше величины  $E_{1/2, Kp}^{red}$  и рAg.

Необходимо заметить, что самодесенсибилизация красителя может быть в принципе обусловлена не только окислением серебряных предцентров по схеме (V), но и непосредственным переносом электронов (или энергии) от  $Kp^*$  к соседней молекуле красителя в основном состоянии. В случае такого переноса электронов последующая совокупность реакций самодесенсибилизации может быть аналогична приведенной на схемах (V), (VI) (стадии 2—8). Подобные процессы диссипации энергии при росте концентрации красителя рассматривает, например, Мунсенс [76, 77]. Однако изучение процессов десенсибилизации и самодесенсибилизации [70], выполненное на эмульсиях типа «ядро—оболочка» (ядро — AgBr(J),  $\bar{d}=1$  мкм; оболочка — AgBr,  $\bar{h}=0,02$  мкм), дает определенное предпочтение схеме окисления серебряных предцентров. На эмульсии «ядро—оболочка» вероятность взаимодействия красителей в фотовозбужденном и основном состояниях должна изменяться незначительно, однако, как следует из рис. 8, на эмульсии этого типа наблюдается существенное уменьшение как десенсибилизации, так и селективной десенсибилизации в области спектральной sensibilizации (ср. кривые 1 с 2 и 3 с 4). Уменьшение вклада процессов десенсибилизации МК может быть следствием меньшей вероятности окисления предцентров в глубь МК на подповерхностные центры акцептирования электронов [78—82, 56]. Именно это свойство эмульсий «ядро—оболочка» и эмульсий с  $I^{2+}$  позволило существенно увеличить концентрацию спектральных sensibilizаторов и эффективность самой спектральной sensibilizации [78—82, 56].

В результате рассмотрения роли процессов самодесенсибилизации красителей в формировании спектральной чувствительности галогенсе-

ребряных фотоматериалов автором был сделан [18] следующий вывод: «Если изложенные выше предположения справедливы, то процесс спектральной sensibilizации негативных галогенсеребряных эмульсий определяется не первичной фотореакцией, а кинетикой вторичных реакций, т. е. реакций самодесенсибилизации. Поэтому теория спектральной sensibilizации таких материалов должна быть в первую очередь теорией самодесенсибилизации красителей. Следует отметить, что это положение справедливо лишь в том случае, если в понятие десенсибилизации включать десенсибилизацию (и самодесенсибилизацию) по дырочному механизму». Самодесенсибилизация по дырочному механизму будет рассмотрена ниже. Из сформулированного положения следует, что основная проблема повышения эффективности спектральной sensibilizации — это проблема ингибирования (торможения) вторичных реакций самодесенсибилизации красителей. Каковы возможные пути торможения этих реакций?

#### 4. ИНГИБИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ САМОДЕСЕНСИБИЛИЗАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ I ТИПА (ПРОЦЕССЫ СУПЕРСЕНСИБИЛИЗАЦИИ)

Известен ряд методов повышения спектральной чувствительности фотографических слоев, sensibilizированных красителями с низким уровнем фотовозбужденного электрона ( $E_{1/2, Kp}^{red} > -1,0$  В), в том числе инфрахроматическими красителями. Эти методы, объединяемые под общим названием гиперсенсibilizации, могут быть рассмотрены с единой точки зрения процессов самодесенсибилизации красителей согласно схеме (V).

Значительный рост спектральной чувствительности фотослоев с красителями I типа наблюдается при повышении концентрации ионов серебра в эмульсии [2, с. 264]. На этом основан метод гиперсенсibilizации слоев купанием в растворе соли серебра либо в воде. В рамках представленной схемы (V) самодесенсибилизации красителя гиперсенсibilizация связана с тем, что равновесие стадии 1 смещается влево, т. е. затрудняется окисление  $Ag^*$  красителем. Гиперсенсibilizация инфрахроматических фотоматериалов обработкой в триэтаноламине или в других основаниях (в том числе в водном растворе аммиака) сводится к элиминированию стадии 3 благодаря уменьшению концентрации протонов. Это способствует смещению равновесий стадий 1 и 2 в сторону предцентров  $Ag^*$ . Стадия 3 также исключается при гиперсенсibilizации фотослоев прогревом за счет удаления из слоя влаги. При уже отмечавшемся вакуумировании слоев перед экспонированием [47] из фотоматериала удаляются летучие компоненты —  $O_2$  и  $H_2O$ . Благодаря этому, по-видимому, ингибируются реакции с  $O_2$  и  $H^+$  на стадиях 2—4 и равновесие реакции 1 смещается влево, в сторону серебряной частицы.

Следует отметить, что применение длительного вакуумирования в реальных условиях эксплуатации фотографических слоев весьма неудобно. Гиперсенсibilizация в растворах солей серебра и оснований маловоспроизводима, и, кроме того, фотоматериалы после подобной обработки быстро вуализуют. Чувствительность прогретых слоев уменьшается при эксплуатации фотоматериалов в условиях обычной влажности, при этом тем в большей степени, чем больше влажность среды и продолжительность съемки.

Однако эффект, подобный вакуумированию, может быть достигнут при других способах ингибирования реакций самодесенсибилизации на стадиях 1—6 [26, 18, 83]. Для ингибирования стадии 1 молекулы красителя должны быть отделены от поверхности AgHal, на дефектах которой может происходить захват электронов от  $Kp^*$ . Речь идет о своеобразной изоляции молекул красителя от AgHal, которая, однако, не должна препятствовать переносу электрона от  $Kp^*$ , т. е. между красителем и AgHal должна быть создана «прокладка», которая достаточно прони-



цаема для фотовозбужденных электронов и непроницаема для электронов, захваченных ловушками на поверхности AgHal. Подобная изоляция важна и с точки зрения элиминирования реакций рекомбинации электронов с катион-радикалами красителей. Возможно, что особо важную роль играет отделение красителя не от всей поверхности AgHal, а лишь от фотографически активных центров локализации фотоэлектронов — продуктов химической сенсibilизации. В этом случае роль органических прокладок такая же, как оболочек AgHal в эмульсиях типа «ядро—оболочка» или в эмульсиях с глубинными центрами захвата электронов, созданными введением ионов  $Ig^{2+}$  при эмульсификации. Уже отмечалось, что на таких эмульсиях резко уменьшается десенсибилизирующее действие красителей I типа [78—82, 56, 84].

Необходимо отметить, что проблема эффективного разделения зарядов в процессе фотореакции, в том числе за счет уменьшения обратной рекомбинации зарядов с помощью так называемых мембран, является общей и одной из основных проблем сенсibilизированного фотолита, и в частности сенсibilизированного фотолита воды [85, 86].

Весьма перспективным представляется торможение реакций с  $O_2$  и  $H^+$  на стадиях 2—5 путем изоляции молекул красителей от  $O_2$  и  $H_2O$  с помощью гидрофобных органических соединений, вводимых на стадии изготовления фотографических эмульсий [18, 26].

A priori можно предположить, что для создания «прокладки» между AgHal и красителями необходимы органические вещества, хорошо адсорбирующиеся на AgHal, в то же время соединения, ингибирующие реакции на стадиях 2—4 и 6, напротив, не должны адсорбироваться на AgHal, однако они должны быть в достаточной степени гидрофобными веществами, чтобы при введении в водно-желатиновую эмульсию могли высаживаться на микрокристаллах AgHal и создавать своеобразную оболочку, защищающую краситель от  $O_2$  и  $H_2O$ .

Хорошо известно применение веществ, адсорбирующихся на AgHal, в качестве суперсенсibilизаторов фотографических материалов. Ристер [87, 88] показал, что при введении ряда сульфомеркаптопроизводных гетероциклических оснований некоторые красители, в том числе азометиновые, малоэффективные в обычных условиях и даже десенсибилизирующие, становятся эффективными спектральными сенсibilизаторами. Согласно модели «клея» Ристера, суперсенсibilизаторы (потенциаторы) закрепляются меркаптогруппами на ионах  $Ag^+$  поверхности микрокристаллов. В то же время своими сульфогруппами они взаимодействуют с положительно заряженными молекулами красителей с образованием солеобразных продуктов, удерживая тем самым молекулы красителя на некотором расстоянии от AgHal (арочная структура). Образование подобной структуры адсорбированного красителя, по мнению Ристера, способствует более эффективной передаче энергии или электронов от  $Kr^*$  к AgHal, а также уменьшению десенсибилизации путем захвата красителем фотоэлектронов. Это совпадает с выводами О'Брайна [89], который считает, что эффективность сенсibilизации больше в том случае, если краситель зафиксирован на расстоянии 10—20 Å над поверхностью AgBr.

Уже сравнительно давно ряд веществ, адсорбирующихся на AgHal, применяют для суперсенсibilизации инфрахроматических фотоматериалов. Кэрролом и Джонсом [90], а также Вомпе с сотр. [91, 92] описано суперсенсibilизирующее действие на инфрахроматические красители бис-триазиниламинопроизводных стильбен-*o,o'*-дисульфокислоты. Кроме того, суперсенсibilизирующее и антиувалирующее действие оказывают алкильные производные 4-окси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазинидена (например, 2-гептилпроизводное) [93, 94] и различные триарилфосфины [95—98].

Необходимо отметить, что принятый в литературе механизм суперсенсibilизации Гельмана [99], для реализации которого необходимо, чтобы суперсенсibilизатор окислялся легче, чем краситель, в данном

случае неприменим, так как суперсенсibilизаторы, как правило, более трудноокисляемые соединения, чем красители [83]. Таким образом, механизм действия суперсенсibilизаторов этого типа на инфрахроматические слои неясен и поиск их является чисто эмпирическим. Характерно, однако, что перечисленные выше соединения адсорбируются на AgHal [100, 101], а поэтому в принципе могут выполнять роль «изолятор» красителя от AgHal.

Исследован [102—104] механизм суперсенсibilизирующего действия соединений описанного типа, а также N-окси азаметина, которая не адсорбируется на AgHal [100], однако вызывает эффект суперсенсibilизации инфрахроматических фотослоев. Исследования проводили [103, 104] на особомелкозернистой прозрачной AgBr(J)-эмульсии со средним размером МК  $\bar{d}=0,05$  мкм, спектрально сенсibilизированной тиопентикарбоцианинами. Суперсенсibilизирующее действие органических соединений различных классов изучено в интервале  $pAg$  4,6—9,0. Применение прозрачной эмульсии позволило измерить спектры поглощения слоев в ИК-области спектра. Эмульсию сенсibilизировали следующими цианинами: 3,3'-диэтил-9,11,9',11'-бис(β,β-диметилтриметил)тиопентикарбоцианиниодидом (Кр-1), 3,3'-диэтил-9,11-(β,β-диметилтриметил)тиотетракарбоцианиниодидом (Кр-2) и 3,3'-диэтил-10,12-триметилтиотрикарбоцианиниодидом (Кр-3). Для суперсенсibilизации применяли ди(*n*-анизил)фенилфосфин (С-1), 2-гептил-4-окси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазиниден (С-2), динатриевую соль *n,n'*-бис(4,6-дифеноксид-1,3,5-триазинил-2-амино)стильбен-*o,o'*-дисульфокислоты (С-3), N-окись азаметина (С-4), 1,2-диоксибензол (С-5) и их комбинации.

В опытах без суперсенсibilизаторов было показано, что интенсивность основных полос поглощения красителей зависит от  $pAg$ , при этом с уменьшением  $pAg$  наблюдается рост поглощения и стабильности адсорбированного красителя. Это особенно наглядно проявляется на тиопентикарбоцианине (Кр-1). Как следует из рис. 9, а, значительное увеличение поглощения красителя имеет место при изменении  $pAg$  от 7,6 до 5,6, при этом максимум полосы поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра. Увеличение поглощения и стабильности адсорбированного красителя (в процессе выстаивания расплавленной эмульсии) может быть связано с образованием на поверхности AgHal комплексов типа  $[Kr \cdot Ag_{\text{ком}}^+]$  [105, 83, 18]. Это же может быть причиной коротковолнового сдвига полосы поглощения, так как при образовании связи между метиновым атомом углерода цепи и  $Ag_{\text{ком}}^+$  должно нарушаться полиметиновое состояние красителя и, как следствие, наблюдаться гипсохромный сдвиг поглощения. Таким образом, речь идет об образовании комплекса с переносом заряда между красителем и поверхностными ионами серебра, а следовательно, о реальности первичного акта спектральной сенсibilизации по схеме (IV) в виде фотораспада комплекса с переносом заряда.

При уменьшении  $pAg$  происходит увеличение дополнительной чувствительности ( $S_d$ ; рис. 9, б), степень которого возрастает с удлинением волны поглощаемого света. При этом прирост длинноволновой чувствительности, даже с поправкой на увеличение собственной чувствительности, превышает прирост поглощения.

Введение соединений С-1, С-4 и их композиции в эмульсию с тиопентикарбоцианином также вызывает рост поглощения слоев. На рис. 10, а приведены данные для  $pAg$  5,6. Характерно, что ди(*n*-анизил)фенилфосфин сдвигает полосу поглощения красителя в длинноволновую область спектра. Рост дополнительной чувствительности показан на рис. 10, б. Аналогичная картина роста поглощения и чувствительности при введении суперсенсibilизаторов наблюдалась для слоев, сенсibilизированных тиотетра- и тиотрикарбоцианинами. Соединения С-2 и С-3, так же как С-1, вызывают длинноволновый сдвиг основной полосы поглощения. Результаты иллюстрируются на рис. 11 и в табл. 1. В графе 4 таблицы



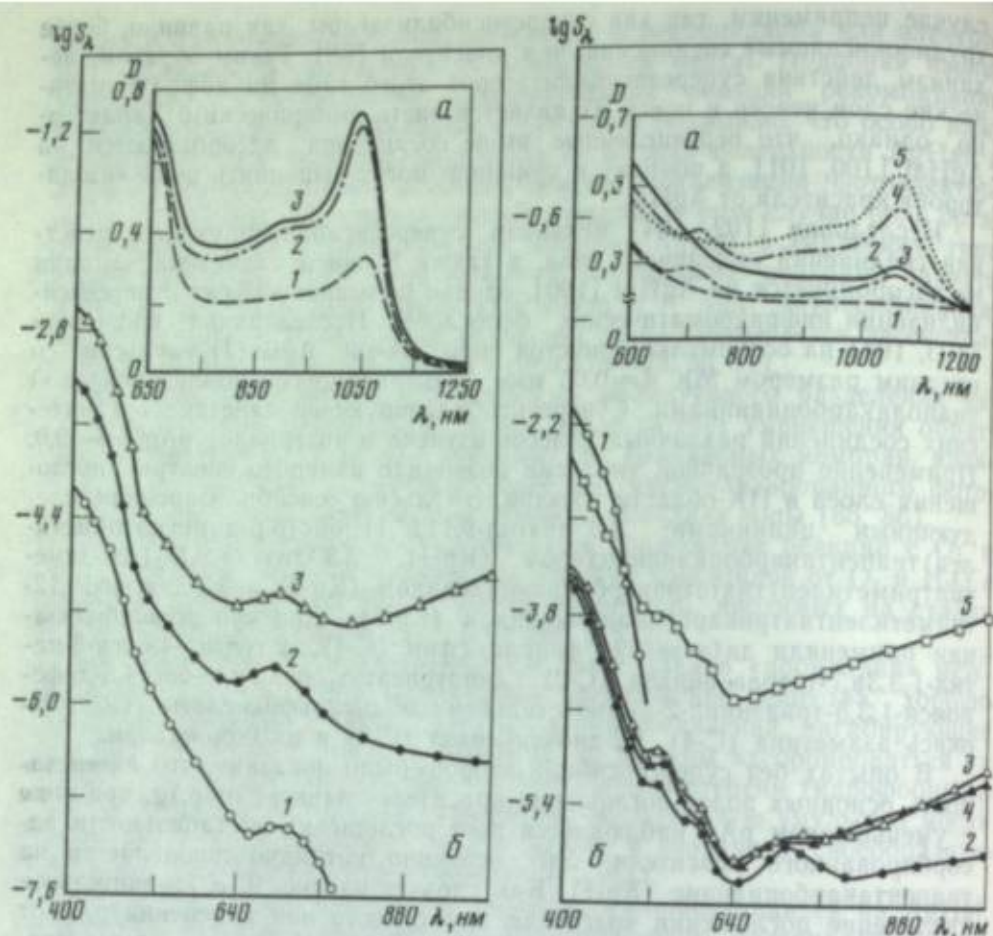


Рис. 9. Спектры поглощения эмульсии (а) и кривые спектральной чувствительности (б) слоев, сенсibilизированных Кр-1 при рAg 7,6 (1), 5,6 (2), 4,6 (3). Концентрация красителя  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal

Рис. 10. Спектры поглощения (а) и кривые спектральной чувствительности (б) слоев без красителя (1), с Кр-1 (2) и с Кр-1 в присутствии суперсенсibilизаторов С-4 (3), С-1 (4) и С-1+С-4 (5) при рAg 5,6. Концентрация Кр-1  $4 \cdot 10^{-4}$ , суперсенсibilизаторов  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/моль AgHal

дано отношение оптических плотностей фотослоев с красителем и с суперсенсibilизатором (С) и с одним красителем, а в графе 5 — соответствующее отношение величин спектральной чувствительности. Для учета изменения собственной чувствительности AgHal ( $S_{\lambda_{200}}$ ) вводилась поправка  $n = S_{\lambda_{200}(Kp)}/S_{\lambda_{200}(Kp+C)}$  (графа 6).

Наблюдаемый прирост дополнительной чувствительности под действием суперсенсibilизаторов в большинстве случаев превышает прирост поглощения (см. графы 4 и 5 табл. 1). Таким образом, действие этих соединений в какой-то степени аналогично отмеченному действию ионов серебра (рAg). Следует иметь в виду, что добавление суперсенсibilизаторов вызывает рост собственной чувствительности, при этом для Кр-1 и Кр-2 — за счет уменьшения десенсibilизации красителей (см. рис. 10). С поправкой на рост собственной чувствительности суперсенсibilизирующее действие С-1, С-2, С-3, С-5 проявляется для всех случаев, приведенных в табл. 1, а действие С-4 — лишь в определенном интервале рAg и падает с ростом рAg (см. опыты 2, 5, 9, 14 табл. 1).

Рост поглощения, а следовательно, частично и рост чувствительности в присутствии суперсенсibilизаторов, по-видимому, связаны с увеличением адсорбции и стабильности адсорбированного красителя. Это

Таблица 1  
Влияние суперсенсibilизаторов на поглощение и светочувствительность инфракрасных фотослоев

Номер опыта	Кр	С	$\frac{D_{Kp+C}}{D_{Kp}}$	$\frac{S_{\lambda(Kp+C)}}{S_{\lambda(Kp)}}$	$\frac{S_{\lambda(Kp+C)}}{S_{\lambda(Kp)}} \cdot n$
$\lambda = 980$ нм; рAg 7,6					
1	Кр-1*	С-1	—	13	4,8
2		С-4	—	1,6	0,6
3		С-1+С-4	—	32	9,5
$\lambda = 980$ нм; рAg 5,6					
4	Кр-1	С-1	4,0	4,3	3,8
5		С-4	1,7	4,6	3,6
6		С-1+С-4	5,7	100	11
$\lambda = 935$ нм; рAg 9,0					
7	Кр-2	С-1	12	93	40
8		С-2	7,0	8,9	5,6
9		С-4	4,3	2,5	0,4
10	Кр-2	С-1+С-4	13	590	47
11		С-2+С-4	15	710	83
$\lambda = 935$ нм; рAg 7,6					
12	Кр-2	С-1	1,9	11	7,1
13		С-2	2,1	15	12
14		С-4	1,5	13	5,9
15	Кр-2	С-1+С-4	2,3	83	22
16		С-2+С-4	2,7	63	19
$\lambda = 825$ нм; рAg 9,0					
17	Кр-3	С-3	1,6	7,1	2,0
18		С-4	1,2	2,8	1,2
19		С-5	1,5	5,6	2,5
20	Кр-3	С-3+С-4	1,7	28	6,6
21		С-3+С-5	1,8	22	5,9

\* Для опытов 1—3 величины не приведены из-за малых значений D.

можно объяснить уменьшением донорно-акцепторного взаимодействия адсорбированного красителя с компонентами дисперсионной среды (водой, желатиной и др.) и изоляцией реакционных центров красителей органическими (в том числе гидрофобными) соединениями [105].

Необходимо подробнее остановиться на действии композиций суперсенсibilизаторов. Композиции обуславливают большее увеличение поглощения, чем индивидуальные суперсенсibilизаторы. Это увеличение в ряде случаев близко к аддитивному либо меньше его (см. табл. 1, графа 4). В то же время прирост дополнительной чувствительности, даже с поправкой на  $\Delta S_{\lambda_{200}}$ , в большинстве случаев является супераддитивным, т. е. превышающим (иногда значительно) сумму эффектов от индивидуальных суперсенсibilизаторов (см. табл. 1, графы 5 и 6). Супераддитивность особенно наглядно проявляется при повышенных значениях рAg (рAg 9,0 для Кр-2; рAg 7,6 для Кр-1). Таким образом, рост дополнительной чувствительности значительно превосходит прирост поглощения слоев. Характерно, что применение композиций суперсенсibilизаторов С-1, С-2, С-3 не вызывает супераддитивного эффекта и таковой наблюдается лишь при использовании этих суперсенсibilизаторов с С-4 и С-5.



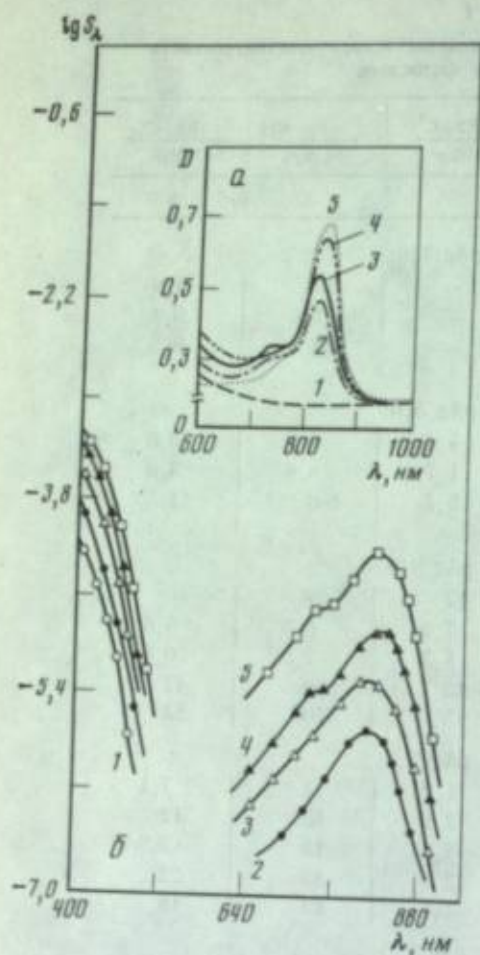


Рис. 11. Спектры поглощения (а) и кривые спектральной чувствительности (б) слоев без красителя (1), с Кр-3 (2) и с Кр-3 в присутствии суперсенситизаторов С-4 (3), С-3 (4), С-3+С-4 (5) при рAg 9

Концентрация Кр-3  $2 \cdot 10^{-4}$ , суперсенситизаторов  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal

Поскольку суперсенситизаторы лишь в незначительной степени изменяют положение максимума поглощения адсорбированных красителей, может быть сделан вывод, что эти соединения практически не влияют на положение энергетических уровней красителей. Наличие суперрадикального эффекта для композиций суперсенситизаторов двух типов — адсорбирующихся (С-1, С-2, С-3) и слабо адсорбирующихся (С-4 и С-5) на AgHal [100] — является определенным доказательством различного механизма действия соединений.

Особенно следует отметить, что величина относительного квантового выхода спектральной сенситизации  $\Phi_r^{120}$  для слоев, содержащих трипентакарбонцианин и композицию С-1+С-4 (рAg 5,6), в области  $\lambda \approx 1000$  нм равна 0,14. Это значение лишь в несколько

раз меньше величин  $\Phi_r^{120}$  для фотоматериалов, сенситизированных к видимому свету, несмотря на двойное уменьшение кванта света, что является убедительным свидетельством отсутствия энергетических ограничений в первичном акте спектральной сенситизации красителями с глубокими уровнями фотовозбужденного электрона ( $E_{1/2, \text{Кр-1}}^{\text{red}} = -0,60$  В, нас. к. э.).

Более подробно суперрадикальное действие композиций суперсенситизаторов С-1+С-4 и С-2+С-4 было исследовано на крупнозернистой ( $\bar{d}=1$  мкм) высокочувствительной AgBr(J)-эмульсии, сенситизированной трипентакарбонцианином при рAg 7,2 и 7,8 [102]. Суперсенситизацию изучали в широком интервале времени экспонирования фотослоев —  $10^2$ — $10^{-11}$  с. При временах порядка  $10^{-5}$ — $10^{-11}$  с для экспонирования использовали лазер на YAG: Nd с  $\lambda=1060$  нм, а при временах  $5 \cdot 10^{-2}$ — $1,6 \cdot 10^2$  с слои экспонировали на сенситометре ФСР-41 за интерференционным светофильтром с  $\lambda=1050$  нм. Коэффициент суперсенситизации (К) характеризовали отношением дополнительной чувствительности слоя с данным суперсенситизатором (или с композицией суперсенситизаторов) к светочувствительности слоя без суперсенситизаторов. Результаты представлены в табл. 2.

Как следует из табл. 2, введение суперсенситизаторов в спектрально-сенситизированные слои приводит к значительному повышению чувствительности, однако степень суперсенситизации разная. Наибольший эффект суперсенситизации наблюдается для ди(п-анил)фенилфосфина (см. табл. 2, графа 3). Для композиций суперсенситизаторов характерен суперрадикальный эффект, особенно при рAg 7,8 (см. табл. 2, графы 3—7). Наибольшая степень суперсенситизации

Таблица 2  
Зависимость эффекта суперсенситизации инфракрасных фотослоев от применяемых суперсенситизаторов и от длительности экспонирования

Номер опыта	Время экспонирования, с	$K_{C-1}$	$K_{C-2}$	$K_{C-4}$	$K_{C-1+C-4}$	$K_{C-2+C-4}$
рAg 7,2						
1	$1,6 \cdot 10^2$	10	6,0	6,0	33	25
2	9	11	7,0	8,5	50	26
3	$5 \cdot 10^{-2}$	16	10	14	120	50
4	$1 \cdot 10^{-2}$	17	7,0	10	100	50
5	$1,2 \cdot 10^{-4}$	15	6,0	10	100	50
6	$3 \cdot 10^{-11}$	12	4,0	8,5	125	60
рAg 7,8						
7	$1,5 \cdot 10^2$	10	10	8,0	70	70
8	9	13	10	12	100	70
9	$5 \cdot 10^{-2}$	16	11	14	160	180
10	$1 \cdot 10^{-2}$	16	10	6,0	200	100
11	$1,2 \cdot 10^{-4}$	20	12	7,0	250	110
12	$3 \cdot 10^{-11}$	17	8,0	4,5	330	170

определена для композиции С-1+С-4 (см. табл. 2, графа 6). Обращает на себя внимание, что величина К сравнительно мало изменяется (не более чем в 2—3 раза) в широком интервале времени экспонирования, охватывающем 13 порядков величины. Это возможно, если суперсенситизаторы мало влияют на первичный акт фотохимической реакции, а их действие проявляется на более медленных вторичных стадиях процесса образования скрытого фотографического изображения.

Особый интерес представляют результаты для смесей суперсенситизаторов. Коэффициенты суперсенситизации композициями значительно превышают сумму коэффициентов для индивидуальных соединений, а в некоторых случаях почти равны или даже превосходят произведения показателей для индивидуальных веществ (см. табл. 2, графы 3—7). Как уже отмечалось, наличие суперрадикального действия композиций может быть следствием различного механизма действия соединений, образующих композицию, а тот факт, что в большинстве случаев коэффициенты ближе к произведению, чем к сумме индивидуальных показателей, можно рассматривать как результат суперсенситизирующего действия веществ на последовательных стадиях процесса самодесенситизации, представленного в виде схемы (V). Поскольку соединение С-4 (и 1,2-диоксibenзол) не имеет специфического сродства к AgHal и плохо адсорбируется на нем [100], то, вероятнее всего, оно ингибирует самодесенситизацию на стадиях 2—4 и 6 схемы (V) путем изоляции молекул красителя от  $O_2$  и  $H_2O$ . Таким образом, его действие подобно вакуумированию [18, 83]. N-окись азаметина является гидрофобным соединением, а потому при его введении в водно-желатиновую эмульсию оно может высаживаться на МК AgHal и создавать своеобразную оболочку вокруг них, тем самым способствуя удалению кислорода и воды с поверхности МК. Суперсенситизирующее действие соединений С-1, С-2 и С-3, возможно, связано с торможением реакций на стадии 1 схемы (V), т. е. эти соединения благодаря известной адсорбции на AgHal [100, 101] могут как бы отделять краситель от AgHal и тем самым препятствовать захвату электронов. Нельзя исключить уменьшения под действием этих соединений вероятности непосредственного переноса электрона (или энергии) от  $Kr^+$  к красителю в основном состоянии [77].

Различное действие суперсенситизаторов схематически изображе-



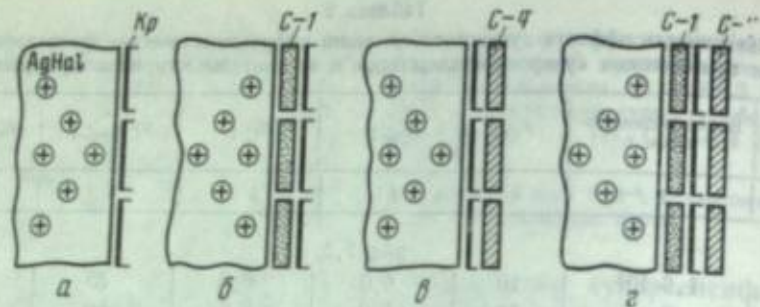


Рис. 12. Схематическое изображение действия суперсенситизаторов в фотографических слоях, сенситизированных красителями I типа  
а — один Кр; б — Кр+С-1; в — Кр+С-4; г — Кр+С-1+С-4

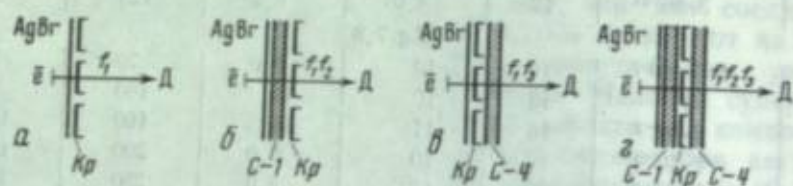


Рис. 13. Схема процессов суперсенситизации фотографических слоев, спектрально-сенситизированных красителем I типа (а), индивидуальными органическими суперсенситизаторами С-1 (б), С-4 (в) и их композицией С-1+С-4 (г)  
а —  $S_0 = m(1 - f_1)$ ; б —  $S_0 = m(1 - f_1 f_2)$ ; в —  $S_0 = m(1 - f_1 f_2)$ ; г —  $S_0 = m(1 - f_1 f_2)$

но на рис. 12, на котором показано, что один суперсенситизатор (С-1) отделяет краситель от AgHal и примесных центров, образованных в процессе химической сенситизации, а второй (С-4) создает оболочку, изолирующую краситель от среды.

Рассмотрим подробнее суперсенситизацию композицией двух веществ, полагая при этом, что они ингибируют реакции потери электронов на двух последовательных стадиях (например, на стадиях 1 и 2 схемы V) процесса самодесенситизации красителя. Схематически перенос электронов от AgHal к десенситизатору Д (например, к  $O_2$ ) через посредство красителя, обозначена  $f_1, f_2$  — в присутствии красителя и суперсенситизатора С-1, отделяющего краситель от AgHal,  $f_1 f_2$  — красителя и суперсенситизатора С-4, отделяющего краситель от десенситизатора Д, и  $f_1 f_2 f_3$  — красителя и двух суперсенситизаторов С-1+С-4 при условии, что суперсенситизаторы тормозят потерю электронов на двух последовательных стадиях. Если светочувствительность фотографического слоя  $S$  пропорциональна числу электронов, оставшихся на AgHal и образовавших скрытое фотографическое изображение, то коэффициенты суперсенситизации можно записать в виде

$$K_1 = \frac{S_1}{S_0} = \frac{1 - f_1 f_2}{1 - f_1}; \quad K_2 = \frac{S_2}{S_0} = \frac{1 - f_1 f_2 f_3}{1 - f_1}; \quad K_3 = \frac{S_3}{S_0} = \frac{1 - f_1 f_2 f_3}{1 - f_1} \quad (8)$$

Рассмотрим несколько предельных случаев:

$$1. K_1 = K_1 K_2$$

$$K_1 K_2 = \frac{1 - f_1 f_2 - f_1 f_2 f_3 + f_1^2 f_2 f_3}{(1 - f_1)^2} \quad (9)$$

$$K_3 = \frac{(1 - f_1 f_2 f_3)(1 - f_1)}{(1 - f_1)(1 - f_1)} = \frac{1 - f_1 f_2 f_3 - f_1 + f_1^2 f_2 f_3}{(1 - f_1)^2} \quad (10)$$

$K_3 = K_1 K_2$ , если  $f_2 + f_3 - f_2 f_3 = 1$ . Это возможно, если коэффициенты  $f_2$  и  $f_3$  или один из них близки к 1, т. е. когда один из суперсенситизаторов значительно менее эффективен, чем другой.

2.  $K_3 < K_1 K_2$ , если  $f_2 + f_3 - f_2 f_3 < 1$  или  $f_2$  и  $f_3 < 1$ . Случай реальный, когда работают оба суперсенситизатора.

3.  $K_3 > K_1 K_2$ , если  $f_2 + f_3 - f_2 f_3 > 1$  или  $f_2$  и  $f_3 > 1$ . Случай нереальный, ибо количество теряемых электронов превышает число имевшихся первоначально.

4. В самом общем случае, когда последовательно работают несколько ( $i$ ) суперсенситизаторов,

$$K_i = K_{\max} = \frac{1 - f_1 f_2 \dots f_i}{1 - f_1} = \frac{1}{1 - f_1} \quad (11)$$

Таким образом, предельное значение коэффициента суперсенситизации определяется величиной  $f_1$ . Если  $f_1 = 0,9$ , то  $K_{\max} = 10$ , если  $f_1 = 0,99$ , то  $K_{\max} = 100$ . Последняя величина близка к значениям, получаемым для композиции суперсенситизаторов С-1+С-4 при  $r_{Ag} 7,2$  и приведенным в табл. 2. Если принять, что величина светочувствительности слоев с С-1+С-4 близка к предельной, а коэффициент суперсенситизаторов на образование скрытого изображения идет лишь один фотозлектрон из ста образующихся ( $f_1 = 0,99$ ). Превышение в ряде случаев коэффициента суперсенситизации композициями произведения коэффициентов для индивидуальных веществ может быть связано с изменением поглощения света красителем под влиянием суперсенситизаторов. Таким образом, теоретическое рассмотрение процессов суперсенситизации композициями веществ подтверждает возможность их действия на двух последовательных стадиях самодесенситизации красителя I типа.

Остановимся подробнее на действии суперсенситизаторов I-го рода, т. е. адсорбирующихся на AgHal. Адсорбция на AgHal триарилфосфинов, несомненно, связана со способностью этих соединений образовывать комплексы с ионами серебра за счет неподеленной пары  $Zs^2$ -электронов фосфора [106, с. 37]. Таким образом, адсорбция фосфинов при наличии на поверхности AgHal ионов серебра, по-видимому, связана с образованием комплекса с этими ионами. При избытке же ионов Hal- на поверхности может происходить десорбция этих ионов под действием фосфинов либо возможна другая модель их адсорбции [107, 108], согласно которой при адсорбции фосфина на AgHal образуется комплекс его не с поверхностными, а с подповерхностными междоузельными ионами серебра.

Известно, что в AgHal-эмульсиях при избытке ионов галогена поверхность микрокристаллов заряжена отрицательно, а на определенной глубине под поверхностью существует область положительного заряда, создаваемого междоузельными ионами серебра [2, с. 23]. Возможно, что при введении в эмульсию фосфинов наблюдается «натягивание» ионов серебра из области подповерхностного заряда к поверхности и образование комплексов с этими ионами. Это условно показано на рис. 12, а и б.

Влияние адсорбированных органических соединений на поверхностный заряд рассматривалось в ряде работ. Так, изменение знака фотонного ЭДС AgHal, происходящее под действием желатини объяснялось [109] перераспределением зарядов на поверхности микрокристаллов. Было показано [110], что в определенных условиях связывание адсорбированной желатиной междоузельных ионов серебра приводит к появлению положительного заряда поверхности AgBr(J). Тани [111] рассматривал уменьшение загиба электронных зон AgHal на поверхности за счет уменьшения подповерхностного положительного заряда под действием ряда стабилизаторов и антиуалирирующих веществ производных тетраазаниденов и бензотриазола.

Возникновение при адсорбции триарилфосфинов поверхностного или приповерхностного положительного заряда способствует уже отмечен-



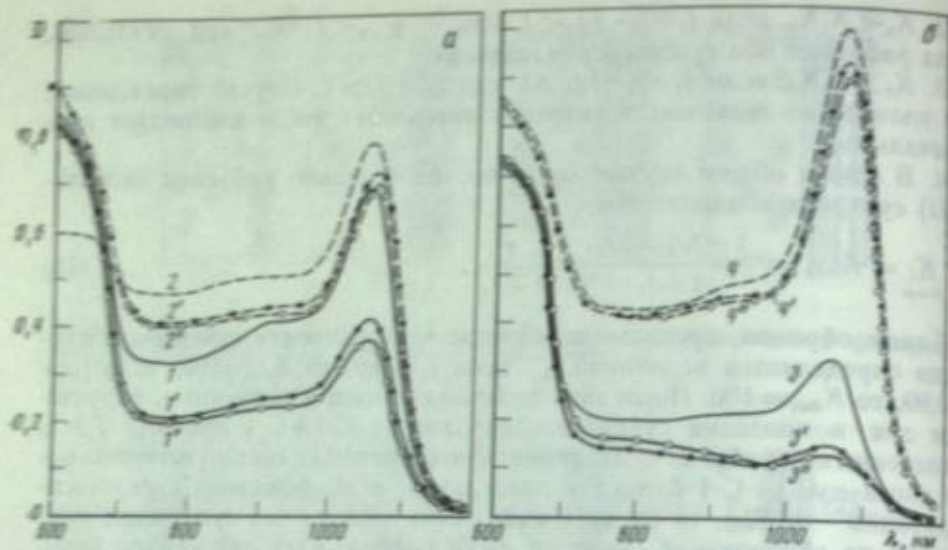


Рис. 14. Спектры поглощения трипентакарбохинонового красителя Кр-1 в расплавленной особомелкозернистой AgBr(J)-эмульсии (1, 3) и Кр-1 в присутствии суперсенситизатора С-1 (2, 4) при  $r_{Ag}$  5,6 (а) и 7,6 (б) в зависимости от времени выставляния эмульсии при 40°С

1—4 — через 5 мин; 1'—4' — через 15 мин; 1''—4'' — через 30 мин. Концентрация Кр-1  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ; С-1  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/моль AgHal

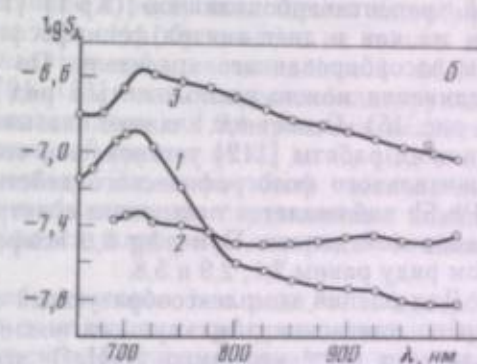
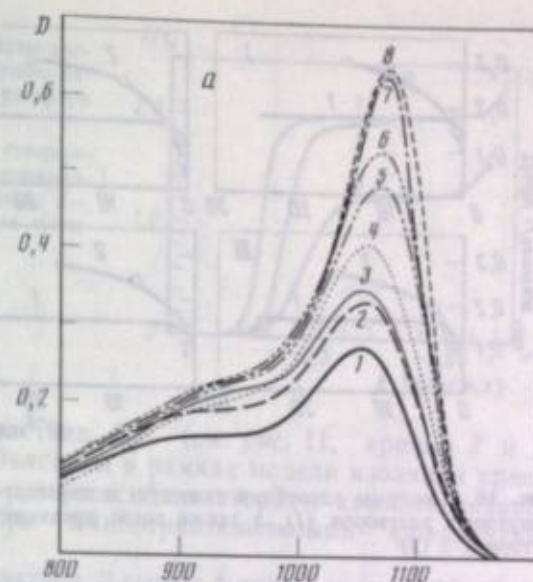
ной выше повышенной адсорбции инфрахроматических красителей (см. рис. 10), приводящей к росту поглощения в основной молекулярной полосе и к повышению стабильности адсорбированного красителя, так же как при увеличении концентрации ионов серебра в эмульсии. Это иллюстрируется рис. 14, на котором показан рост поглощения и стабильности во времени адсорбированного трипентакарбохинона (Кр-1) под действием ди(*n*-анизил)фенилфосфина [105].

Наблюдаемый длинноволновый сдвиг в поглощении инфрахроматических красителей под действием фосфина (см. рис. 10) может быть объяснен либо тем, что взаимодействие красителей с ионами серебра осуществляется через промежуточный слой суперсенситизатора (модель конденсатора), либо образованием тройного комплекса  $[Ag^+ \cdot C \cdot Kp]$ . В обоих случаях из-за отсутствия непосредственного контакта красителя с ионами серебра полиметиновое состояние красителя не нарушается и не наблюдается гипсохромный сдвиг поглощения, как при избытке ионов серебра в эмульсии.

Таким образом, триарилфосфины, вероятно, создают своеобразную прокладку между AgHal и красителем. Однако действие этих соединений отличается от действия потенциаторов Ристера, которые связывают поверхностные ионы серебра своими меркаптогруппами в форме солей и тем самым компенсируют их положительный заряд. Нейтральные же (с точки зрения электрического заряда) фосфины, лишь частично компенсируя заряд ионов  $Ag^+$  в комплексе, увеличивают общую приповерхностную концентрацию ионов серебра и тем самым способствуют адсорбции красителя и возрастанию вероятности взаимодействия фото-возбужденного красителя с этими ионами. Прокладка суперсенситизатора молекулярных размеров не должна препятствовать туннельному переходу электрона от  $Kp^+$  к AgHal, однако может существенно тормозить вторичные реакции окисления образовавшихся атомов серебра молекулами красителя в основном состоянии. Действительно, как уже отмечалось [104], в присутствии ди(*n*-анизил)фенилфосфина уменьшается десенсибилизация инфрахроматических красителей. Подобная изоляция сильно вуалирующих инфрахроматических красителей от AgHal,

Рис. 15. Спектры поглощения (а) и кривые распределения спектральной чувствительности (б) особомелкозернистой AgBr(J)-эмульсии, сенсibilизированной красителем Кр-1 при  $r_{Ag}$  7,6

а — без добавок (1), в присутствии трифениламина (2), добавочного количества  $AgNO_3$  (3), трифенилвисмута (4), трифенилфосфина (5), ди(*n*-анизил)фенилфосфина (6), трифенилстибина (7) и трифениларсина (8). Концентрация Кр-1  $3 \cdot 10^{-4}$ , добавок  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/моль AgHal; б — без добавок (1), в присутствии ди(*n*-анизил)фенилфосфина (2), трифенилстибина (3). Концентрация Кр-1  $1 \cdot 10^{-4}$ , добавок  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal



кроме того, приводит к резкому уменьшению вуали инфрахроматических фотослоев в присутствии триарилфосфинов.

Доказательство рассмотренного действия ди(*n*-анизил)фенилфосфина было получено [107] с применением люминесцентного метода. При адсорбции различных веществ на AgHal изменяется поверхностный заряд бромидосеребряных МК, который в свою очередь влияет на механизм свечения парных иодных центров в галогениде серебра. Так, если заряд поверхности МК AgBr(J) отрицательный или поверхность не заряжена, то при 77 К в зеленой полосе люминесценции парных иодных центров может быть стимулирована вспышка облучением возбужденного образца длинноволновым светом; если же заряд положительный благодаря избытку ионов  $Ag^+$ , то вспышка не наблюдается. Показано [107], что если в AgBr(J)-эмульсию, изготовленную на поливиниловом спирте в качестве связующего, ввести ди(*n*-анизил)фенилфосфин, то вспышка люминесценции в зеленой полосе уменьшается. Аналогичное влияние на вспышечные свойства AgBr(J)-эмульсии ранее наблюдалось [110] при введении желатини и полиэтиленгликолей, создающих слабую связь с междоузельными ионами серебра, что приводит к возникновению положительного заряда поверхности.

Можно было ожидать, что рассмотренное выше действие нейтральных комплексообразователей для ионов серебра будет определенным образом связано с их комплексообразующей способностью. Для проверки этого предположения был исследован ряд трифенилпроизводных элементов главной подгруппы V группы периодической системы элементов общей формулы  $(Ph)_3X$ , где  $X=N, P, As, Sb, Bi$ . Фотографическое действие этого ряда соединений было еще раньше изучено на крупнозернистых AgBr(J)-эмульсиях, сенсibilизированных триарилкарбохиноном [112], и показано, что максимальный эффект суперсенситизации достигается в случае трифенилфосфина; далее следуют трифениларсин и трифенилстибин. Трифениламин и трифенилвисмут практически не влияют на фотографические свойства.

Действие указанного ряда соединений было исследовано на особомелкозернистой AgBr(J)-эмульсии ( $d=0,05$  мкм), сенсibilизирован-



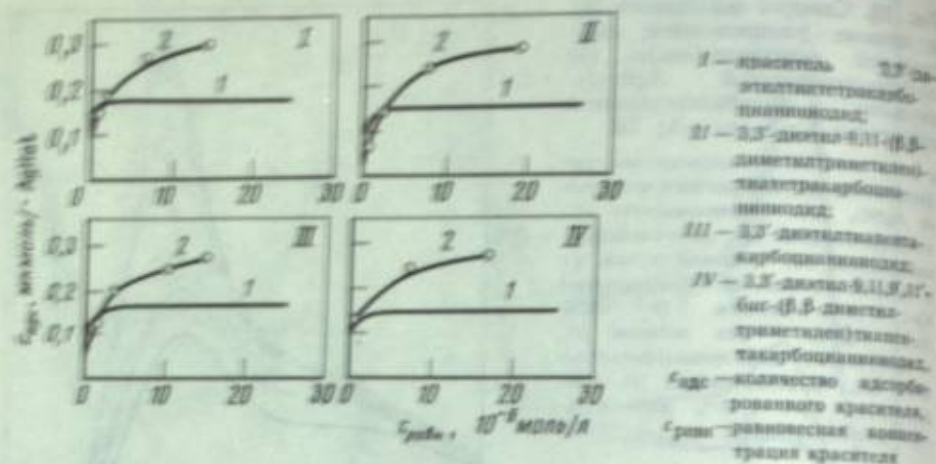


Рис. 16. Изотермы адсорбции тетра- и пентакарбонцианинов на препарате AgBr из спиртовых растворов (1), а также после предварительной адсорбции суперсенситизатора С-3 (2)

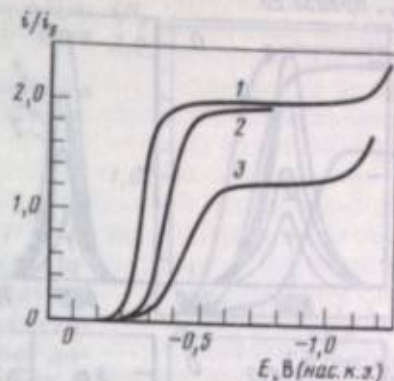
ной трипентакарбонцианином (Кр-1) [108]. Введение этих соединений, так же как и ди(*n*-анизил)фенилфосфина, приводит к росту поглощения адсорбированного красителя. По своему действию исследованные соединения можно расположить в ряд  $N < Bi < P < As \cong Sb$  (ср. кривые на рис. 15). Особенное влияние оказывают  $Ph_2As$  и  $Ph_2Sb$ . В согласии с данными работы [112] установлено, что  $Ph_2N$  и  $Ph_2Bi$  не оказывают положительного фотографического действия. Однако в ряду  $Ph_2P$ ,  $Ph_2As$  и  $Ph_2Sb$  наблюдается повышение спектральной чувствительности в длинноволновой полосе. При  $pAg$  8,6 коэффициенты суперсенситизации в этом ряду равны 2,1; 2,9 и 5,8.

Для оценки комплексообразующей способности соединений было измерено изменение  $pAg$  эмульсии после введения равных молекулярных количеств ( $10^{-2}$  моль/моль AgHal) этих веществ. Исходная величина  $pAg$  7,6 в ряду  $Ph_2N$ ,  $Ph_2Bi$ ,  $Ph_2P$ ,  $Ph_2As$ ,  $Ph_2Sb$  изменялась до 7,8; 7,8; 8,5; 8,6; 8,65 соответственно, а величина  $pAg$  6,6 — до значений 6,95; 6,95; 7,9; 7,9; 8,2. Таким образом, отсутствие фотографического действия  $Ph_2N$  и  $Ph_2Bi$  связано с их слабой комплексообразующей способностью. Соединения  $Ph_2P$ ,  $Ph_2As$  и  $Ph_2Sb$  примерно одинаково комплексоуют ионы  $Ag^+$  в растворе. Наблюдаемый рост суперсенситизирующего действия в ряду этих веществ, по-видимому, связан с различной адсорбируемостью их на AgHal из-за различной геометрии (плоскостности) молекул. Это может определять специфичность комплексования междуузельных ионов серебра и взаимодействия суперсенситизатора с красителем. Следовательно, полученные в работе [108] результаты подтверждают рассмотренный механизм действия суперсенситизаторов этого класса, заключающийся в комплексовании на поверхности МК AgHal междуузельных ионов серебра и в создании прослойки между красителем и AgHal. В более общем смысле речь идет о поверхностном комплексообразовании в твердых электролитах, благодаря которому можно целенаправленно изменять физико-химические (в том числе фотографические) характеристики твердого тела.

Рост адсорбируемости красителей на AgHal под действием динатриевой соли бис-триазиниламинопроизводного стильбен-*o,o'*-дисульфокислоты (С-3) был показан в работах [100, 101] и иллюстрируется рис. 16, на котором приведены изотермы адсорбции тетра- и пентакарбонцианинов на порошке AgBr без суперсенситизатора и в присутствии суперсенситизатора С-3. Отмеченное раньше суперсенситизирующее действие этого соединения, рост интенсивности полосы поглощения адсорбированных инфракрасных красителей и батохромный сдвиг

Рис. 17. Полярографические кривые восстановления кислорода в воздушно-насыщенном водно-пропанольном растворе при pH 13,0

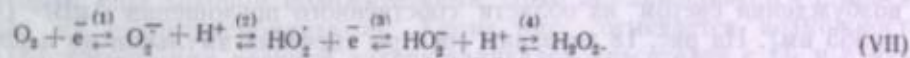
1 — без суперсенситизатора; 2 — с суперсенситизатором С-2; 3 — с суперсенситизатором С-1. 1 и 2 — в 10%-ном *n*-пропанол; 3 — в 30%-ном *n*-пропанол. Концентрация суперсенситизатора  $6,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л



максимума полосы в присутствии С-3 (см. рис. 11, кривые 2 и 4; табл. 1) также могут быть объяснены в рамках модели изоляции красителя от AgHal прокладкой суперсенситизатора и комплексовании поверхностных ионов серебра аминотриазинильными фрагментами соединения.

Действие суперсенситизатора 2-гептил-4-окси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазинидена (С-2), также приводящего к росту поглощения адсорбированного на AgHal красителя (см. табл. 1), обусловлено не только тетраазиниденовым циклом, но и в значительной степени длиной ( $C_7H_{15}$ ) алкильной группой. Показано [94, 113], что суперсенситизирующее действие алкилпроизводных тетраазинидена и 1,2,4-триазола возрастает по мере увеличения длины алкильной группы от  $C_1$  до  $C_6$ — $C_7$ , т. е. с увеличением гидрофобности соединений. Это может быть частично связано с ростом адсорбции суперсенситизаторов с удлинением алкильного заместителя, который наблюдался, например, для ряда *N*-алкилпроизводных ионов [2, с. 245].

Механизм действия суперсенситизаторов 1-го рода, т. е. адсорбирующихся на AgHal, был изучен в модельных электрохимических экспериментах. Торможение суперсенситизаторами переноса электрона на  $O_2$  и  $H^+$  было весьма наглядно показано в опытах по изучению влияния этих соединений на полярографические волны восстановления  $O_2$  в водно-спиртовых средах [114]. В данном случае источником электронов для  $O_2$  служил не галогенид серебра, а ртутный капаящий электрод. В обычных условиях восстановление  $O_2$  в водных средах на ртутном электроде проходит до перекиси водорода по схеме [115, 116].



При этом обратимость стадий 1—3 зависит от pH среды. Было показано, что введение в раствор ди(*n*-анизил)фенилфосфина (С-1) приводит к сдвигу потенциала полуволны восстановления  $O_2$  к более отрицательным потенциалам и, кроме того, к уменьшению высоты волны. Это иллюстрируется рис. 17 (ср. кривые 1 и 3). Сдвиг волны обусловлен торможением переноса электрона на стадии 1 схемы (VII) за счет образования изолирующей пленки на электроде, препятствующей переносу электрона на  $O_2$ . Расчет константы скорости электронного переноса показал, что в присутствии С-1 скорость переноса уменьшается в  $3 \cdot 10^3$  раз. Меньший эффект вызывает С-2, в присутствии которого скорость падает в  $4 \cdot 10^2$  раз (ср. кривые 2 и 3 на рис. 17).

Уменьшение высоты волны в присутствии С-1 до почти одноэлектронного значения связано с торможением изолирующей пленкой реакции 2 схемы (VII). При этом восстановление кислорода проходит не до  $H_2O_2$ , а лишь до  $O_2^-$ . И на этой стадии действие С-2 меньше, чем С-1.

Рассмотрим подробнее суперсенситизаторы 2-го рода, т. е. соединения, плохо адсорбирующиеся на AgHal, действие которых, по-види-



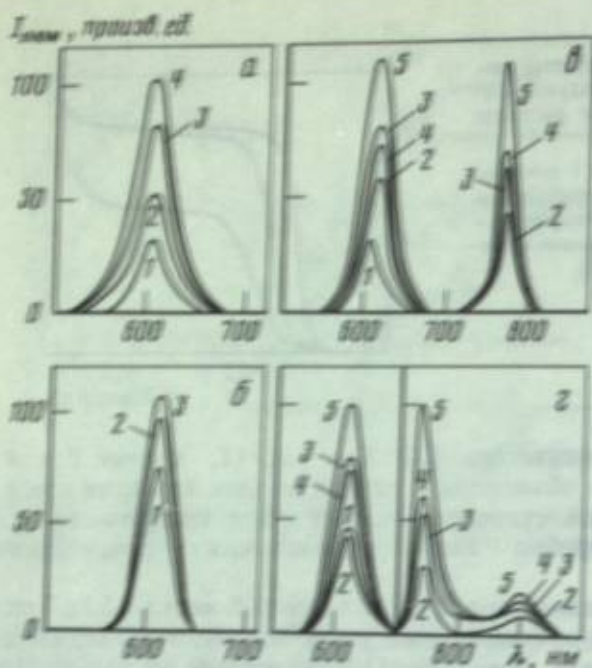


Рис. 18. Спектры люминесценции бромсеребряной эмульсии

а — до (1) и после (2—4) введения суперсенситализатора С-4 в концентрации  $(10^{-2}$  моль/мл  $\text{AgHal}$ ) 1(2), 5(3), 10(4); б — до (1) и после (2, 3) введения  $(10^{-2}$  моль/мл  $\text{AgHal}$ ) азобензола (2) и азоксибензола (3); в — до (1) и после (2) введения 2,2'-диактилкарбонилперокси  $(5 \cdot 10^{-2}$  моль/мл  $\text{AgHal}$ ) и дополнительного введения  $(10^{-2}$  моль/мл  $\text{AgHal}$ ) азобензола (3), азоксибензола (4) и С-4 (5); г — до (1) и после (2) введения 2,2'-диактилкарбонилперокси  $(5 \cdot 10^{-2}$  моль/мл  $\text{AgHal}$ ) и дополнительного введения  $(10^{-2}$  моль/мл  $\text{AgHal}$ ) азобензола (3), азоксибензола (4) и С-4 (5)

могу, связано с их гидрофобностью. Именно благодаря гидрофобности могут тормозиться вторичные реакции окисления с участием  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на стадиях 2—4 и 6 схемы (V). С целью экспериментальной проверки реальности ингибирования органическими гидрофобными соединениями реакции потери электронов галогенидом серебра было изучено влияние ряда веществ (азобензол, азоксибензол, С-4) на люминесценцию спектрально-сенситализированных микрокристаллов  $\text{AgBr}$  [117]. Если подобные соединения способны изолировать поверхность эмульсионных микрокристаллов от взаимодействия с  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , то можно ожидать увеличения концентрации электронов в зоне проводимости и на поверхностных уровнях захвата и, как следствие этого, возрастания интенсивности низкотемпературного свечения микрокристаллов и красителей, возникающего при рекомбинации электронов с дырками  $\text{AgHal}$  и красителей соответственно.

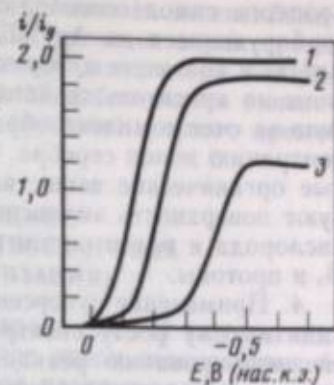
Измерения спектров низкотемпературной (77 К) люминесценции мелкозернистой ( $\bar{d}=0,07$  мкм)  $\text{AgBr}$ -эмульсии были выполнены при возбуждении светом из области собственного поглощения  $\text{AgBr}$  ( $\lambda=365$  нм). На рис. 18 показаны спектры свечения эмульсии до и после введения растворов соединения С-4 в различных концентрациях (рис. 18, а), а также азо- и азоксибензола (рис. 18, б). Как следует из представленных на рисунках результатов, указанные соединения увеличивают интенсивность оранжевой люминесценции МК  $\text{AgBr}$ . Кроме того, было установлено, что в этом же случае происходит возрастание интенсивности оптической вспышки свечения, стимулируемой инфракрасным светом.

Характерно, что прирост интенсивности люминесценции под действием исследованных суперсенситализаторов соответствует увеличению фотографической активности соединений. Таким образом, приведенные факты согласуются с предположением о том, что гидрофобные вещества, находящиеся на поверхности эмульсионных МК, препятствуют потере фотоэлектронов в среду и тем самым увеличивают интенсивность рекомбинационной люминесценции и локализованную на глубоких ловушках светосумму.

В спектрах свечения бромсеребряных эмульсий, сенситализированных тиокарбо- и дикарбонанинами, наблюдаются полосы флуоресцен-

Рис. 19. Полярографические кривые восстановления кислорода в воздушно-насыщенном 10%-ном водно-пропанольном растворе при pH 11,0

1 — без суперсенситализатора; 2 — с суперсенситализатором С-4; 3 — с галогенпроводным С-4. Концентрация суперсенситализаторов  $6,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л



ции и флуоресценции красителей с  $\lambda_{\text{max}}=615$  и 740 нм (первый краситель) и с  $\lambda_{\text{max}}=770$  и 900 нм (второй краситель). Появление люминесценции в данном случае происходит в результате рекомбинации свободных электронов с дырками, которые локализованы молекулами красителей. Как и следовало ожидать, добавление в спектрально-сенситализированные эмульсии спиртовых растворов С-4, азо- и азоксибензола приводит к увеличению интенсивности низкотемпературной рекомбинационной люминесценции, что обусловлено резким уменьшением вероятности захвата фотоэлектронов молекулярным кислородом и влагой (рис. 18, в и г). Следует отметить, что гидрофобные свойства С-4, и особенно его галогенпроизводного, кроме того, проявляются в сдвиге полярографического потенциала полувольты восстановления  $\text{O}_2$ , а также в уменьшении высоты волны (рис. 19) [114]. По своему влиянию на торможение реакции переноса электрона от электрода на  $\text{O}_2$  галогенпроизводное С-4 близко к ди(*n*-анизил)фенилфосфину, а по ингибированию протонирования  $\text{O}_2^-$  в 2,5 раза превосходит его [114].

В предложенных схемах суперсенситализации не рассматривается достаточно подробно судьба дырок красителя из-за преобладающего вклада в процессы окисления электроноакцепторных свойств красителей I типа. Несмотря на это судьба дырок красителя важна и в этом случае. Проблема акцептирования дырок, обладающих значительной окислительной способностью, рассмотрена в разд. 6. Необходимо еще раз подчеркнуть, что органические «прокладки» могут играть роль изоляторов дырок красителя от  $\text{AgHal}$ . Именно так оценивал Гильман [99] возможную роль потенциаторов Ристера. Нами рассмотрен [83], кроме того, нетрадиционный механизм захвата дырок красителей, в основном инфракрасных. Так как кислотность красителя в состоянии катион-радикала должна возрастать, то возможно кислотно-основное взаимодействие между катион-радикалом красителя и суперсенситализатором, при котором положительный заряд перелокализуется с красителя на суперсенситализатор. Кроме того, отмечается возможность [118] химических реакций катион-радикалов красителей с  $\text{O}_2$  и с нуклеофильными агентами.

На основании изложенных экспериментальных результатов по ингибированию реакций самодесенситализации красителей I типа могут быть сделаны следующие выводы.

1. Энергетический запрет («дефицит» энергии) при спектральной сенситализации  $\text{AgHal}$ -фотоматериалов красителями со сравнительно низким уровнем фотовозбужденного электрона в  $\text{Kp}^*$  (в том числе инфракрасными) отсутствует, и квантовая чувствительность фотослоев с такими красителями с помощью суперсенситализаторов может быть приближена к величинам, достигаемым при спектральной сенситализации наиболее эффективными красителями.

2. Суперсенситализаторы, по-видимому, мало влияют на первичный акт спектральной сенситализации и их действие связано с торможением вторичных реакций окисления серебряных частиц, образующихся в первичном акте, кислородом, протонами слоя, а также дырками красителя с каталитическим участием красителя в основном состоянии, так называемых реакций самодесенситализации красителя.



3. Суперсенсibilизаторы оказывают влияние на различных стадиях процесса самодесенсibilизации: суперсенсibilизаторы I-го рода, адсорбирующиеся на AgHal, создают изолирующую «прокладку» между AgHal и красителем, тормозящую перенос электрона от серебряной частицы на краситель; наиболее эффективные суперсенсibilизаторы этого типа за счет комплексообразования увеличивают приповерхностную концентрацию ионов серебра. Суперсенсibilизаторы 2-го рода — гидрофобные органические вещества, слабо адсорбирующиеся на AgHal, изолируют поверхность эмульсионных МК с адсорбированным красителем от кислорода и влаги и тем самым препятствуют переносу электронов на O<sub>2</sub> и протоны.

4. Применение суперсенсibilизаторов двух родов приводит к сверхлинейному росту спектральной чувствительности фотослоев благодаря ингибированию реакции окисления на двух последовательных стадиях процесса самодесенсibilизации красителя.

### 1. ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ КАТИОН-РАДИКАЛОВ КРАСИТЕЛЕЙ (РЕАКЦИИ САМОДЕСЕНСIBILИЗАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ II ТИПА)

Известно, что десенсibilизацию галогенидов серебра вызывают красители с малым сродством к электрону [2, с. 274; 14, 18]. Подобные красители — красители II типа со значительной энергией ионизации (как правило, с  $E_{\%Kp}^{ox} \geq 0,9$  В в МОН отн. нас. к. э.) и с малым сродством к электрону ( $E_{\%Kp}^{ox} < -1,0$  В) — десенсibilизируют по механизму захвата дырки AgHal [119, 120; 2, с. 274]. Образующиеся при этом катион-радикалы красителя ( $Kp^+$ ) могут служить центрами рекомбинации с фотозлектронами, либо при значительных концентрациях красителя, способного к агрегации, дырка красителя, передвигаясь по агрегатам Kp, может достигать центра захвата электронов и рекомбинировать с электроном или окислять серебро центра скрытого изображения. Схематически этот процесс можно представить в виде



Подобные процессы в принципе должны происходить и при фотовозбуждении красителя, когда  $Kp^+$  образуется в результате переноса электрона от  $Kp^+$  к AgHal. В этом случае окисление также идет по схемам (IX) и (XI) с той лишь разницей, что при больших значениях  $E_{\%Kp}^{ox}$  дырка красителя может быть инжектирована в валентную зону AgHal и окисление будет осуществляться уже дырками AgHal. Еще раз следует отметить, что окисление дырками  $Kp^+$  особенно вероятно для J-агрегирующихся красителей, когда дырка может транслироваться на большие расстояния и эффективно окислять серебряные частицы. Для этого случая возможно условие  $E_{\%Kp}^{ox} < 0,9$  В.

Таким образом, при спектральной сенсibilизации красителями II типа можно говорить о самодесенсibilизации красителей по дырочному механизму [18]. «Дырочная» самодесенсibilизация характерна для сравнительно высокочувствительных эмульсий, особенно для монодисперсных эмульсий с сернистой сенсibilизацией, и определяется как величиной  $E_{\%Kp}^{ox}$ , так и в значительной мере агрегатным состоянием красителя. Уменьшение эффективности сенсibilизации с ростом  $E_{\%Kp}^{ox}$  наблюдали в работах [121, 122]. Джеймс [47] отмечает, что десенсibilизация по дырочному механизму наиболее характерна для J-агрегатов красителей, для которых десенсibilизация в области спектральной чув-

ствительности (самодесенсibilизация) может превышать десенсibilизацию в области поглощения AgHal. Тани [123] приводит характерные примеры зависимости вторичных реакций окисления скрытого изображения дырками красителей. Для ряда красителей наблюдалось окисление центров скрытого изображения в течение продолжительного времени после экспонирования.

### 6. ИНГИБИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ САМОДЕСЕНСIBILИЗАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ II ТИПА (ПРОЦЕССЫ СУПЕРСЕНСIBILИЗАЦИИ)

Вопрос о механизме суперсенсibilизации красителей II типа, в том числе J-агрегирующихся красителей, обсуждался рядом исследователей [99, 124—129, 18]. В настоящее время широкое распространение получила идея Веста и Кэрролла [124] о захвате суперсенсibilизатором экситонов в J-агрегате, предположил, что суперсенсibilизатор захватывает дырки красителя, благодаря чему уменьшается вероятность рекомбинации электронов и дырок и, как следствие, возрастает вероятность перехода фотозлектронов от фотовозбужденного красителя в зону проводимости и, таким образом, вероятность образования скрытого фотографического изображения. Следовательно, речь идет об ингибировании реакций окисления дырками красителя по схемам (IX) и (XI). Для протекания суперсенсibilизации по дырочно-акцепторному механизму необходимо, чтобы суперсенсibilизатор окислялся легче, чем краситель. Таким образом, условие суперсенсibilизации можно выразить в виде  $E_{\%C}^{ox} < E_{\%Kp}^{ox}$  [99].

Однако известны случаи суперсенсibilизации J-агрегатов соединениями, потенциалы окисления которых больше, чем  $E_{\%Kp}^{ox}$  [125]. К подобным соединениям можно отнести стабилизатор 4-окси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаниден (С-6) — эффективный суперсенсibilизатор J-агрегатов красителей на эмульсиях с сернистой сенсibilизацией [126, 127]. Влияние соединения С-6 на спектрально-сенсibilизирующие свойства отмечалось в работах [130—132]. Было показано [127], что С-6 увеличивает собственную и дополнительную чувствительность, обусловленную некоторыми J-агрегирующими дибензотиакарбодиазаниновыми красителями. Увеличение сенсibilизирующего действия некоторых красителей, не сопровождающееся изменением характера спектров поглощения, объяснено облегчением процесса передачи поглощенной красителем энергии решетке AgHal. Вопросы суперсенсibilизации соединениями С-6 рассмотрены в диссертации [133].

Подробно изучено [134] действие различных 2- и 5-алкилпроизводных С-6. Отмечается увеличение собственной и преимущественный рост дополнительной чувствительности эмульсии, сенсibilизированной дибензотиакарбодиазанином. Влияние С-6 на дополнительную чувствительность авторы рассматривают как сумму двух эффектов: 1) влияние на собственную чувствительность МК благодаря инактивации ряда центров чувствительности при хемосорбции соединения С-6 и его производных на примесных центрах, после чего последние перестают служить местами захвата электронов [135], и 2) влияние на состояние красителя, адсорбированного на AgHal.

Подробно фотографическое действие С-6, других тетраазаниденов, производных бензотриазола и серосодержащих антиувеличивающих веществ исследовано в работах Тани с сотр. [128, 136—138, 111]. Механизм действия С-6 и ряда других соединений на собственную чувствительность трактуется как углубление электронных ловушек, образованных при сернистой сенсibilизации, и уменьшение числа мелких ловушек на поверхности МК под воздействием соединений [128]. Показано преимущественное влияние С-6 на спектральную чувствительность эмульсий с сернистой сенсibilизацией и сделан вывод, что суперсенсibil-



билизация есть результат уменьшения десенсибилизирующего действия красителей как за счет увеличения доли электронов, захваченных углубленными центрами сернистосеребряной природы, так и за счет уменьшения подвижности дырок красителя в агрегатах. Нетрудно видеть в этом толковании определенное сходство с ранее предложенной [134, 135] концепцией.

Детально исследована роль С-6 в процессах спектральной сенсibilизации [139] на монодисперсной AgBr-эмульсии с кубическими МК ( $I=0,17$  мкм). Рассмотрено фотографическое действие многократно изучавшегося хино-2,2'-монометицианина (Кр-4), образующего при адсорбции на AgHal J-агрегаты. Применялась эмульсия без химической сенсibilизации и с сернистозолотой сенсibilизацией. Влияние С-6 сравнивалось с действием традиционного суперсенсibilизатора для этого красителя 2-(*n*-диметиламиностирил)бензтиазола (С-7). Было показано, что на обоих типах эмульсии под действием С-6 наблюдается трансформация J-полосы ( $\lambda_{J_1}^{max}=575$  нм), а именно коротковолновое смещение J-полосы при малых концентрациях С-6 ( $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal), образование двух четко разделенных полос поглощения при увеличении содержания С-6 до  $(2 \div 5) \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal ( $\lambda_{J_1}^{max}=570$  нм,  $\lambda_{J_2}^{max}=581$  нм) и, наконец, формирование одной длинноволновой J<sub>2</sub>-полосы при концентрации, равной или большей  $10 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal (рис. 20). Характерно, что на эмульсии без химической сенсibilизации формирование J<sub>1</sub>- и J<sub>2</sub>-агрегатов красителя происходит при более низких концентрациях С-6, чем на эмульсии с химической сенсibilизацией, по-видимому, из-за различной дефектности поверхности МК. Можно полагать, что первоначальная полоса с  $\lambda_{J_1}^{max}=575$  нм возникает от наложения полос поглощения различных J-агрегатов, а соединение С-6 играет роль своеобразного сепаратора J-агрегатов.

Несмотря на то что стабилизатор С-6 одинаково влияет на агрегацию красителя в обоих типах эмульсии, его фотографическое действие специфично. На эмульсии без химической сенсibilизации при малых концентрациях С-6 ( $\leq 2 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal) наблюдается некоторое увеличение фотографической чувствительности слоя в области поглощения J<sub>1</sub>-агрегатов (рис. 21, кривые 1, 2). С ростом концентрации С-6 интенсивность J<sub>2</sub>-полосы в спектре поглощения слоя повышается, однако при этом наблюдается понижение эффективности красителя (см. рис. 21, кривые 3, 4), что согласуется с данными [140] о меньшей эффективности J<sub>2</sub>-агрегатов. На эмульсии с химической сенсibilизацией С-6 не вызывает роста фотографической активности J<sub>1</sub>-агрегатов, однако суперсенсibilизирует J<sub>2</sub>-агрегаты (рис. 22). Необходимо отметить, что характер агрегации и эффективность суперсенсibilизации красителя соединением С-6 в значительной степени зависят от последовательности введения суперсенсibilизатора и красителя. При введении С-6 перед красителем наблюдается максимальный эффект суперсенсibilизации и последовательное образование J<sub>1</sub>- и J<sub>2</sub>-агрегатов, при введении С-6 после красителя резко снижается эффективность суперсенсibilизации; при этом трансформация J-полосы красителя незначительна (рис. 23, 24). Таким образом, фотографическое действие С-6 обусловлено по крайней мере тремя причинами: а) его адсорбцией на поверхности AgBr перед адсорбцией красителя, б) наличием продуктов сернистозолотой сенсibilизации и в) типом J-агрегата.

Было показано [139], что введение традиционного суперсенсibilизатора аминостирильного производного бензтиазола С-7 в спектрально-сенсibilизированные слои, содержащие различные количества С-6, не изменяет характера спектров поглощения. Однако фотографическое действие С-7 отлично от действия С-6, так как С-7 суперсенсibilизирует оба J-агрегата на обоих типах эмульсии (см. рис. 21, 22). Суперсенсibilизатор С-7 как легкоокисляющееся соединение ( $E_{1/2, Cr-4}^{ox} = 0,64$  В,  $E_{1/2, Cr-4}^{ox} = 0,99$  В отн. Ag/AgCl-электрода [99]), вероятно, действует по

Рис. 20. Спектры поглощения AgBr-эмульсионных слоев, спектрально-сенсibilизированных хино-2-монометицианином ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgBr) без суперсенсibilизатора (1) и с суперсенсibilизатором С-6 в концентрации ( $10^{-3}$  моль/моль AgBr) 1 (2), 5 (3), 20 (4)

Эмульсия без химической сенсibilизации

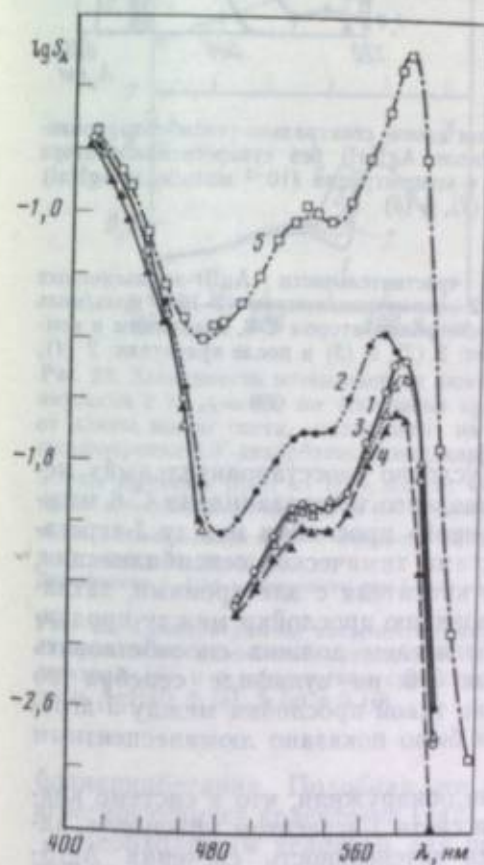
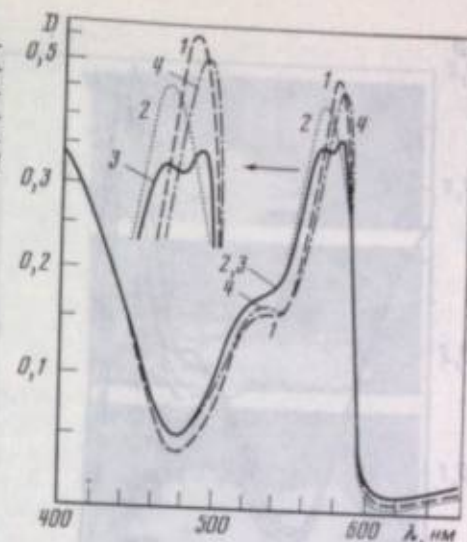
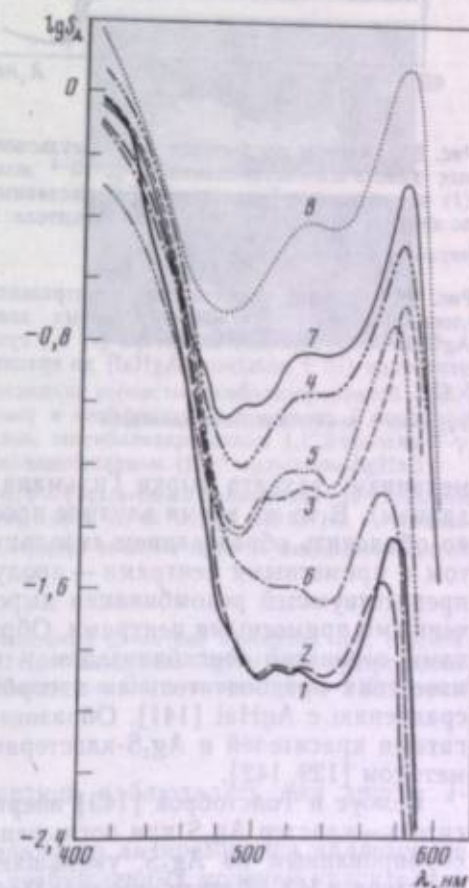


Рис. 21. Кривые распределения спектральной чувствительности AgBr-эмульсионных слоев, спектрально-сенсibilизированных хино-2-монометицианином ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal) без суперсенсibilизатора (1), с суперсенсibilизаторами С-6 в концентрации ( $10^{-3}$  моль/моль AgHal) 1 (2), 5 (3), 20 (4) и С-7 в концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal (5)

Эмульсия без химической сенсibilизации

Рис. 22. Кривые распределения спектральной чувствительности AgBr-эмульсионных слоев, спектрально-сенсibilизированных хино-2-монометицианином ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal) без суперсенсibilизатора (1), с суперсенсibilизаторами С-6 в концентрации ( $10^{-3}$  моль/моль AgHal) 2 (2), 5 (3), 20 (4) и С-7 в концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal (5) и с композицией С-6+С-7 в концентрациях (моль/моль AgHal)  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  (6),  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  (7),  $20 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  (8)

Эмульсия с химической сенсibilизацией





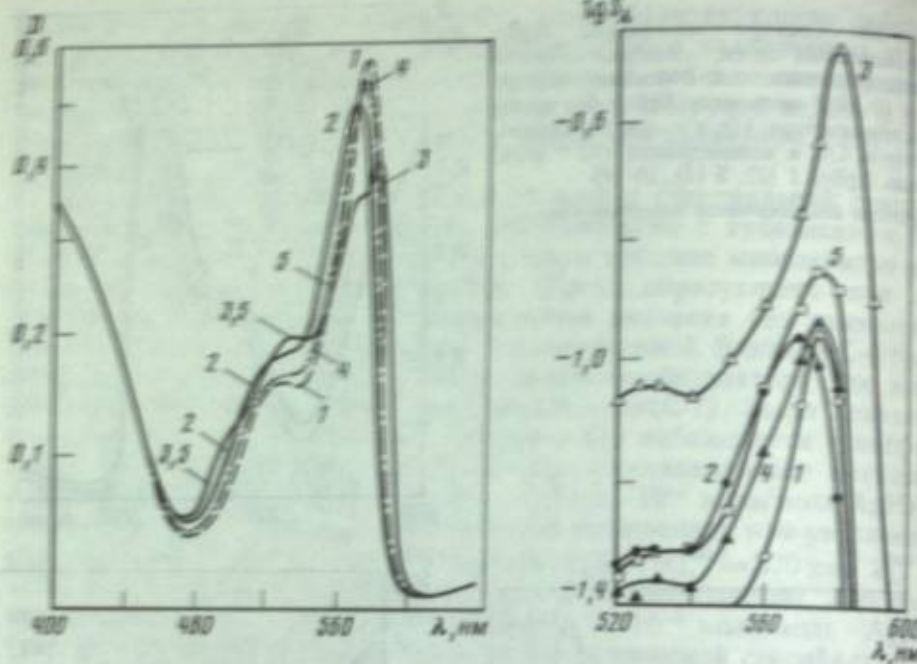


Рис. 23. Спектры поглощения AgBr-эмульсионных слоев, спектрально-сенситивизированных хино-2-монометицидином ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal) без суперсенситивизатора (1) и с суперсенситивизатором С-6, введенным в концентрации ( $10^{-3}$  моль/моль AgHal) до красителя: 2 (2), 5 (3) и после красителя: 2 (4), 5 (5)

Эмульсия с химической сенситивизацией

Рис. 24. Кривые распределения спектральной чувствительности AgBr-эмульсионных слоев, спектрально-сенситивизированных хино-2-монометицидином ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal) без суперсенситивизатора (1) и с суперсенситивизатором С-6, введенным в концентрации ( $10^{-3}$  моль/моль AgHal) до красителя: 2 (2), 5 (3) и после красителя: 2 (4), 5 (5)

Эмульсия с химической сенситивизацией

механизму захвата дырки Гильмана (условно «восстановительный» механизм). В то же время влияние производного тетраазанидена С-6 можно объяснить образованием «изоляционной» прослойки между J-агрегатом и примесными центрами — продуктами химической сенситивизации, препятствующей рекомбинации дырок красителя с электронами, захваченными примесными центрами. Образованию прослойки между продуктами сернистой сенситивизации и красителем должна способствовать известная предпочтительная адсорбция С-6 на сульфиде серебра по сравнению с AgHal [141]. Образование такой прослойки между J-агрегатами красителей и  $Ag_2S$ -кластерами было показано люминесцентным методом [129, 142].

Белоус и Толстобров [143] впервые обнаружили, что в системе краситель—кластер  $Ag_2S$  при поглощении света J-агрегатом красителя, адсорбированным на  $Ag_2S$ , уменьшается интенсивность свечения  $Ag_2S$ -кластера в ИК-области спектра. Наблюдаемая антисенситивизация объяснена эффектом антирезонанса Фано [144], обусловленным интерференцией возбужденных состояний красителя и  $Ag_2S$ , благодаря которой может наблюдаться резкое уменьшение коэффициента поглощения в узких спектральных областях. Подобное уменьшение интенсивности люминесценции  $Ag_2S$ -кластеров (с  $\lambda_{max} = 800$  нм), образующихся при сернистой сенситивизации монодисперсных AgBr-эмульсий с кубическими МК, происходило при возбуждении в полосе поглощения J-агрегатов различных красителей [129, 142]. На рис. 25, а показано уменьшение интенсивности ИК-люминесценции  $Ag_2S$ -кластеров в полосе поглощения J-агрегата 1,1',3'-триэтил-3-γ-сульфопропил-5,5'-дикарбэтоксимидакрилокарбонанилбетаина

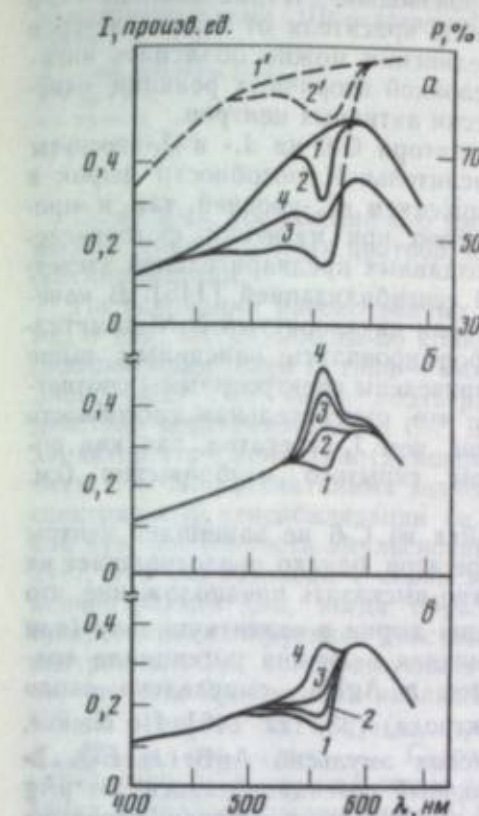
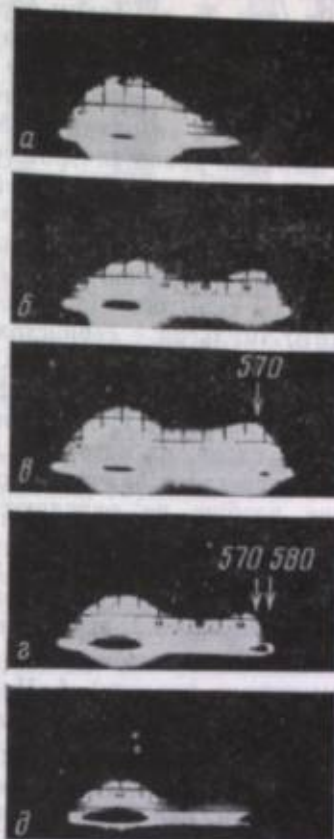


Рис. 25. Зависимость интенсивности люминесценции сернистойсенситивизированной AgBr-эмульсии с  $\lambda_{max} = 800$  нм (сплошные кривые) и коэффициента отражения  $P$  (пунктир) от длины волны света, падающего на слой, сенситивизированные 1,1',3'-триэтил-3-γ-сульфопропил-5,5'-дикарбэтоксимидакрилокарбонанилбетаином ( $10^{-4}$  моль/моль AgHal)

а — без красителя (1,1'); 0,1 (2,2'); 0,6 (3); 1,0 (4); б — с красителем в концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal и с суперсенситивизатором С-6 в количестве  $(x/\lambda)$  0 (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,8 (4); в — с красителем в концентрации  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal, толщина оболочки AgBr на микрокристаллах ( $\lambda$ ) 0 (1); 10 (2); 15 (3); 30 (4). Зависимости  $I-I(\lambda)$  нормированы при  $\lambda = 400$  нм

Рис. 26. Спектрограммы засвеченных эмульсионных слоев без красителя (а), сенситивизированных хино-2-монометицидином ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal) без суперсенситивизатора (б) и в присутствии суперсенситивизатора С-6 в концентрации ( $10^{-3}$  моль/моль AgHal) 2 (в), 5 (з) и 9 (д)



боцианилбетаина. Подобная же картина наблюдалась для других J-агрегирующих красителей [142].

Необходимым условием для проявления антирезонанса является не только энергетическое соответствие возбужденных уровней красителя и  $Ag_2S$ -кластеров, но также и непосредственный контакт сенситивизатора с примесным центром. Поэтому люминесцентный метод позволяет однозначно устанавливать непосредственное взаимодействие красителей с продуктами химической сенситивизации. Если увеличить расстояние между кластером и красителем, то это должно привести к резкому уменьшению антисенситивизации и, как следствие, к возрастанию интенсивности сенситивизированной люминесценции  $Ag_2S$ -кластера. Выполненные эксперименты [129, 142] показали, что введение суперсенситивизатора С-6 ослабляет обусловленный антирезонансом эффект антисенситивизации (рис. 25, б) и при концентрациях, превышающих 0,1 г/л эмульсии, регистрируется только типичный случай сенситивизированной люминесценции. Аналогичное уменьшение антисенситивизации наблюда-



лось при разделении  $Ag_2S$ -центров и агрегатов красителя оболочками из  $AgBr$  (рис. 25, в). Таким образом, из сопоставления приведенных данных можно заключить, что оксипроизводное тетраазанидена С-6 обеспечивает пространственную изоляцию красителя от  $Ag_2S$ -кластеров и фотографическое действие этого соединения можно объяснить ингибированием этой «изоляционной» прослойкой вторичных реакций окисления дырками красителя фотографически активных центров.

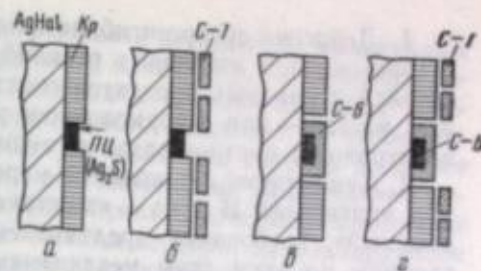
Различное действие суперсенситизатора С-6 на  $J_1$ - и  $J_2$ -агрегаты может быть следствием различной окислительной способности дырок в этих агрегатах, определяемой как положением  $e_{h\nu}$ -уровней, так и протяженностью агрегатов. Это было показано при изучении фотоокисления центров скрытого изображения, созданных предварительной засветкой  $AgBr$ -эмульсии с сернистозолотой сенситизацией [145]. В качестве акцептора фотоэлектронов применяли двухлористый  $N,N'$ -диметил-4,4'-дипиридил.  $J_1$ - и  $J_2$ -агрегаты формировались описанным выше способом с помощью С-6. На рис. 26 приведены спектрограммы соответствующих слоев, из которых следует, что окислительная способность дырок  $J_1$ -агрегатов значительно больше, чем  $J_2$ -агрегатов, так как последние вообще не окисляют центры скрытого изображения (см. рис. 26, а—д).

Возникает вопрос. Почему прослойка из С-6 не защищает центры скрытого изображения от дырок  $J_1$ -агрегатов, однако предотвращает их окисление дырками  $J_2$ -агрегатов? Можно высказать предположение, что величина  $E_{\%}^{ox}$  достаточна для инжекции дырки в валентную зону (или поверхностную подзону)  $AgHal$ . Граничная величина потенциала красителя, способного к инжекции дырок в  $AgHal$ , определена около  $E_{\%}^{ox, Kp} = 0,85 \div 1,0$  В (отн.  $Ag/AgCl$ -электрода) [33, 122, 146]. По оценке, этот потенциал для особомелкозернистых эмульсий  $AgBr(J)$   $E_{\%}^{ox, Kp} \geq 0,75$  В (отн. нас. к.э.) [147]. Граничный потенциал зависит от  $pAg$  [33]. Поэтому изоляция  $J_1$ -агрегатов от примесных центров, вероятно, не может существенно затормозить процесс рекомбинации электронов, захваченных на ловушках  $AgBr$ , с дырками, инжектированными тоже в  $AgBr$ . В случае же  $J_2$ -агрегатов, для которых, как показано [145],  $E_{\%}^{ox, Kp}$  существенно меньше, непосредственная инжекция дырок в  $AgHal$  менее вероятна и поэтому при изоляции  $J_2$ -агрегатов от примесных центров возможное ингибирование рекомбинационных процессов может служить причиной наблюдаемой суперсенситизации.

Таким образом, для оксипроизводного тетраазанидена С-6 характерно двойственное влияние на процессы спектральной сенситизации. Во-первых, это соединение способствует формированию определенных типов  $J$ -агрегатов. Отмечается [148], что образование  $J$ -агрегатов хино(2)монометинцианина идет на дефектах поверхности  $AgHal$ , при этом скорость образования агрегатов больше, а их размер меньше (более коротковолновое поглощение) на поверхности (111), чем на (001). Влияние дефектов поверхности на формирование  $J$ -агрегатов вполне объяснимо с точки зрения теории зарождения регулярной структуры, каковой является  $J$ -агрегат. Введение С-6 в малых концентрациях, вероятно, приводит к изоляции сравнительно небольшого количества «глубоких» дефектов адсорбированными на них молекулами стабилизатора, и  $J$ -агрегаты формируются на большем количестве мелких дефектов поверхности, что приводит к образованию меньших по величине  $J_1$ -агрегатов. Заметим, что без С-6  $J$ -агрегаты растут как на глубоких, так и на мелких дефектах, что обуславливает появление единой полосы с  $\lambda_{max} = 575$  нм, возникающей, вероятно, от наложения полос поглощения по крайней мере двух  $J$ -агрегатов. При дальнейшем увеличении концентрации С-6 молекулы стабилизатора адсорбируются уже и на более мелких дефектах, благодаря чему количество этих дефектов уменьшается, что способствует образованию более крупных  $J_2$ -агрегатов.

Рис. 27. Схематическое изображение действия суперсенситизаторов в фотографических слоях, сенситизированных красителями II типа (Пц — примесный центр)

- а — один краситель (Кр);
- б — Кр+С-7;
- в — Кр+С-6;
- г — Кр+С-6+С-7



Во-вторых, соединение С-6 изолирует  $J$ -агрегаты красителей от примесных поверхностных центров, и прежде всего от продуктов сернистой сенситизации.

На основании рассмотренных выше данных может быть сделан вывод о том, что возможны по крайней мере два механизма суперсенситизации красителей II типа — «восстановительный» по Гильману и «изоляционный». Это было подтверждено [139] изучением совместного действия соединений С-6 и С-7. Введение С-7 не оказывало влияния на характер агрегации хино(2)монометинцианина, обусловленный соединением С-6. Из рассчитанных значений относительных квантовых выходов спектральной сенситизации ( $\phi_s$ ) и кривых распределения спектральной чувствительности эмульсионных слоев, приведенных на рис. 22, следует, что на эмульсии с сернистозолотой сенситизацией при малых концентрациях С-6, когда образуются преимущественно  $J_1$ -агрегаты, суперсенситизирующее действие С-7 меньше, чем при больших концентрациях С-6, способствующих образованию  $J_2$ -агрегатов. Характерно, что для  $J_2$ -агрегатов наблюдается сверхаддитивное действие С-6 и С-7. В этом случае  $\Delta \lg S_{\lambda(C-6+C-7)} \cong \Delta \lg S_{\lambda(C-6)} + \Delta \lg S_{\lambda(C-7)}$  (см. рис. 22), а  $\phi_{r(C-6+C-7)} > \phi_{r(C-6)} + \phi_{r(C-7)}$ . Сверхаддитивный эффект может служить определенным доказательством различного механизма суперсенситизации фотослоев соединениями С-6 и С-7. Его можно по аналогии с рассмотренными выше процессами сверхаддитивной суперсенситизации красителей I типа объяснить, если предположить, что С-6 и С-7 оказывают действие на двух последовательных стадиях ингибирования реакции самодесенситизации красителя. В этом случае либо имеют место первоначальный захват дырок красителя суперсенситизатором С-7 и последующая изоляция оставшихся дырок от фотографически активных центров соединением С-6, либо эти суперсенситизаторы действуют в обратной последовательности. Схематически это показано на рис. 27.

Необходимо отметить, что «изоляционный» механизм суперсенситизации красителей II типа существенно отличается от механизма Ристера. Если в модели суперсенситизации Ристера рассматривается изоляция молекул красителя от поверхности  $AgHal$  и друг от друга, то суть «изоляционного» механизма состоит в изоляции молекул сенситизатора лишь от примесных центров — продуктов химической сенситизации. Более того, введение потенциаторов Ристера приводит к разрушению  $J$ -агрегатов красителя и, как следствие, к подавлению спектральной чувствительности.

Модель «изоляции»  $J$ -агрегатов красителей от фотографически активных центров, по-видимому, реализуется в эмульсиях с глубинными центрами захвата электронов — в эмульсиях типа «ядро—оболочка» и в эмульсиях с  $Ir^{2+}$  [78—82, 56]. Благодаря захвату фотоэлектронов в глубине микрокристаллов  $AgHal$  затрудняются процессы электронно-дырочной рекомбинации, что позволяет существенно уменьшить самодесенситизацию и, как следствие, увеличить эффективность спектральной сенситизации, особенно при повышенных концентрациях сенситизатора [78—82, 56].

На основании изложенных экспериментальных результатов по ингибированию реакций самодесенситизации красителей II типа могут быть сделаны следующие выводы.



1. Действие суперсенситизаторов для красителей II типа связано с торможением вторичных реакций окисления катион-радикалами красителей первичных продуктов спектральной сенсibilизации — серебряных частиц — или с торможением реакций захвата катион-радикалами электронов с центров захвата, в том числе с центров чувствительности.

2. Существует по крайней мере два механизма суперсенситизации красителей III типа — «инициаторный» по Гальману и «стабилизаторный». Требования, предъявляемые к суперсенситизаторам, работающим по этим двум механизмам, различны. Суперсенситизаторы I-го рода, работающие по «восстановительному» механизму, должны окисляться легче, чем краситель [94]. Суперсенситизаторы 2-го рода, работающие по «стабилизаторному» механизму, должны преимущественно адсорбироваться на примесных центрах, образующихся в процессе химической сенсibilизации.

3. Применение суперсенситизаторов двух родов приводит к сверхлинейному росту спектральной чувствительности, вероятно, благодаря ингибированию реакций самодесенсibilизации по двум механизмам на двух последовательных стадиях процесса.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные данные убедительно свидетельствуют о том, что вторичные химические процессы окисления, или, по фотографической терминологии, процессы десенсibilизации, играют очень важную роль в формировании спектральной фотографической чувствительности. При этом десенсibilизация в области поглощения красителя — самодесенсibilизация — значительно превосходит десенсibilизацию в области поглощения галогенида серебра. Поэтому самодесенсibilизация фактически может определять саму эффективность спектральной сенсibilизации. Окислительные механизмы процессов самодесенсibilизации красителей могут быть различными и определяться положением энергетических уровней красителей относительно энергетических зон AgHal, а также относительно локальных поверхностных уровней. Это обуславливает деление красителей на два основных рассмотренных в работе типа. Естественно, что это деление красителей является условным и на практике могут реализовываться промежуточные случаи.

Характерно, что краситель во вторичных процессах может играть роль катализатора окисления. Поэтому в общем смысле можно рассматривать катализ реакций окисления фотографически активных частиц с участием вакантных молекулярных орбиталей таких  $\pi$ -сопряженных систем, каковыми являются молекулы полиметиновых красителей и их катион-радикалы.

Процессы суперсенсibilизации в значительной мере сводятся к торможению вторичных реакций самодесенсibilизации, т. е. к ингибированию реакций окисления продуктов первичной фотохимической реакции. Пути ингибирования окислительных процессов могут быть самыми разнообразными, определяемыми свойствами спектральных сенсibilизаторов и типом эмульсии, а потому суперсенсibilизаторами могут быть соединения, существенно отличающиеся по свойствам. Применение различных суперсенсibilизаторов и их композиций в принципе позволяет полностью устранить вторичные окислительные процессы и приблизиться таким образом к предельной величине относительного квантового выхода спектральной сенсibilизации.

Следует отметить, что проблема эффективности спектральной сенсibilизации прямого позитивного процесса, основанного на окислении предварительно созданных серебряных центров, диаметрально противоположна рассмотренной проблеме эффективности негативного процесса. Если в негативных эмульсиях речь идет об ингибировании вторичных реакций окисления, то в прямых позитивных эмульсиях суперсенсibilизация, наоборот, связана с ускорением (промотированием) вторичных

реакций окисления как по механизму захвата электронов молекулами в основном состоянии, так и по дырочному механизму. Для промотирования реакций захвата электронов необходим катализ переноса электронов на  $O_2$  и  $H^+$  с помощью дополнительно вводимых электроноакцепторных соединений. Для ускорения же окисления серебра дырками переносчиков дырок, либо создание условий преимущественной адсорбции красителей на центрах, содержащих частицы серебра, катализирующие проявление, либо, наконец, уменьшение концентрации ионов серебра в приповерхностной зоне МК AgHal. Вопросы суперсенсibilизации прямых позитивных эмульсий рассмотрены, например, в работах [149, 150].

В заключение необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. В предыдущих исследованиях по спектральной сенсibilизации основное внимание уделялось первичному акту спектральной сенсibilизации, от эффективности которого ставилась в зависимость эффективность всего процесса спектральной сенсibilизации. Эффективность же первичного акта рассматривалась с физических позиций, а именно с точки зрения соотношения электронных уровней фотовозбужденного красителя и электронных зон AgHal. Хотя при таком подходе и привлеклись во внимание вторичные реакции, однако им отводилась второстепенная, подчиненная роль, т. е. их влияние в существенной степени зависело от вероятности первичного процесса. В обсуждаемом же химическом подходе вторичным реакциям отводится главенствующая роль в формировании фотографических показателей процесса. Первичный акт спектральной сенсibilизации трактуется как поверхностная окислительно-восстановительная реакция фотовозбужденного красителя с ионами серебра, которая практически равновероятна для большинства адсорбированных красителей. Таким образом, проблема спектральной сенсibilизации может быть переведена из разряда «чисто физической» в разряд химической, сводящейся к поиску эффективных путей ингибирования или, наоборот, промотирования вторичных реакций окисления. Именно в этом смысле можно говорить о химической теории спектральной сенсibilизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel H. M. // *Berichte*. 1873. Bd. 6. S. 1302—1306.
2. Джеймс Т. Теория фотографического процесса // Пер. с англ. под ред. А. Л. Каргужанского. 4-е изд. Л.: Химия, 1980. 672 с.
3. Carroll B. H. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1961. Vol. 5. P. 65—78.
4. West W. // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66. P. 2398—2403.
5. Dähne S. // *Ztschr. wiss. Photogr.* 1965. Bd. 59, H. 9/12. S. 113—173.
6. Tani T., Kikuchi S. // *Rep. Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo*. 1968. Vol. 18, N 2. P. 51—138.
7. Dörr F. // *Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden* // Hrsg. H. Frieser et al. Frankfurt a. M.: Akad. Verl. 1968. Bd. 3. S. 1021—1092.
8. Gilman P. B. // *Photochem. and Photobiol.* 1972. Vol. 16. P. 211—218.
9. West W. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1974. Vol. 18. P. 35—47.
10. Gilman P. B. // *J. Signal AM.* 1976. Bd. 4. S. 5—23.
11. Акимов Н. А. // *Успехи науч. фотографии*. 1976. Т. 17. С. 43—54.
12. Gilman P. B. // *Pure and Appl. Chem.* 1977. Vol. 49. P. 357—377.
13. Carroll B. H. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1977. Vol. 21. P. 151—163.
14. Шапиро Б. И. // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии*. 1977. Т. 22, № 2. С. 143—156.
15. Dietz F. // *J. Signal AM.* 1978. Bd. 6. S. 245—266; 337—361.
16. Dähne S. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1979. Vol. 23. P. 219—239.
17. Акимов Н. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. *Сенсibilизированный фотоэффект*. М.: Наука, 1980. 384 с.; С. 211—290.
18. Шапиро Б. И. // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии*. 1981. Т. 26. С. 208—220.
19. Steiger R., Hediger H., Junod P. et al. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1980. Vol. 24. P. 185—195.
20. Левкоев Н. И. // *Успехи науч. фотографии*. 1976. Т. 17. С. 5—23.
21. Dähne S., Leupold D. // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 1966. Bd. 70. S. 618—625.
22. Dähne S. // *Science*. 1978. Vol. 199, N 4334. P. 1163—1167.
23. Berry C. R. // *J. Photogr. Sci.* 1970. Vol. 18. P. 169—175.
24. Berry C. R. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1975. Vol. 19. P. 93—95.



25. Large R. F.//Photographic sensitivity/ Ed. R. J. Cox. L.; N. Y.: Acad. press. 1973. P. 241—263.
26. Шапиро Б. И.//Успехи науч. фотографии. 1982. Т. 21. С. 79—87.
27. Шапиро Б. И.//Сб. науч. тр. ГосНИИХИМФотопроекта. 1980. С. 130—142.
28. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 563—595.
29. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
30. Mitchell J. W.//Photogr. Sci. and Eng. 1983. Vol. 27. P. 96—102.
31. Mitchell J. W.//J. Photogr. Sci. 1983. Vol. 31. P. 227—234.
32. Leubner I. H.//Photogr. Sci. and Eng. 1974. Vol. 18. P. 175—178.
33. Berriman R. W., Gilman P. B.//Ibid. 1973. Vol. 17. P. 235—243.
34. Platzner S. G. W., Bird G. R.//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci.—Rochester: Rochester Inst. of Technol. 1978. P. 75.
35. Divisek J., Kastening B.//J. Electroanal. Chem. 1975. Vol. 65. P. 603—621.
36. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит. 1959. 340 с.
37. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1965. Т. 3. 1005 с.
38. Marcus R. A.//Annu. Rev. Phys. Chem. 1964. Vol. 15. P. 155—196.
39. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 592 с.
40. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М.//Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1969. Т. 9. С. 5—94.
41. Sturmer D. M., Gaugh W. S., Bruschi B. J.//Photogr. Sci. and Eng. 1974. Vol. 18. P. 56—63.
42. Sturmer D. M., Gaugh W. S.//Ibid. 1975. Vol. 19. P. 344—351.
43. Gilman P. B.//Ibid. 1974. Vol. 18. P. 475—485.
44. Lewis W. C., James T. H.//Ibid. 1969. Vol. 13. P. 54—64.
45. Babcock T. A., Michrine B. P., McCue P. A., James T. H.//Ibid. 1973. Vol. 17. P. 373—381.
46. James T. H.//Photographic sensitivity/ Ed. R. J. Cox. L.; N. Y.: Acad. press. 1973. P. 287—298.
47. James T. H.//Photogr. Sci. and Eng. 1974. Vol. 18. P. 100—108.
48. Gilman P. B., Evans F. J., Koszelak T. D.//Photogr. Sci. and Eng. 1977. Vol. 21. P. 296—312.
49. West W.//Photogr. Sci. and Eng. 1962. Vol. 6. P. 92—101.
50. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1973. 572 с.
51. Collier S. S., Gilman P. B.//Photogr. Sci. and Eng. 1972. Vol. 16. P. 413—420.
52. James T. H.//Ibid. P. 120—125.
53. James T. H.//Ibid. 1966. Vol. 10. P. 344—349.
54. Saunders V. J., West W.//Ibid. 1967. Vol. 11. P. 35—45.
55. Hanson W. T.//Ibid. 1976. Vol. 20. P. 155—160.
56. Gilman P. B.//J. Photogr. Sci. 1983. Vol. 31. P. 185—191.
57. Eachus R. S.//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Cambridge. 1982. P. 176—177.
58. Gardner W. L., Wrathall D. P., Herz A. H.//Photogr. Sci. and Eng. 1977. Vol. 21. P. 325—330.
59. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и родство к электрону: Справ. Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 420 с.
60. Ackerman M., Stafford F. E., Drowart J.//J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33. P. 1784—1789.
61. Шапиро Б. И.//Фотографические процессы на основе галогенидов серебра. Черногородка, 1983: Тез. докл. М.: ГосНИИХИМФотопроект, 1983. С. 4—5.
62. Sheppard S. E., Lambert R. H., Walker R. D.//J. Phys. Chem. 1946. Vol. 50. P. 210—222.
63. Tamura M., Hada H.//Photogr. Sci. and Eng. 1967. Vol. 11. P. 82—92.
64. Tani T., Kikuchi S., Honda K.//Ibid. 1968. Vol. 12. P. 80—89.
65. Хейман А. С., Донатова В. П.//Успехи науч. фотографии. 1970. Т. 14. С. 149—154.
66. Tamura M., Hada H., Fujiwara S., Ikenone S.//Photogr. Sci. and Eng. 1971. Vol. 15. P. 200—208.
67. Hada H., Kawasaki M., Fujimoto H.//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Cambridge, 1982. P. 58.
68. Kuge K., Fujiwara S., Hada H.//Photogr. Sci. and Eng. 1981. Vol. 25. P. 197—201.
69. Kuge K., Fujiwara S.//Ibid. 1983. Vol. 27. P. 221—224.
70. Михеева Л. Н., Толмачев А. И., Шапиро Б. И.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1985. Т. 30. С. 426—439.
71. Meyer K., Nesawibatho W.//Ztschr. wiss. Photogr. 1962. Bd. 56. N. 9/12. S. 196—202.
72. Дуглав Л. Н., Митрофанов Ю. Ф., Мейкляр П. В.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1983. Т. 28. С. 386—389.
73. Дуглав Л. Н., Митрофанов Ю. Ф., Мейкляр П. В.//Там же. С. 217—218.
74. Babcock T. A.//AAS Photo-Bull. 1976. N 13. P. 3—8.
75. Харитонова А. Н. Исследование факторов, определяющих свойства инфракрасных мелкозернистых фотослоев, с целью разработки фотопластиков для оптоэлектроники. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ГосНИИХИМФотопроект, 1979.
76. Muentler A. A.//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Rochester: Rochester Inst. of Technol. 1978. P. 151—153.
77. Muentler A. A., Kittle J. S.//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Cambridge, 1982. P. 196—199.
78. Evans F. J., Gilman P. B.//Photogr. Sci. and Eng. 1975. Vol. 19. P. 333—339.
79. Simson J. M., Gaugh W. S.//Ibid. P. 339—343.
80. Pat. 3347717 USA.
81. Pat. 3678676 USA.
82. Pat. 3690891 USA.
83. Шапиро Б. И.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1980. Т. 25. С. 64—75.
84. Leubner I. H.//J. Photogr. Sci. 1983. Vol. 31. P. 93—101.
85. Багдасарьян Х. С.//Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 391—404.
86. Grätzel M.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1980. Bd. 84. S. 981—991.
87. Riester O.//Photogr. Sci. and Eng. 1969. Vol. 13. P. 13—17.
88. Riester O.//Ibid. 1974. Vol. 18. P. 295—301.
89. O'Brien D. F.//Ibid. 1973. Vol. 17. P. 226—233.
90. Carroll B. H., Jones J. E. Pat. 2875058 (US).
91. А. с. 154474 СССР, МКИ G 03 с. Способ sensibilization галогенсеребряных фотографических эмульсий/Вомпе А. Ф., Курепина Г. Ф., Левкоен И. И. и др.; Опубл. в Б. И. 1963. № 9.
92. А. с. 163071 СССР, МКИ G 03 с. Способ sensibilization галогенсеребряных фотографических эмульсий/Вомпе А. Ф., Курепина Г. Ф., Борин А. В. и др.; Опубл. в Б. И. 1964. № 11.
93. А. с. 176488 СССР, МКИ G 03 с. Способ повышения светочувствительности кинофотоматериалов, sensibilizированных поликарбонидинами/Соловьев С. М., Рыскина С. И., Сидельская Н. В. и др.; Опубл. в Б. И. 1972. № 8.
94. А. с. 184613 СССР, МКИ G 03 с. Способ повышения светочувствительности галогенсеребряных фотоматериалов/Борин А. В., Мишакова М. В., Шаймарданова Л. Р. и др.; Опубл. в Б. И. 1966. № 15.
95. А. с. 142524 СССР, МКИ G 03 с. Способ получения галогенсеребряных инфракрасных слоев, sensibilizированных трикарбонидинами/Кухтин В. А., Слесарева В. И. и др.; Опубл. в Б. И. 1961. № 21.
96. А. с. 195872 СССР, МКИ G 03 с. Способ получения галогенсеребряных материалов/Ахмедзянов М. А., Лернер С. А., Фархутдинов А. М. и др.; Опубл. в Б. И. 1967. № 10.
97. А. с. 193299 СССР, МКИ G 03 с. Способ изготовления галогендосеребряных несensibilizированных фотоэмульсий/Гросс Л. Г., Габитова Н. Н., Ахмедзянов М. А.; Опубл. в Б. И. 1967. № 6.
98. Ахмедзянов М. А., Лернер С. А., Сотникова Н. П. и др.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1969. Т. 14. С. 148—149.
99. Gilman P. B.//Photogr. Sci. and Eng. 1974. Vol. 18, N 4. P. 418—428.
100. Сотникова Н. И., Шапиро Б. И.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1984. Т. 29. С. 424—427.
101. Климзо Э. Ф., Шапиро Б. И., Федина Н. И., Кононенко И. И.//Сб. науч. тр. ГосНИИХИМФотопроекта, 1984. С. 73—81.
102. Шапиро Б. И., Михайлов В. П., Демчук М. И. и др.//Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. С. 79—84.
103. Shapiro B. I., Klimzo A. F., Sergeeva A. N.//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Cambridge. 1982. P. 217.
104. Шапиро Б. И., Климзо Э. Ф., Сергеева Э. Н., Альперович М. А.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. С. 145—149.
105. Климзо Э. Ф., Сергеева Э. Н., Кононенко И. И. и др.//Успехи науч. фотографии. 1984. Т. 22. С. 150—156.
106. Патницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука. 1975. 263 с.
107. Белоус В. М., Жуков С. А., Орловская Н. А. и др.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1983. Т. 28. С. 370—373.
108. Шапиро Б. И.//Тез. Междунар. симпоз. «Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов». Тбилиси. 1984. С. 15—17.
109. Власов В. Г., Мейкляр П. В.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1974. Т. 19. С. 218—219.
110. Белоус В. М., Толстобров В. И., Орловская Н. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. С. 272—278.
111. Tani T.//Photogr. Sci. and Eng. 1981. Vol. 25. P. 230—239.
112. Ахмедзянов М. А., Слесарева В. И., Хайкин М. Г., Лернер С. А.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1967. Т. 12. С. 462—463.
113. Швинк Н. А., Сотникова Н. П., Исмаилова Н. М. и др.//Сб. науч. тр. ГосНИИХИМФотопроекта. 1983. С. 108—113.
114. Полозников А. И., Куркина Л. Г., Шапиро Б. И.//Фотографические процессы на основе галогенидов серебра: Тез. докл. Всесоюз. конф. Черногородка, 1983. М.: ГосНИИХИМФотопроект, 1983. С. 148—150.
115. Богородский В. С., Некрасов Л. Н., Шумилова Н. А.//Успехи химии, 1965. Т. 34. С. 1697—1720.
116. Kuta I., Koryta J.//Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1965. Vol. 30. P. 4095.
117. Ахмедзянов М. А., Белоус В. М., Шапиро Б. И.//Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. С. 178—180.
118. Альперович М. А., Райхина Р. Д., Хесин В. Г.//Успехи науч. фотографии. 1984. Т. 22. С. 65—83.
119. Tani T.//Photogr. Sci. and Eng. 1970. Vol. 14. P. 237—247; 1971. Vol. 15. P. 384—393; 1974. Vol. 18. P. 215—225.
120. Хейман А. С., Донатова В. П.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1970. Т. 15. С. 374—375.
121. Ehrlich S. H.//Photogr. Sci. and Eng. 1976. Vol. 20. P. 5—14.
122. Leubner I. H.//Ibid. P. 61—68.
123. Tani T.//Ibid. 1982. Vol. 26. P. 213—222.
124. West W., Carroll B. H.//J. Chem. Phys. 1951. Vol. 19. P. 417—427.
125. Brünner R., Oberth A. E., Pick G.,



- Scheibe G. // *Ztschr. Elektrochem.* 1958. Bd. 62. S. 132—145.
126. Борин А. В., Лопка П. Н., Телесова В. Ш. // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии.* 1962. Т. 7. С. 245—251.
127. Гринко М. К., Натвистон С. В., Андерсон М. А. // *Кинематограф.* 1963. Вып. 4. С. 92—102.
128. Tani T. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1979. Vol. 23. P. 55—70.
129. Белоус В. М., Толстобров В. Н., Шаширо Б. Н. // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии.* 1981. Т. 26. С. 140—142.
130. Гриванская Э. Н. Влияние извещательно-активных веществ на процесс оптической сенсibilизации. Автореф. дис. — канд. техн. наук. Л.: ЛПИКИ, 1956.
131. Madocic // *Sci. et Industr. photogr.* 1953. Vol. 24. P. 47—56.
132. Meyer K., Polenz H. // *Ztschr. wiss. Photogr.* 1960. Bd. 54. N 4/5. S. 81—91.
133. Гринко М. К. Исследование оптической сенсibilизации промышленных фотографических эмульсий. Автореф. дис. — канд. техн. наук. М.: НИИХамфото, 1966.
134. Машисова М. В., Борин А. В., Шеник Н. А. // *Успехи науч. фотографии.* 1970. Т. 14. С. 112—115.
135. Машисова М. В., Борин А. В., Шибарданова Л. Р. // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии.* 1967. Т. 12. С. 245—254.
136. Tani T. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1977. Vol. 21. P. 37—47; 1978. Vol. 22. P. 179—188.
137. Tani T., Saito M. // *Ibid.* 1979. Vol. 23. P. 323—332.
138. Tani T., Sano Y., Takada S., Saito M. // *J. Photogr. Sci.* 1980. Vol. 28. P. 28—34.
139. Шаширо Б. Н., Мертчан Л. Л., Ратнер И. М. // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии.* 1984. Т. 29. С. 31—38.
140. Cooper W. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1973. Vol. 17. P. 217—225.
141. Wood H. W. // *J. Photogr. Sci.* 1966. Vol. 14. P. 72—78.
142. Белоус В. М., Толстобров В. Н., Шаширо Б. Н. // *Успехи науч. фотографии.* 1984. Т. 22. С. 125—132.
143. Белоус В. М., Толстобров В. Н. // *Оптика и спектроскопия.* 1981. Т. 30. С. 682—687.
144. Fano U. // *Phys. Rev.* 1961. Vol. 124. P. 1866—1878.
145. Шаширо Б. Н., Мертчан Л. Л., Пешкин А. Ф. // *Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по фотохимии.* Суздаль, 1985. С. 352.
146. Leubner I. H. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1980. Vol. 24. P. 138—143.
147. Шаширо Б. Н., Капалн Л. Я., Куркина Л. Г. // *Успехи науч. фотографии.* 1984. Т. 22. С. 142—150.
148. Saunders V. J., Lovell S. P. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1980. Vol. 24. P. 171—176.
149. Белоус В. М., Толстобров В. Н., Свиридова О. Н., Шаширо Б. Н. // *Докл. АН СССР.* 1980. Т. 251. С. 1152—1156.
150. Steiger R., Reber J. F. // *Photogr. Sci. and Eng.* 1981. Vol. 25. P. 127—138.

УДК 535.215+641.147+77.01

М. А. Горьев

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Галогениды серебра до настоящего времени являются незаменимыми светочувствительными материалами для фотографической записи информации, поскольку обладают уникальными физико-химическими свойствами, целенаправленное изменение которых позволяет управлять фотографическим процессом и совершенствовать различные фотографические свойства фотоматериалов [1, 2]. Практически все современные теории образования изображения в галогенсеребряных фотографических материалах в той или иной форме рассматривают электронно-дырочные процессы [1—3], в значительной мере определяющие светочувствительность и первичные процессы фотолиза галогенидов серебра, а также ряд последующих стадий формирования изображения. Уже первые эксперименты Хейнса и Шокли [4] и последующие работы по исследованию электронно-дырочных процессов в галогенидах серебра [1, 3] показали однозначную корреляцию фотоэлектрических и фотохимических процессов в этих материалах и плодотворность применения Герни и Моттом [5] представлений физики полупроводников к теории фотографического процесса.

Совокупность полупроводниковых и фотопроводниковых свойств твердого тела определяется, согласно зонной теории, энергетической структурой электронных состояний данного материала. При этом важное значение для поведения носителей (электронов или дырок) имеют не только состояния в зоне проводимости и валентной зоне, но и локализованные состояния в запрещенной зоне полупроводника, связанные с различными примесными центрами и дефектами решетки. Эти состояния определяют процессы фотопроводимости, поскольку прямая рекомбинация свободных носителей, как правило, является маловероятным процессом по сравнению с непрямой рекомбинацией через локальные центры [6]. Необходимость уделения пристального внимания именно таким центрам в галогенидах серебра диктуется также тем, что фотографическая чувствительность как таковая присуща только «дефектным» микрокристаллам (МК) [1].

В настоящей работе рассмотрены основные полупроводниковые свойства галогенидов серебра на базе имеющихся в современной литературе экспериментальных результатов, полученных различными электрофизическими и оптическими методами, и сделана попытка проанализировать совокупность этих данных для реальных эмульсионных МК и модельных светочувствительных систем применительно к фотографическому процессу.

При этом основное внимание уделено электронным процессам, а также влиянию на них тех или иных воздействий, реально применяемых в технологии изготовления фотографических материалов.

Галогениды серебра представляют собой широкозонные полупроводники, энергетическое положение валентной зоны и состава галогенида представлено в зависимости от температуры и состава галогенида представлено на рис. 1 [7]. Такие основные полупроводниковые свойства, как подвижность и времена жизни носителей, достаточно подробно рассмот-



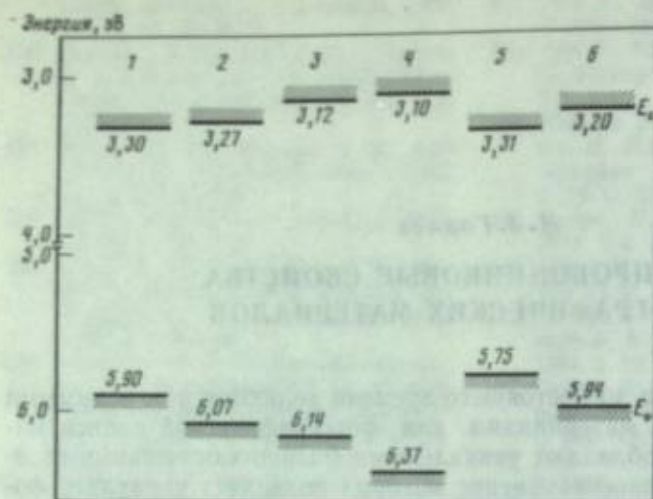


Рис. 1. Энергетическое положение зоны проводимости ( $E_c$ ) и валентной зоны ( $E_v$ ) в галогенидах серебра различного состава при различной температуре

- 1 — AgBr, 298 К;
- 2 — AgBr, 77 К;
- 3 — AgCl, 298 К;
- 4 — AgCl, 77 К;
- 5 — AgBr-J (4%), 298 К;
- 6 — AgBr-Cl (58%), 298 К.

рены в монографии [1], и потому мы здесь ограничимся лишь кратким упоминанием. Подвижности электронов в бромиде и хлориде серебра при комнатных температурах сопоставимы и имеют величину  $50-100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Значение подвижности в этих условиях определяется рассеянием на решетке (мало меняется в зависимости от наличия примесей), а при низких температурах большое влияние на процессы рассеяния оказывают различные примеси и дефекты, и тогда холловская подвижность в особоистых образцах может на 2-3 порядка превышать подвижность в легированных галогенидах серебра. Наблюдается также существенная зависимость подвижности при низкой температуре от размера МК AgBr [8]. Подвижность дырок в AgBr в обычных условиях составляет величину  $1-3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , а в AgCl она по крайней мере еще на два порядка меньше. Обычно время жизни электронов в галогенидах серебра составляет  $1-10 \text{ мкс}$ , того же порядка время жизни имеют и дырки. Принимая во внимание значительную разницу в подвижности, можно говорить о преимущественной электронной проводимости галогенидов серебра. Однако реально МК галогенидов серебра обладают при комнатных температурах преимущественно ионной проводимостью и отнести их к полупроводникам  $n$ -типа можно лишь условно. Тем не менее это не мешает в большинстве случаев пользоваться многими понятиями из физики полупроводников для объяснения разнообразных электронных явлений в процессе формирования изображения в галогенидах серебра.

И подвижность, и время жизни носителей заряда в значительной мере определяются энергетическими локальными состояниями в запрещенной зоне полупроводника. Такие состояния обычно подразделяются на уровни прилипания и уровни рекомбинации (рис. 2). Здесь мы рассмотрим только электронные процессы, поскольку поведение дырок в принципе аналогично. Время жизни электронов определяется тепловой скоростью электронов  $v$ , концентрацией уровней рекомбинации  $N_r$  и их сечением захвата  $S_n$ :  $\tau = (N_r v S_n)^{-1}$ .

В  $\tau$  не включается то время, в течение которого электрон захватывается уровнем прилипания и потом термически возбуждается в зону проводимости. С точки зрения участия в фотопробности эти электроны потеряны для общего процесса, но с точки зрения фотографического процесса именно захваченные на уровне прилипания носители могут играть существенную, если не определяющую, роль, поскольку за время пребывания на уровне прилипания к локализованному электрону может подойти ион серебра, т. е. совершится один из этапов формирования скрытого изображения. При этом более характерным будет время фотоответа, которое в  $(1+n_i/n)$  раз больше времени жизни, где  $n_i$

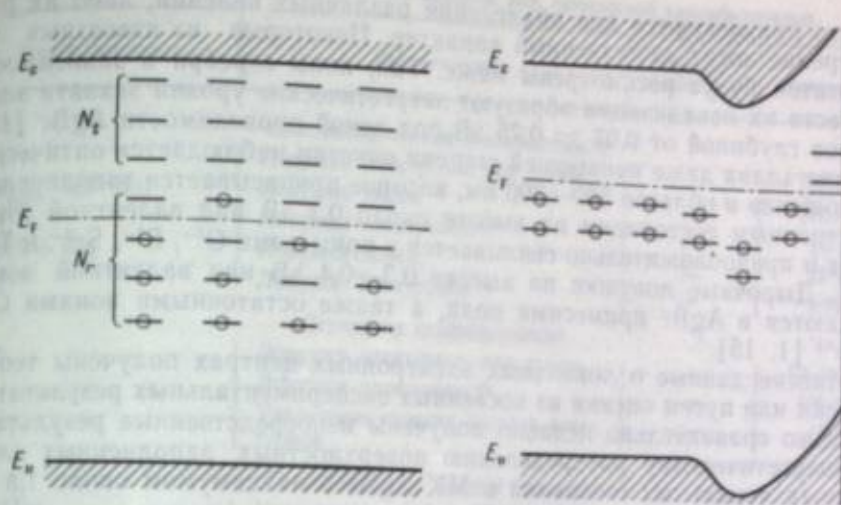


Рис. 2. Энергетическая схема полупроводника с электронными уровнями прилипания ( $N_t$ ) и уровнями рекомбинации ( $N_r$ ) в запрещенной зоне

Рис. 3. Энергетическая схема полупроводника при наличии флуктуации внутренних электрических полей

и  $n$  — соответственно концентрации захваченных и свободных электронов [6]. Время пребывания электронов на уровнях прилипания можно оценить по формуле [9]

$$\tau_{\text{захв}} = \frac{1}{S_n v N_c} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где  $N_c$  — плотность состояний в зоне проводимости;  $E$  — энергия ионизации уровня прилипания. При реально возможных значениях  $S_n = 10^{-20} \div 10^{-13} \text{ см}^2$ ,  $v = 10^7 \text{ см/с}$ ,  $N_c = 10^{19} \text{ см}^{-3}$  даже для уровней, отстоящих на  $0,05 \text{ эВ}$  от дна зоны проводимости, получаются при комнатной температуре  $\tau_{\text{захв}} = 10^{-5} \div 1 \text{ с}$ . Такие времена пребывания электрона на локальном уровне вполне достаточны, чтобы захваченный носитель смог принять участие в последующих ионных стадиях формирования изображения в галогенсеребряных материалах, поскольку в свете последних данных по исследованию эффекта Гершеля в неохлажденных фотографических средах [10] инерционность электронной стадии образования скрытого изображения не превосходит  $10^{-8} \text{ с}$ . Таким образом, для фотографического процесса важную роль играют все локальные электронные состояния, начиная от самой зоны проводимости полупроводника.

Это заключение лишь внешне противоречит выводам [11], где теоретическими расчетами показано, что для образования достаточно стабильных центров глубина ловушек электронов должна превышать  $0,4 \text{ эВ}$ , поскольку формированию стабильного скрытого изображения предшествует ряд первичных стадий и процесс их протекания носит безусловно вероятностный характер. Однако количественным исследованиям локальных состояний в верхней части запрещенной зоны галогенидов серебра посвящена первая и пока единственная обстоятельная работа по изучению уровней прилипания методом термостимулированной проводимости в AgJ [12].

Исследования электронных состояний выше уровня Ферми на модельных светочувствительных системах ZnO [12], AlN, [13], ZnS [14] и динамика их изменения в процессе фотохимической реакции и при введении легирующих добавок позволили глубже понять механизм протекающих в этих системах фотопробности и целенаправленно ими управлять. Для галогенидов серебра многими авторами признается беспорядочное существование электронных и дырочных ловушек [1], но либо они



просто привлекаются для объяснения различных явлений, либо их рассмотрение носит качественный характер. Некоторые из известных результатов будут рассмотрены ниже. Так, ионы серебра в зависимости от места их локализации образуют энергетические уровни захвата электронов глубиной от 0,07 до 0,75 эВ под зоной проводимости AgBr [15]. В кристаллах даже наивысшей степени очистки наблюдается оптическое поглощение в области 500—700 нм, которое приписывается заполненным электронным состояниям на высоте около 0,7 эВ над валентной зоной AgBr и предположительно связывается с примесями  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  и  $Te^{2-}$  [16]. Дырочные ловушки на высоте 0,3—0,4 эВ над валентной зоной создаются в AgBr примесями иода, а также остаточными ионами  $Cu^+$  и  $Fe^{2+}$  [1, 15].

Многие данные о локальных электронных центрах получены теоретически или путем оценки из косвенных экспериментальных результатов, и только сравнительно недавно получены непосредственные результаты по энергетическому распределению поверхностных заполненных электронных локальных состояний в МК AgBr с максимумом около 1,8 эВ ниже два зоны проводимости [17].

Важное значение в оценке как глубины электронных состояний, так и времени пребывания носителей на них, особенно при рассмотрении приповерхностных фотопроцессов в галогенидах серебра, имеет возможный изгиб зон полупроводника, который обычно существует в монокристаллах и микрокристаллах. В AgBr такой изгиб зон создается электрическими полями порядка  $10^6$  В/см за счет большой неравномерности в распределении подвижных междоузельных ионов серебра и вакансий на поверхности [1, 18]. Эти приповерхностные поля объемного заряда могут простираются на глубины нескольких десятых микрона при комнатных температурах [19], и их влияние, безусловно, должно учитываться при рассмотрении электронных процессов в реальных эмульсионных МК. При этом внутренние электрические поля могут иметь флуктуации, которые должны привести к локальным модуляциям электронных уровней в энергетической зонной схеме (рис. 3). Эти модуляции могут изменить как процессы прохождения носителей заряда, так и процессы их рекомбинации в ряде модельных светочувствительных систем на расстояниях порядка  $10^{-4}$  см от поверхности [20, 21]. В многокомпонентных фотографических системах флуктуации электрического поля на поверхности галогенида серебра также вполне реальны за счет взаимодействия полупроводника с активными адсорбированными составляющими эмульсий, и прежде всего с желатиной, которая может соответствующим образом модулировать зоны галогенида серебра. Желатина в фотографических материалах, помимо роли связующего, выполняет и ряд других важных задач, поскольку вследствие адсорбции обеспечивает устойчивость коллоидной системы и своими функциональными группами или добавочными веществами влияет на величину и форму МК [22]. Активные группы желатины меняют распределение подвижных междоузельных ионов в приповерхностном слое МК и внутренние электрические поля, оказывая влияние на полупроводниковые свойства и топографию центров чувствительности в галогениде серебра.

Кардинальные изменения фотографических и полупроводниковых свойств галогенсеребряных материалов происходят в процессе химической сенсibilизации фотографических эмульсий [1, 23, 24]. Вводимые при химической сенсibilизации примеси создают локальные электронные уровни в запрещенной зоне полупроводника, основные функции и параметры которых для различных типов сенсibilизации и составов галогенида серебра в светочувствительных системах представлены в таблице.

Приведенные результаты, безусловно, не охватывают всех известных в литературе данных о локальных электронных центрах в химически сенсibilизированных фотографических материалах, но даже при таком рассмотрении явно видно разнообразие в трактовке функций тех или

Функции и параметры электронных центров при химической сенсibilизации

Состав галогенида	Функция центра	Сечение захвата, см <sup>2</sup>	Литература
Восстановительная сенсibilизация			
AgBr	Ловушки электронов или дырок	—	[23, 24]
AgBr <sub>кью</sub> , AgBr(Sn)	Ловушки дырок	—	[25, 26]
AgBr	Ловушки электронов *1	—	[15]
AgBr(S + Au)	Ловушки дырок	—	[27]
AgCl	Ловушки электронов *2	—	[28]
Сернистая сенсibilизация			
AgBr	Ловушки электронов или дырок	—	[23, 24, 29]
	Ловушки электронов *3	—	[26, 30]
	Увеличение сечения захвата электронов	—	[31]
Сенсibilизация солями металлов			
AgBr(Au)	Уменьшение рекомбинации	—	[36]
AgBr(Au), AgBr <sub>кью</sub> (Au)	Ловушки дырок	—	[32, 33]
AgBr(J, S + Au, ПЭГ)	Ловушки электронов (увеличение захвата)	—	[34]
AgBr(J, S, Cu, Fe)	Ловушки дырок **	$6 \cdot 10^{-16}$	[25]
AgBr(Cd)	» »	—	[35]
AgBr(Cd <sup>2+</sup> )	» »	$1 \cdot 10^{-15}$	[36]
	Ловушки электронов	$4 \cdot 10^{-16}$	[36]
AgBr(Pb <sup>2+</sup> )	» »	$9 \cdot 10^{-16}$	[36]
AgBr(Cu <sup>+</sup> )	Ловушки дырок	$2 \cdot 10^{-16}$	[36]
	» »	$4 \cdot 10^{-16}$	[36]
	Ловушки электронов	$2 \cdot 10^{-16}$	[36]
AgBr(Bi <sup>3+</sup> )	» »	$> 10^{-16}$	[36]
	Ловушки дырок	$< 10^{-16}$	[36]
AgBr(Ir)	Переходные ловушки электронов	—	[37]
AgBr(Ir <sup>3+</sup> )	Ловушки дырок	—	[38]
AgBr(Ir <sup>4+</sup> )	Ловушки электронов	—	[38]
AgBr[(IrBr <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup> ]	» »	$2,6 \cdot 10^{-16}$	[39]
AgBr <sub>кью</sub> (Ir <sup>3+</sup> )	» »	—	[40]
AgBr(Rh)	Ловушки электронов, центры рекомбинации	—	[41]
AgBr[(PdBr <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup> ]	Ловушки дырок	—	[42]
AgBr[(PdBr <sub>6</sub> ) <sup>2-</sup> ]	Ловушки электронов	—	[42]

Примечания. Энергия ионизации уровней прилипания: \*1  $\Delta E = 0,8 \pm 1,2$  эВ. \*2  $\Delta E = 1,8$  эВ. \*3  $\Delta E = 0,7 \pm 0,8$  эВ. \*\*  $\Delta E = 0,3 \pm 0,4$  эВ.

них центров в галогенидах серебра. Так, при восстановительной сенсibilизации образуются частицы серебра, которые могут быть как акцепторами дырок, так и акцепторами электронов в зависимости от условий проведения сенсibilизации (низкое или высокое рAg), размера образующихся частиц (у более крупных частиц больше проявляются электроакцепторные свойства) и других факторов [23, 24]. Сходная в отношении неопределенности функции образующихся центров картина наблюдается и при сернистой сенсibilизации, только здесь еще происходит изменение функции центров захвата носителей в зависимости от уровня освещенности экспонирующего светового пучка [23, 24].

Неоднозначность в поведении локальных электронных уровней проявляется наиболее отчетливо при введении в эмульсионные МК солей является наиболее отчетливо при введении в эмульсионные МК солей металлов, в особенности поливалентных. Малиновский [36] на модельных слоях AgBr наглядно показал, что образованные различными металлами состояния могут быть центрами локализации как электронов, так и дырок с соответствующими сечениями захвата. В большинстве



случаев определение характеристик электронных центров, появляющихся в галогенидах серебра при химической сенсibilизации, проводилось на основе качественных оценок по результатам исследования фотографической чувствительности или внутреннего фотоэффекта в соответствующих системах, а также с привлечением данных по люминесценции. Однако фотографические и даже фотоэлектрические характеристики галогенида серебра являются в значительной мере интегральными и дают возможность лишь косвенно оценить функции и параметры локальных состояний в полупроводнике, а люминесцентными методами в ряде случаев исследуются совсем не те центры, которые участвуют в фотоэлектрических и фотохимических процессах.

Эффективность захвата электронов или дырок, степень заполнения электронных уровней по схеме рис. 2 и их функции определяются энергетическим положением и сечением захвата соответствующих локальных центров и характеризуются положением уровня Ферми в полупроводнике, которое обуславливается как способами изготовления образца, так и всевозможными примесями и дефектами. Кроме того, при экспонировании полупроводника электронные процессы в нем определяются уже положением квазиуровней Ферми для электронов и дырок и в зависимости от уровня освещенности функции электронных центров меняются, т. е. одни и те же локальные центры могут играть роль или уровней прилипания, или уровней рекомбинации носителей [6]. Необходимо заметить, что на каждом этапе химической сенсibilизации получается, по сути дела, новый полупроводник, для количественной характеристики которого необходимо проводить детальное исследование всей энергетической структуры локальных состояний. Так, в случае простого легирования сульфидов цинка и кадмия хлором изменения фотоэлектрических свойств образца обуславливаются сложным изменением как уровней прилипания, так и заполненных электронами состояний ниже уровня Ферми [14, 43].

Различные добавки, вводимые в фотографическую эмульсию (стабилизаторы, антиваленты и т. п.), также оказывают существенное влияние на полупроводниковые свойства и электронные процессы в галогенидах серебра. Прежде всего, как и желатина, эти вещества в адсорбированном состоянии меняют поверхностный слой объемного заряда и изгиб зон полупроводника [44, 45].

Для того чтобы проследить пути трансформации поглощаемой красителем энергии, следует рассмотреть основные закономерности тесно связанных между собой процессов люминесценции красителей и сенсibilизированного фотоэффекта. На рис. 4 представлена схема электронных переходов, происходящих в гетерогенной системе полупроводник—адсорбированный краситель при поглощении света красителем (переход 1). Полученная при этом энергия фотовозбуждения может высветиться в виде кванта люминесценции (переход 2), деградировать внутри молекулы красителя (переход 3) и быть передана полупроводнику (переход 4).

Величина внутренней деградации энергии зависит от жесткости скелета молекулы красителя, обуславливающей возможность размена энергии электронного возбуждения по колебательным и вращательным степеням свободы. Для большинства красителей в адсорбированном состоянии наблюдается ужесточение структуры молекулы. Вероятность внутримолекулярной конверсии становится несущественной [52]. На диэлектриках и широкозонных полупроводниках без соответствующих локальных состояний — акцепторов энергии — квантовый выход люминесценции адсорбированных красителей достигает величины в десятки процентов [53]. Люминесценция красителя является основным конкурирующим процессом для эффективной сенсibilизации фотоэффекта в полупроводнике, и для хорошо сенсibilизируемых систем (галогениды серебра и таллия, оксиды и сульфиды ряда металлов) она потушена вследствие эффективной передачи энергии фотовозбуждения адсорбей-

ту. Эффективность тушения люминесценции в рамках резонансного переноса энергии зависит от интеграла перекрытия спектров люминесценции донора и спектров поглощения акцептора энергии [54]. Такое взаимодействие приводит вследствие изменения энергетических зон к перераспределению глубин уже имеющихся локальных электронных уровней в соответствии со схемой рис. 3 и к соответствующему изменению вероятности захвата ими носителей, а также к появлению новых поверхностных состояний, влияющих на фотопроводимость и время фототока в МК галогенида серебра [46].

Очень велика роль полупроводниковых свойств галогенидов серебра в процессах спектральной сенсibilизации — основного способа управления спектральным распределением светочувствительности фотографических материалов. В настоящее время уже достаточно надежно установлено, что для эффективной спектральной сенсibilизации фотохимической и фотоэлектрической чувствительности требуется предварительная химическая сенсibilизация фотографических материалов [2, 47—51], в процессе которой в запрещенной зоне полупроводника создаются необходимые локальные электронные состояния. Вне зависимости от того, какие представления привлекаются для объяснения спектральной сенсibilизации, роль локальных центров в полупроводнике остается весьма существенной. С точки зрения механизма передачи энергии заполненные электронные уровни акцептируют энергию фотовозбуждения от молекулы красителя, а по механизму переноса электрона от красителя в зону проводимости полупроводника электроны с локальных уровней необходимы для восстановления нон-радикала красителя. Необходимо заметить, что при этом прежде всего важно выполнение определенного соотношения между энергетическими характеристиками адсорбированного красителя и полупроводника-адсорбента.

Спектры поглощения полупроводника — акцептора энергии — определяются электронными переходами с локальных состояний в зону проводимости (см. рис. 4, переходы 5 и 6), и при достаточной ширине зоны проводимости в этом процессе будут участвовать все заполненные электронные состояния, энергетически ближе расположенные к дну зоны проводимости, чем энергия излучения адсорбированного красителя. В ряде модельных систем показано, что для полного тушения люминесценции, которое хорошо коррелирует с эффективностью сенсibilизированного фототока, необходимо, чтобы интегральная плотность заполненных электронами поверхностных состояний, способных по энергетическим признакам акцептировать энергию фотовозбуждения от красителя, составляла  $10^9$ — $10^{10}$  см<sup>-2</sup> [50, 51, 55—57]. При этом следует заметить, что четкие оценки получены лишь для различных модельных систем, а количественные исследования сложных реальных фотографических галогенсеребряных материалов пока еще практически не проведены.

С точки зрения переноса электрона в процессах спектральной сенсibilизации энергетические соотношения между уровнями красителя и полупроводника несколько иные. Здесь требуется, чтобы нижний, свободный, уровень красителя был не ниже дна зоны проводимости, а верхний, заполненный, уровень красителя — ниже потолка валентной зоны или заполненного электронами локального уровня полупроводника. При этом следует измерять энергии соответствующих уровней красителя не непосредственно в адсорбированном состоянии, поскольку при адсорбции

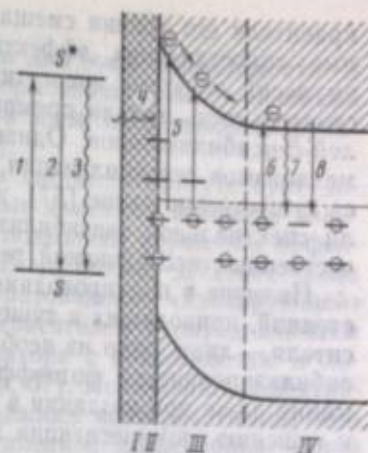


Рис. 4. Схема электронных переходов в полупроводнике с адсорбированным красителем



красителя его уровни смещаются почти на 1 эВ [52, 58]. Количественные сопоставления эффективности сенсibilизации фотографических эмульсий по этому энергетическому критерию [52, 59] показали несостоятельность модели прямого переноса электрона для многих красителей-сенсibilизаторов. Однако в условиях, благоприятных для обоих механизмов сенсibilизации, спектральная чувствительность оказывается существенно выше [57], и поэтому для построения адекватной модели спектральной сенсibilизации требуется провести еще много количественных исследований реальных фотографических материалов.

Наличие в полупроводнике заполненных электронами локальных состояний, приводящих к тушению люминесценции адсорбированного красителя, — лишь одно из необходимых условий существования в нем сенсibilизированного фотоэффекта [51]. Так, например, в гидриде алюминия даже при создании в нем дополнительных дефектов, приводящих к тушению люминесценции адсорбированного красителя и возрастанию примесной фотопроводимости, сенсibilизированного фотоэффекта не наблюдается, а в спектре фотопроводимости проявляется фильтрующее действие красителя [12, 60, 61]. Отсутствие сенсibilизированного фотоэффекта в этом случае, а также в несенсibilизируемых сульфидах цинка и кадмия [43] обусловлено тем, что появляющиеся свободные носители малоэффективны для фотопроводимости из-за малого времени жизни вследствие быстрой рекомбинации.

Изменить эффективность рекомбинации можно созданием приповерхностных электрических полей, эффективно разделяющих генерированные носители в приповерхностной области II и III (переходы 4 и 5 на рис. 4). Такие поля появляются в полупроводнике благодаря наличию мелких донорных локальных центров (уровней прилипания в области III) и чисто поверхностных акцепторных состояний (область II). Последние заполняются электронами с мелких донорных состояний и приводят к образованию барьера Шоттки и возникновению поля изгиба зон в приповерхностной области.

Для обеспечения хорошей сенсibilизируемости полупроводника в нем необходимо создать уровни прилипания концентрацией не менее  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>, которые должны компенсироваться поверхностными акцепторными состояниями, обычно образующимися за счет адсорбции кислорода и других электроакцепторных молекул [50, 51]. Если же условий для сенсibilизированного фотоэффекта нет, электронные переходы происходят вне зоны приповерхностного барьера (переходы 6 в области IV на рис. 4), то осуществляется быстрая рекомбинация генерированных носителей (переходы 7, 8). При этом поглощенная красителем энергия в итоге может деградировать в тепло или высветиться в виде кванта сенсibilизированной люминесценции полупроводника [61, 62] и таким образом оказаться бесполезной в отношении сенсibilизации фотоэлектрической или фотохимической чувствительности.

При рассмотрении окислительно-восстановительных реакций, протекающих в реальных фотографических слоях вслед за фотовозбуждением молекул сенсibilизатора, принимаются во внимание также локальные электронные состояния в галогенидах серебра [63], однако для количественной оценки вклада этих факторов в эффективность совокупного процесса спектральной сенсibilизации необходимы детальные исследования конкретных систем.

Говоря о связи химической и спектральной сенсibilизации, необходимо принимать во внимание тот факт, что краситель является активным партнером в процессе адсорбции и в результате взаимодействия с поверхностью полупроводника может существенным образом перераспределять энергетическую структуру локальных центров в адсорбенте [64, 65].

При этом различные красители по-разному изменяют спектры электронных состояний в запрещенной зоне полупроводника: эффективные сенсibilизаторы увеличивают плотность «полезных» состояний как

донорного, так и акцепторного типа вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, а десенсibilизаторы значительно усиливают роль уровней вблизи середины запрещенной зоны, выполняющих функцию центров быстрой рекомбинации [50, 65].

В многокомпонентных фотографических системах присутствует достаточное число различных добавок, которые изменяют величину взаимодействия спектральной сенсibilизации. В частности, действие ряда суперсенсibilизаторов связывается с образованием «изолирующей» прослойки между примесным центром и красителем с определяющим влиянием взаимодействия суперсенсibilизатора с поверхностью и локальными центрами галогенида серебра [66, 67]. Повышение эффективности сенсibilизации фотоэффекта наблюдалось непосредственно при разделении красителя и полупроводника пленкой диэлектрика малой толщины [68].

Одна из функций диэлектрической прослойки в этих случаях (область I на рис. 4), по нашему мнению, может состоять в концентрировании передаваемой от красителя энергии в эффективных для сенсibilизации областях II и III, т. е. изолятор играет роль своего рода волновода в такой системе. Так в термопроявляемых светочувствительных материалах, в которых галогенид серебра находится на поверхности стеарата серебра в количестве около 20%, исходная чувствительность AgBr при использовании красителей-сенсibilизаторов была повышена более чем в 100 раз [69]. Такой большой эффект спектральной сенсibilизации может быть объяснен тем, что сенсibilизирующее действие оказывает краситель, не только адсорбированный непосредственно на галогениде серебра, но находящийся на диэлектрике — стеарате серебра, который обеспечивает эффективное концентрирование поглощаемой красителем энергии на центрах чувствительности галогенида серебра.

Определяющую роль полупроводниковые свойства галогенидов серебра играют и при создании фотографических материалов с использованием новых эмульсий на основе систем «ядро—оболочка», эпитаксиальных кристаллов, фотографических транзисторов и т. п. [70]. Основные процессы в таких композиционных системах, обуславливающие их преимущества и возможность усовершенствования фотографических материалов, происходят на границе раздела различных полупроводников, и для разработки прежде всего методов получения соответствующих систем и способов управления эффективностью и направлением фотопроекции в них необходимо знание положения уровня Ферми, поверхностного потенциала и других полупроводниковых свойств составляющих систему полупроводников. Первые полученные результаты изучения энергетических характеристик светочувствительных систем типа «ядро—оболочка» показали перспективность таких исследований [71].

В заключение необходимо сказать, что исследование полупроводниковых свойств фотографических материалов важно для разработки новых фотографических систем и управления характеристиками реальных фотографических систем и управления их созданием. Разработанные в настоящее время методы исследований и накопленный опыт их применения для различных модельных светочувствительных материалов дают возможность приступить к изучению уже более сложных как по составу, так и в методическом отношении реальных фотографических систем, галогенсеребряных систем. При этом следует принимать во внимание, что каждый конкретный материал обладает собственными характеристиками, а подчас и качественно отличными от других характеристиками, т. е. является новым полупроводником. Таким образом на всех этапах создания полупроводниковых свойств галогенидов серебра на всех этапах создания фотоматериала и их взаимосвязи с другими фотофизическими и фотохимическими процессами, яснее представить механизм формирования фотохимической чувствительности в используемых системах и поможет це-



ленаправленно изменять технологию, дать конкретные рекомендации для разработки и совершенствования светочувствительных материалов, фотографического процесса в целом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса/Пер. с англ. под ред. А. Л. Картужанского. 4-е изд. Л.: Химия, 1980. 672 с.
2. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 404 с.
3. Мейклар П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.
4. Haynes J. R., Schockley W.//Phys. Rev. 1951. Vol. 82. P. 935—943.
5. Gurney R. W., Mott N. F.//Proc. Roy. Soc. London A. 1938. Vol. 164. P. 151—167.
6. Роуз А. Основы теории фотопроводимости/Пер. с англ. под ред. С. М. Рывкина. М.: Мир, 1966. 192 с.
7. Berry C. R.//Photogr. Sci. and Eng. 1975. Vol. 19. P. 93—95.
8. Hirono A., Masumi T., Takada S.//J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. P. 3093—3097.
9. Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. 480 с.
10. Бенкен А. А., Михайлов В. Н., Стаселько Д. И.//Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. С. 569—572.
11. Mitchell J. W.//Photogr. Sci. and Eng. 1983. Vol. 27. P. 96—102; J. Photogr. Sci. 1983. Vol. 31. P. 227—234.
12. Демидов К. Б., Акимов И. А.//Физика и техника полупроводников. 1968. Т. 2. С. 210—215.
13. Горяев М. А., Пименов Ю. Д.//Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42. С. 1102—1105.
14. Демидов К. Б., Титов А. В., Акимов И. А.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1981. Т. 26. С. 375—377.
15. Berry C. R.//J. Photogr. Sci. 1970. Vol. 18. P. 169—175; 1973. Vol. 21. P. 202—210.
16. Saunders V. J.//Photogr. Sci. and Eng. 1975. Vol. 19. P. 71—78.
17. Акимов И., Демидов К.//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Rochester: Rochester Inst. of Technol. 1978. P. 59—60.
18. Van Hulle M. E.//Surface Sci. 1976. Vol. 58. P. 605—608.
19. Singh M., Khandelwal O. P.//Ind. J. Pure and Appl. Phys. 1982. Vol. 20. P. 111—114.
20. Демидов К. Б., Акимов И. А.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1978. Т. 23. С. 126—128.
21. Демидов К. Б., Горяев М. А.//Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. С. 1012—1013.
22. Szűcs M.//J. Signal. AM. 1983. Bd. 11. S. 259—271.
23. Мейклар П. В.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1977. Т. 22. С. 308—316.
24. Moisar E.//Photogr. Sci. and Eng. 1981. Vol. 25. P. 45—56.
25. Vanassche W., Borginon H., Pattyn H. et al.//J. Photogr. Sci. 1974. Vol. 22. P. 121—130.
26. Дуллава Л. Н., Митрофанов Ю. Ф., Мейклар П. В.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1981. Т. 26. С. 185—189.
27. Collier S. S.//Photogr. Sci. and Eng. 1982. Vol. 26. P. 98—99.
28. Кушнар М. А., Латышев А. Н., Чибисов К. В., Ефимова М. А.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. С. 364—366.
29. Sahyun M. R. V.//Photogr. Sci. and Eng. 1982. Vol. 26. P. 163—169.
30. Zhelev V., Astrov Yu.//Ibid. 1983. Vol. 27. P. 160—170.
31. Hamilton J. F.//Ibid. P. 225—230.
32. Bürge G.//J. Electrochem. Soc. 1982. Vol. 129. P. 591—595.
33. Marchetti A. P., Collier S. S., Crews N. P.//Photogr. Sci. and Eng. 1984. Vol. 28. P. 146—149.
34. Ляндю В. А., Митрофанов Ю. Ф., Мейклар П. В.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1983. Т. 28. С. 56—58.
35. Rippon C., Levy B.//Photogr. Sci. and Eng. 1983. Vol. 27. P. 67—74.
36. Malinowski J.//Ibid. 1973. Vol. 17. P. 86—93.
37. Leubner I. H.//J. Photogr. Sci. 1983. Vol. 31. P. 93—101.
38. Carrol V. H.//Photogr. Sci. and Eng. 1980. Vol. 24. P. 265—267.
39. Deri R. J., Spoonhower J. P.//Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 43. P. 65—67.
40. Costa L. F., Gilman P. B.//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Cambridge, 1982. P. 179—183.
41. Weiss V., Warsch D., Zobrist M.//Photogr. Sci. and Eng. 1983. Vol. 27. P. 40—46.
42. Eachus R. C., Graves R. E., Otm M. T.//Phys. status solidi (a). 1980. Vol. 57. P. 429—437.
43. Акимов И. А.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. С. 135—138.
44. Tani T.//Photogr. Sci. and Eng. 1981. Vol. 25. P. 230—239.
45. Tan Y., Lam W., Reed K.//J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. P. 4289—4293.
46. Callens F., Maenhout-van der Vorst W.//Phys. status solidi (a). 1983. Vol. 78. P. K47—K52.
47. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
48. Gilman P. B.//Pap. from the Intern. conf. of photogr. sci. Cambridge. 1982. P. 108.
49. Чибисов К. В.//Журн. науч. и прикл.

- фотографии и кинематографии. 1983. Т. 28. С. 161—165.
50. Акимов И. А., Демидов К. Б.//Успехи науч. фотографии. 1984. Т. 22. С. 133—141.
51. Акимов И. А., Горяев М. А.//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1104—1107.
52. Демидов И. А.//Успехи науч. фотографии. 1980. Т. 20. С. 131—142.
53. Горяев М. А.//Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. С. 1016—1020; Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. С. 136—139.
54. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безмалучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 312 с.
55. Nakao M., Watanabe T., Itoh K. et al.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1984. Bd. 88. S. 17—19.
56. Itoh K., Nakao M., Honda K.//Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 111. P. 492—495.
57. Staiger R.//Photogr. Sci. and Eng. 1984. Vol. 28. P. 35—43.
58. Lee S.-T.//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Cambridge, 1982. P. 206.
59. Hailstone R. K.//J. Photogr. Sci. 1984. Vol. 32. P. 25—36.
60. Горяев М. А., Акимов И. А.//Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. С. 409—411.
61. Горяев М. А.//Там же. 1980. Т. 49. С. 1142—1146; Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1981. Т. 26. С. 283—285.
62. Hediger H., Inod P., Staiger R.//J. Luminescence. 1981. Vol. 24/25. P. 881—884.
63. Шапиро Б. И.//Успехи науч. фотографии. 1982. Т. 21. С. 79—87.
64. Демидов К. Б., Акимов И. А.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1977. Т. 22. С. 66—67.
65. Демидов К. Б., Акимов И. А.//Там же. 1980. Т. 25. С. 379—381.
66. Толстобров В. И., Белоус В. М., Шапиро Б. И.//Там же. 1984. Т. 29. С. 300—302.
67. Белоус В. М., Толстобров В. И., Шапиро Б. И.//Успехи науч. фотографии. 1984. Т. 22. С. 125—132.
68. Ионов Л. Н., Акимов И. А.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1975. Т. 20. С. 289—290.
69. Велизон П. З., Гафт С. И., Петрушкина Э. Л. и др.//Фотографические процессы на основе галогенидов серебра: Тез. докл. Всесоюз. конф. Черноголовка, 1983. М.: ГосНИИХИМФотопроект, 1983. С. 146—147.
70. Levy B., Lindsey M.//Photogr. Sci. and Eng. 1972. Vol. 16. P. 389—394; 1973. Vol. 17. P. 135—141, 423—429.
71. Колесников Л. В., Плотников А. И., Федоров Г. М., Пейсахов В. В.//Тез. докл. Междунар. симпоз. «Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов». Тбилиси, 1984. С. 46—47.



## АГРЕГАЦИЯ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО СЕРЕБРА В AgBr КАК ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ТВЕРДОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фотографическая чувствительность эмульсионных материалов обусловлена существованием эффективного процесса агрегации одного из продуктов фотолиза AgHal — фотолитического серебра. Почти 60 лет назад Шеппард с соавт. [1, 2] предложил модель явления, согласно которой агрегация осуществляется на центрах чувствительности: «Главная функция сенсibilизатора состоит в обеспечении концентрирования или конденсации атомов серебра в образование, достаточно большое, чтобы инициировать проявляемость...» [2, с. 410].

В то время предлагаемые механизмы явления могли носить лишь характер догадок вследствие малоизученности электрофизических свойств кристаллов AgHal. Значительный шаг в этом направлении был сделан с момента появления фундаментальных работ Иоффе и Френкеля [3, 4], посвященных изучению характерного для ионных кристаллов беспорядка, обусловленного тепловой генерацией собственных заряженных дефектов решетки. Теоретические исследования Я. И. Френкеля стимулировали разработку Герни и Моттом [5] известной модели фотографического процесса — модели Герни—Мотта. (Упоминание этого обстоятельства имеется в заметке Мотта в приложении к [4, с. 579].)

Герни и Мотт считали, что в точке расположения сенсibilизатора имеется потенциальная яма для фотоэлектронов, при захвате которых эта точка кристалла принимает отрицательный заряд, что, в свою очередь, сопровождается движением междоузельных ионов серебра  $Ag_2^+$  в указанную область. В своей оригинальной трактовке явления Герни и Мотт не анализировали в деталях начальные стадии процесса агрегации и основное внимание уделили рассмотрению крупных агрегатов. В соответствии с имевшимися тогда данными они полагали, что центр проявления (ЦП) в AgBr содержит порядка 100 атомов в агрегате, так что агрегат может рассматриваться в качестве металлической частицы. В условиях контакта такой частицы с бромидом серебра происходит термоэлектронная эмиссия в ионный кристалл. В равновесии заряд серебряной частицы, таким образом, положителен. Он нейтрализован облаком эмиттированных электронов, плотность которых в окрестности частицы

$$n_e \propto \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где  $\Delta E$  — разность энергетических уровней дна зоны проводимости (С-зоны) AgBr и верхних заполненных электронами состояний частицы серебра, т. е. работа переноса электрона из серебра в С-зону бромида серебра.

Существенная особенность модели Герни—Мотта состоит в следующем. Поскольку рост частицы может происходить только в условиях присоединения ионов  $Ag_2^+$  (что требует отрицательного заряда частицы), процесс может осуществляться лишь в том случае, если с помощью

экспонирования кристалла концентрация электронов  $n_e$  в С-зоне будет увеличена по сравнению со значением, определяемым соотношением (1). При этом поток электронов на частицу превысит их обратную тепловую эмиссию. В результате заряд частицы станет отрицательным и появится возможность присоединения ионов  $Ag_2^+$ , т. е. дальнейшего роста образования. Важный момент модели Герни—Мотта заключается также в том, что укрупнение агрегатов серебра рассматривается как цепь единичных энергетически выгодных актов, не связанных с коллективными явлениями, характерными для фазовых переходов.

Впоследствии Берг с использованием электростатических энергетических соображений уточнил схему Герни—Мотта. Поскольку при захвате электрона центром чувствительности дальнейшее присоединение электронов затруднено, рост агрегата возможен лишь в условиях попеременного присоединения частиц с зарядами противоположных знаков [6].

В последующем развитии представлений о фотографическом процессе концепция Герни—Мотта неоднократно критиковалась. Одна из проблем состояла в том, что фотоэлектроны, генерируемые по объему микросталла (МК) случайным образом, могут захватываться различного рода несовершенствами (дефектами) реального кристалла. Неясно, каким образом сбор всех фотоэлектронов в МК высокочувствительного материала осуществляется, как правило, в одной точке (см., например, [7]). В результате этой и других трудностей (проблема  $Ag_2$ -центров [8, 9], установление присутствия нестехиометрического серебра в МК эмульсий, прошедших стадии созревания, но не экспонированных [10]) рядом исследователей была выдвинута гипотеза, согласно которой, независимо от элементарных стадий, процесс агрегации можно описать в рамках представлений фазового перехода в подсистеме фотолитического серебра [10, 11]. Согласно данным Малиновского [12], поверхностные ЦП образуются за счет фазового перехода в системе атомов серебра, обладающих большой подвижностью на поверхности кристалла.

В этой концепции можно выделить два направления исследований:

1. Теория, основывающаяся на представлении, что система Ag/AgBr обладает очень малой растворимостью атомарного фотолитического серебра, так что при экспонировании возникает сильное пересыщение по серебру. В результате система теряет устойчивость и развивается процесс, приводящий к выпадению новой фазы [11, 12].

2. В другом подходе к проблеме полагается, что МК эмульсии обогащаются растворенным серебром уже в процессе созревания, так что раствор пересыщен до освещения. Экспонирование светом, сообщаящее кристаллу дополнительную энергию, помогает системе преодолеть термодинамический барьер образования новой фазы, после чего происходит быстрое спонтанное выпадение фазы металлического серебра [10].

В том и другом случае существенной характеристикой процесса является коллективное поведение системы. Такая трактовка требует введения в теорию критических параметров, таких, как радиус критического зародышеобразования новой фазы и степень пересыщения раствора.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что при фотолизе несенсibilизированных эмульсий центры скрытого фотографического изображения создаются преимущественно в объеме [13]. Аналогичный характер процесса имеет место в больших кристаллах AgBr [14, 15], а также напыленных слоев бромида серебра [16]. Для увеличения поверхностной чувствительности этих систем используется, например, сернистая сенсibilизация. При этом хорошо установлено, что рост поверхностной чувствительности сопровождается падением объемной [15, 17, 18].

На основе этих данных можно предположить, что сернистый сенсibilизатор создает более эффективные для захвата фотоэлектронов центры, так что в их присутствии захват идет преимущественно на эти центры [19]. Получающееся распределение ЦП может интерпретироваться как



результат конкуренции процессов захвата электронов поверхностными и объемными ловушками. Такая интерпретация явления согласуется с основополагающей концепцией Герни—Мотта [5]. Вместе с тем действие сенсibilизатора может быть объяснено и в моделях процесса, базирующихся на теориях фазообразования. Так, Мойсар [9, 11] полагает, что одна из основных функций сернистого сенсibilизатора состоит в понижении термодинамического барьера критического зародышеобразования. Введение поверхностного сенсibilизатора стимулирует, таким образом, выпадение фазы серебра на поверхности МК. При этом содержание внутренней фазы уменьшается.

Однозначная экспериментальная идентификация механизма агрегации серебра в  $\text{AgNaI}$  связана с трудностями, обусловленными высокой чувствительностью галогенидов серебра к экспонированию. Действительно, детальное изучение объекта с применением универсальных физических методик требует, как правило, использования достаточно интенсивного воздействия на такой объект. Высокочувствительная и интегрирующая воздействие система (каковой является МК галогенсеребряной эмульсии) в таких условиях перестраивается, переходя в состояние, существенно отличающееся от начального.

Чувствительность фотографических методик к изменениям, возникающим в МК экспонированных эмульсий, очень высока. Процедура проявления обнаруживает макроскопическую различимость МК, разница в числе поглощенных квантов света для которых составляет единицы [10, 20], что соответствует, в свою очередь, разнице величины поглощенной световой энергии 5—10 эВ, т. е. порядка  $10^{-11}$  эрг. Полагая, что при поглощении одного кванта кристаллом объема  $0,1 \text{ мкм}^3$  происходит перестройка одного электронного состояния, приходим к выводу, что важные для понимания явления агрегации изменения в МК осуществляются при перестройке состояний с концентрацией  $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Эта величина находится на пределе чувствительности современных методов изучения электронных состояний в твердом теле даже при исследовании гораздо более удобных, с обратимо меняющимися свойствами, веществ — электронных полупроводников. Именно поэтому к настоящему времени наибольший объем информации о процессах агрегации серебра в  $\text{AgNaI}$  получен с применением фотографических методик, хотя в некоторых случаях их и комбинируют с другими экспериментальными средствами, такими, как воздействие электрическим полем, нагрев и др.

Эксперименты, выполняемые с использованием фотографических методик, включают, как правило, две основные стадии: активную засветку и проявление. Изучается, таким образом, лишь конечное состояние системы в зависимости от условий экспонирования, вида сенсibilизации и т. д. В таких опытах трудно выделить, например, роль объемных и поверхностных центров захвата фотоэлектронов, функцию сенсibilизатора и т. д. Ситуация усугубляется также тем, что при этом существенную роль играют генерируемые светом дырки, что значительно увеличивает число «степеней свободы» при интерпретации результатов.

В настоящей работе приводятся полученные ранее авторами данные [21]<sup>1</sup> по изучению фотографического эффекта в напыленных слоях  $\text{AgBr}$  в условиях применения новой экспериментальной методики, заключающейся в том, что экспонирование материала осуществляется до сенсibilизации.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что достаточно крупные агрегаты серебра, служащие центрами проявления и создаваемые в объеме слоя номинального чистого  $\text{AgBr}$  различными способами, при обычных условиях нестабильны (квазистабильны). Продукты рас-

<sup>1</sup> Право на перепечатку отдельных частей работы [21] в настоящей статье получено с разрешения Society of Photographic Scientists and Engineers, владеющего монопольным правом на разрешение перепечатки работ, опубликованных в журнале «Photographic Science and Engineering».

пада таких агрегатов могут концентрироваться в новых, более энергетически выгодных точках кристалла, например на вводимых после экспонирования центрах поверхностного сернистого сенсibilизатора.

Теоретический анализ показывает, что полученные результаты не представляется возможным объяснить на основе теории фазообразования и понятий критического зародышеобразования новой (серебряной) фазы в системе  $\text{Ag/AgBr}$ . Эти данные дают основание предположить, что как рост новых ЦП за счет пространственного перераспределения агрегатов, так и образование ЦП при освещении контролируется одним и тем же механизмом, а именно последовательностью единичных энергетически выгодных событий. В ходе этого процесса слабоустойчивые агрегаты могут разрушаться, поставляя продукты для роста более термодинамически стабильных кластеров. Такое описание явления агрегации эквивалентно рассмотрению последовательности твердофазных химических реакций компонентов электронной и ионной подсистем кристалла. Термодинамическое описание процесса должно оперировать в этом случае с представлениями термодинамики химических реакций.

В работе схематически представлена модель, согласно которой движущей силой процесса агрегации является стремление системы уменьшить химический потенциал электронов кристалла. Таким образом, процесс является термодинамически выгодным уже на самых ранних стадиях зарождения и роста агрегатов, поскольку сопровождается уменьшением энергии электронной подсистемы кристалла.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**Образцы.** Основная часть опытов проводилась на слоях бромида серебра, получаемых, как и в работе [22], вакуумным распылением  $\text{AgBr}$  высокой чистоты. В качестве подложек использовалась триацетатная или лавсановая пленка с подслоем желатины, что обеспечивало хорошую адгезию напыленного слоя к подложке. В ряде экспериментов использовались крупные монокристаллы  $\text{AgBr}$  и делалось сравнение их поведения с пленочными образцами.

Проявляемые агрегаты серебра в объеме образцов создавались тремя различными способами:

— экспонированием короткими интенсивными импульсами света от лампы-вспышки;

— возбуждением поверхности образца потоком атомов водорода с малыми кинетическими энергиями (H-экспонирование). (Как было показано [23], такой метод эффективен в создании объемных ЦП высокой плотности в слоях чистого  $\text{AgBr}$ . Пространственное распределение ЦП при этом подобно случаю экспонирования светом [16]);

— нанесением малых контролируемых количеств серебра, его вакуумным распылением, на поверхность образца. Такие образцы далее хранились в темноте при комнатной температуре до тех пор, пока не исчезли обнаруживаемые проявлением поверхностные ЦП. Как хорошо известно, серебро, наносимое таким методом, постепенно диффундирует в объем  $\text{AgBr}$ , давая объемные ЦП [23, 25], причем их распределение по глубине образца аналогично распределению, характерным для первых двух способов [26].

Каждый из результатов, описанных ниже, как показали опыты, мог быть получен при использовании любой из перечисленных методик приготовления ЦП в объеме образцов. Последним двум методам в ряде случаев отдавалось предпочтение, поскольку они позволяли достигать больших плотностей объемных ЦП. Ниже мы будем называть образцы с объемными ЦП экспонированными независимо от метода создания ЦП.

**Сенсibilизация.** Для получения поверхностно-сенсibilизированных слоев использовались тиомочевина и тиоацетамид. Установлено [27, 28], что в щелочной среде реакция между  $\text{AgBr}$  и любым из этих соединений приводит к образованию  $\text{Ag}_2\text{S}$ . В основных чертах процедура сенсibil-



лизации подобна описанной Фатуццо и Коппо [28] и включала следующие операции. Образцы погружались на 5 с в  $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ -ный раствор тиомочевины или тиоацетамида, поддерживаемый при  $20^\circ\text{C}$ . Далее образцы сушились в потоке сухого азота, погружались в  $3 \cdot 10^{-2}\%$ -ный раствор NaOH в этиловом спирте, затем промывались в этиловом спирте и сушились. В ряде опытов при проведении операции сенсibilизации варьировалась концентрация серосодержащего соединения. Во всех случаях контролировалось отсутствие вуали путем проявления сенсibilизированных, но неэкспонированных образцов.

Предварительные эксперименты показали, что сенсibilизирующее действие  $\text{Ag}_2\text{S}$ , находящегося на незащищенной поверхности AgBr, постепенно уменьшается и исчезает по истечении 2,5–3 ч после нанесения сенсibilизатора. Отметим, что снижение во времени активности сенсibilизатора наблюдалось Джеймсом и Ванселовом [29] и приписывалось ими явлению перестройки сульфида на поверхности AgBr. Кроме того, сенсibilизированные образцы с незащищенной поверхностью обнаруживали появление вуали при нагревании на воздухе. Поэтому в случае нагревания образцов или длительного промежутка времени между сенсibilизацией и проявлением эти нежелательные явления исключались путем защиты образцов желатиной, что достигалось совмещением операций сенсibilизации и нанесения защитного слоя: сенсibilизация осуществлялась в растворе 1 г желатины и  $2 \cdot 10^{-2}$  г тиомочевины или тиоацетамида в 100 мл воды при pH 9,0 (добавлялась NaOH).

Для получения объемно-сенсibilизированных образцов использовался метод, описанный в работе [30]. Чистый кристаллический сульфид серебра добавлялся в бромид серебра, и смесь плавилась в откачанной кварцевой ампуле при непрерывном покачивании ампулы в течение 5 ч при  $500^\circ\text{C}$ . Затем содержимое ампулы гранулировалось выливанием вещества в жидкий азот. Таким способом получался AgBr, легированный сульфидом серебра до величины  $0,5 \cdot 10^{-4}$  мол.%. Далее состав расплывался в вакууме для получения тонкопленочных образцов. Содержание сульфида серебра в этих образцах не контролировалось.

**Обработка.** Величина объемной плотности ЦП изучалась с помощью объемного проявителя, поверхностной — с применением модифицированного проявителя Митчелла [16]. Распределение ЦП по глубине слоев определялось с помощью методики дифференциального проявления, включающей последовательное травление вещества слоя [16]. Толщина слоя, удаленного в результате травления, определялась с помощью соответствующей калибровочной зависимости [23]. Нахождение абсолютных толщин стравленного таким способом слоя имеет систематические погрешности, однако это обстоятельство несущественно при изучении общего характера кривых дифференциального проявления [23].

Все растворы в процессе обработки поддерживались при  $20^\circ\text{C}$ . В том случае, когда образцы сенсibilизировались одновременно с нанесением защитного слоя желатины, этот слой перед операцией травления снимался в свежеприготовленном растворе фермента (0,1%-ная щелочная протеаза E-30) в течение 30 с при  $35\text{--}38^\circ\text{C}$ . Контрольные опыты показали, что поверхностная чувствительность не меняется заметным образом после удаления защитного слоя.

**Повторяющаяся сенсibilизация.** В некоторых опытах проводилась последовательно повторяющаяся поверхностная сенсibilизация одного и того же образца. По условиям этих экспериментов продукты предыдущей сенсibilизации должны были удаляться с поверхности. В таких опытах выполнялась следующая последовательность операций: 1) сенсibilизация (как описано выше); 2) выдержка образца в темноте в течение 5 мин при  $27^\circ\text{C}$ ; 3) отбеливание; 4) промывка; 5) сушка; 6) травление; 7) отбеливание; 8) обработка в течение 20 с в объемном проявителе и 20 с — в поверхностном; 9) промывка и сушка.

Последовательность операций 1–5 мы будем называть «цикл сенсibilизации», который мог повторяться несколько раз, прежде чем выпол-

лись операции 6–9. С помощью описанной процедуры можно было определять интегральный результат воздействия нескольких операций сенсibilизации на ЦП, расположенные на значительной глубине от поверхности.

Во всех случаях одновременно с основными опытами проводились контрольные. При этом использовались экспонированные, но не сенсibilизированные образцы. Они подвергались последовательности операций 3–9. Контрольные эксперименты имели целью подтвердить, действительно ли в данных опытах на объемные ЦП оказывает влияние поверхностный сенсibilизатор, а не отбеливатель.

### 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Представленные ниже данные свидетельствуют о том, что ЦП, созданные в объеме чистого не сенсibilизированного специально AgBr, при обычных условиях нестабильны. Они могут разрушаться за достаточно короткие времена без подведения к системе Ag/AgBr дополнительной энергии в противоположность, например, известному эффекту Гершеля.

#### 3.1. Перераспределение центров проявления из экспонированного объема на поверхность в присутствии сернистого поверхностного сенсibilизатора

В этих экспериментах сенсibilизатор наносился на экспонированный слой, как показано на рис. 1. Рисунок 2 иллюстрирует появление поверхностной плотности ЦП вслед за операцией сенсibilизации; снимок относится к случаю светового экспонирования слоя. После экспонирования через маску с щелями образец разрезался на три части. Часть 1 обрабатывалась в объемном проявителе и иллюстрирует наличие объемных ЦП. Часть 2 обрабатывалась в поверхностном проявителе — видно отсутствие заметной плотности поверхностных ЦП. Часть 3 подвергалась поверхностной сенсibilизации и затем 4 мин спустя проявлялась в поверхностном проявителе. В последнем случае наблюдается появление поверхностных ЦП.

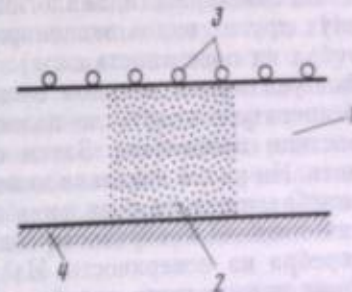


Рис. 1. Схема опытов по сенсibilизации экспонированных слоев  
1 — слой AgBr; 2 — экспонированная область; 3 — поверхностный сенсibilизатор; 4 — подложка

Аналогичные результаты были получены как при использовании Н-экспонирования, так и при напылении на поверхность AgBr малых количеств металлического серебра [21, рис. 2, b и c]. Обнаруженный эффект наблюдается также и на монокристаллах. В этих последних опытах использовалось экспонирование светом.

С целью исключения возможных тривиальных причин, приводящих к наблюдаемым явлениям, были проведены следующие контрольные эксперименты.

1. Серия экспонированных каждым из трех способов образцов обрабатывалась в ванне с отбеливателем [16] даже в том случае, когда они не обнаруживали проявляемости в поверхностном проявителе, и только после сенсibilизировались. Последующая обработка таких образцов в затем сенсibilизировалась. Последующая обработка таких образцов в поверхностном проявителе обнаруживала, как и в отсутствие было до отбеливания, поверхностные ЦП. Так как время отбеливания было достаточно длительным для разрушения каких-либо непроявляемых по-



верхностных центров серебра, было сделано заключение, что образование на поверхности проявляемого серебра обусловлено его перемещением из объема.

2. Опыты, выполненные в темноте и в условиях освещения желтым светом (последнее соответствует обычным рабочим условиям помещения, в котором проводились эксперименты), показали идентичные результаты. Это доказывает отсутствие влияния эффекта Гершеля на обнаруженные явления.

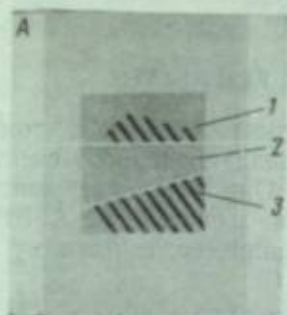


Рис. 2. Иллюстрация поверхностной проявляемости слоя после нанесения сенситизатора

На рис. 3 показана зависимость поверхностной плотности почернения при постоянной величине световой экспозиции от временного интервала между нанесением сенситизатора и проявлением. Время  $t$  отсчитывалось от момента погружения образца в раствор NaOH (см. разд. 2) до момента погружения в проявитель. Экспонированные и контрольные неэкспонированные образцы обрабатывались одновременно. Из данных рис. 3 следует, что с ростом задержки между сенситизацией и проявлением величина  $D_s$  монотонно увеличивается и для приведенного на рис. 3 диапазона изменения  $t$  стремится к насыщению.

Опыты показали также, что для фиксированного  $t$  с ростом экспозиции величина  $D_s$  повышается. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 3 показывает, что повышение температуры образца во время выдержки между сенситизацией и проявлением при прочих равных условиях сопровождается ростом  $D_s$  и сокращением кинетики процесса.

Закономерности, аналогичные отмеченным, имели место также и для двух других видов экспонирования (Н-экспонирование и нанесение серебра на поверхность слоя). В последнем варианте опытов вуалированные указанным методом слои выдерживались в темноте при комнатной температуре вплоть до полного исчезновения проявляемости в поверхностном проявителе. Затем образцы отбеливались и сенситизировались. На рис. 4 показана кинетика как исчезновения  $D_s$  после напыления серебра, так и ее появления вслед за нанесением сенситизатора. Сенситизация поверхности сопровождается возвратом некоторой части серебра на поверхность. Из рис. 4 следует также, что при увеличении дозы напыляемого серебра наблюдается рост плотности почернения слоя, инициируемого поверхностной сенситизацией.

Данные рис. 4 интересны еще и тем, что в этом случае нестехиометрическое серебро вводится в AgBr извне, тогда как ЦП, образованные светом либо Н-экспонированием, обусловлены собственным (междоузельным) серебром, содержащимся в соли. Из сопоставления результатов рис. 3 и 4, б можно заключить, что напыленное и продиффундировавшее в объем слоя серебро по своим свойствам неотличимо от серебра, создаваемого в объеме путем обычного экспонирования. В связи с этим следует еще раз отметить подобие профилей распределения ЦП по глубине слоев для всех трех видов экспонирования AgBr [16, 23, 26].

В соответствии с полученными данными [21, рис. 5] индуцируемая операцией сенситизации величина  $D_s$  при прочих равных условиях может варьироваться концентрацией серосодержащего соединения в растворе сенситизатора, причем увеличение этой концентрации сопровождается ростом  $D_s$ .

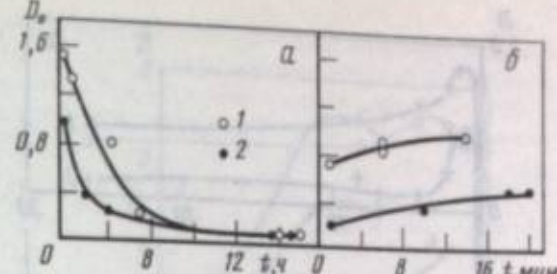
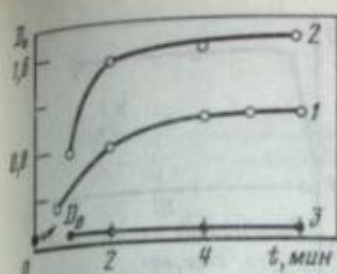


Рис. 3. Рост поверхностной плотности почернения в зависимости от времени задержки между сенситизацией и проявлением

Температура слоя в период задержки: 1—20° С; 2—43° С. 3 —  $D_s(t)$  для неэкспонированного контрольного образца;  $D_s$  — величина  $D_s$  несенситизированного экспонированного слоя

Рис. 4. Кинетика исчезновения поверхностной проявляемости после вакуумного напыления серебра на поверхность слоя (а) и ее появления вслед за нанесением сенситизатора (б)

Доза напыления серебра ( $\text{ат}/\text{см}^2$ ): 1 —  $9 \cdot 10^{14}$ ; 2 —  $3,2 \cdot 10^{14}$

Информативными с точки зрения характера изменений в подсистеме серебра при сенситизации экспонированных образцов оказались данные дифференциального проявления. На рис. 5, а (кривая 1) показан профиль ЦП экспонированного светом слоя AgBr. Характер этой зависимости аналогичен полученному ранее Еневой и Малиновским [16]. После нанесения сенситизатора пространственное распределение ЦП изменяется (кривая 2): появляется их значительная плотность на поверхности с соответствующим уменьшением в объеме слоя<sup>2</sup>. Кривая 3 показывает разность начального и конечного (после процесса сенситизации) профилей распределения ЦП. Наибольшее уменьшение  $D$  для объемных ЦП имеет место непосредственно в подповерхностной области. Вместе с тем в результате многократных опытов достоверно установлено снижение плотности ЦП на глубинах, достигающих по крайней мере 50 нм. Эти данные недвусмысленно указывают на дальнедействующий эффект сернистого сенситизатора.

Аналогичные эксперименты, проведенные с использованием слоев AgBr, легированных  $\text{Ag}_2\text{S}$ , дали совершенно отличные результаты. На рис. 5, б показаны данные дифференциального проявления для этого случая. Величина экспозиции светом снижена по отношению к приведенной на рис. 5, а примерно в 15 раз вследствие повышенной фотографической чувствительности легированных слоев. В отличие от результатов для нелегированного материала поверхностная сенситизация не приводит к существенному перераспределению ЦП из объема на поверхность. Отметим также, что характер глубинного профиля рис. 5, б существенно отличается от профилей, приведенных на рис. 5, а.

Приведенные выше данные свидетельствуют, что экспонированный объем чистого бромида серебра может рассматриваться в качестве резервуара, поставляющего серебро сенситизированной поверхности. В общем случае способность объема поставлять серебро может существенно превышать возможность связывания его поверхностью. В такой ситуации несколько повторенных процедур сенситизации должны приводить к своеобразной «очистке» объема от фотолитического серебра. На рис. 6 приведены результаты исследования изменения плотности объемных ЦП в чистом AgBr для глубин 1 и 10 нм как функции числа циклов сенситизации поверхности при Н-экспонировании. Полученные данные дают убедительное доказательство существования такого эффекта. Результаты контрольных опытов с использованием несенситизированных слоев показывают отсутствие заметной регрессии внутренних цент-

<sup>2</sup> Для снижения экспериментальных погрешностей сенситизированный и несенситизированный образцы обрабатывались в соответствии с указанной выше процедурой одновременно.



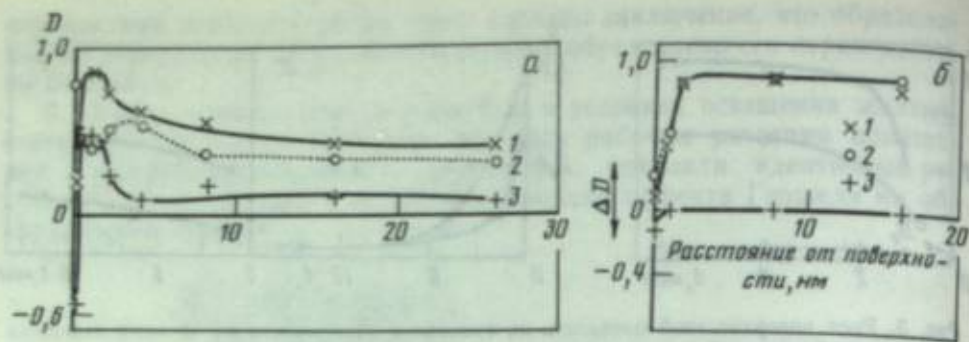


Рис. 5. Профили распределения ЦП по глубине экспонированных слоев (а) и легированных  $\text{Ag}_2\text{S}$  (б) до (1) и после (2) нанесения поверхностного сенсibilизатора

Кривая 3 отражает разность начального ( $D_1$ ) и конечного ( $D_2$ ) состояний.  $T=20^\circ\text{C}$

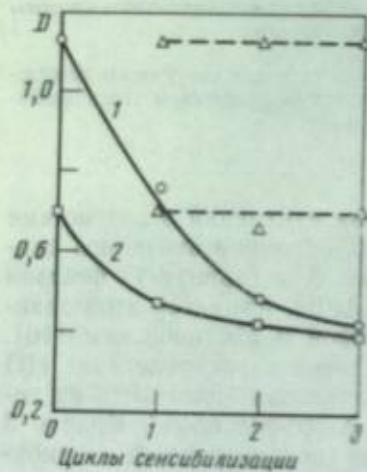


Рис. 6. Влияние последовательно повторяющейся поверхностной сенсibilизации экспонированных слоев на объемные ЦП, расположенные на глубинах 1 (1) и 10 нм (2)

Пунктирные прямые — для контрольных несенсибилизированных образцов

ров в течение времени эксперимента, несмотря на неоднократную обработку в отбеливающей ванне. Этим самым доказываются, что существенное уменьшение плотности объемных ЦП, особенно сильное в подповерхностной области, обусловлено присутствием  $\text{Ag}_2\text{S}$  на поверхности и не связано с их разрушением вследствие возможной инжекции дырок во время операции отбеливания.

### 3.2. Миграция центров проявления через неэкспонированный надслой $\text{AgBr}$

Дальнейший характер сернистой сенсibilизации демонстрируется также результатами опытов по изучению миграции кластеров серебра сквозь неэкспонированный объем чистого  $\text{AgBr}$  [21]. На рис. 7 показана схема таких опытов. После приготовления образца  $\text{AgBr}$  осуществлялось его экспонирование, затем напылялся надслой  $\text{AgBr}$  и проводилась сенсibilизация поверхности. В результате этих экспериментов показано, что серебро эффективно аккумулируется на поверхностном сенсibilизаторе.

Существование подвижной системы серебра в чистом  $\text{AgBr}$  сопровождается таким интересным явлением, как перенос ЦП из экспонированного образца в неэкспонированный. В одном из опытов [21] неэкспонированный образец разрезался на две части, одна из них экспонировалась, вторая сенсibilизировалась. Затем обе части плотно прижимались друг к другу слоями бромида серебра и некоторое время система выдерживалась в таком состоянии. После разделения образцов и их проявления на неэкспонированной, но сенсibilизированной части появлялось изображение.

Возвращаясь к данным рис. 5, 6, полученным при комнатной температуре, следует вновь обратить внимание на то, что легирование слоя сернистым серебром кардинально меняет поведение объемных ЦП, а

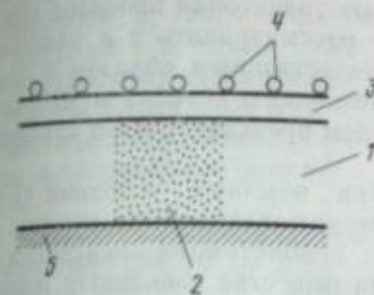
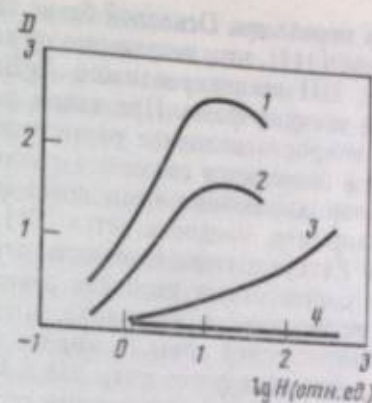


Рис. 7. Схема опытов по исследованию транспорта ЦП через неэкспонированный надслой

1 — слой  $\text{AgBr}$ ; 2 — экспонированная область; 3 — надслой  $\text{AgBr}$ ; 4 — поверхностный сенсibilизатор; 5 — подложка

Рис. 8. Характеристические кривые, иллюстрирующие температурную регрессию ЦП в объемно-сенсibilизированных (1, 2) и несенсибилизированных (3, 4) слоях

1, 3 — до термообработки; 2, 4 — после термообработки при  $140^\circ\text{C}$  в течение 20 мин



именно — стабилизирует их пространственное распределение. Ниже представлены результаты более подробного исследования этого явления.

Один из опытов заключался в сравнительном исследовании фотографического эффекта на слоях, приготовленных из чистого и легированного материала, для различных температур, при которых осуществлялось экспонирование. Показано [21, рис. 14], что повышение температуры экспонирования сопровождается снижением концентрации внутренних центров скрытого изображения, причем этот эффект выражен существенно сильнее для нелегированных слоев.

В других опытах экспонирование осуществлялось при комнатной температуре, затем образцы выдерживались при повышенных температурах на воздухе. Рисунок 8 показывает, что при нагреве до  $140^\circ\text{C}$  в течение 20 мин нелегированные слои обнаруживают полную регрессию внутреннего изображения, тогда как объемно-сенсibilизированные успешно «сопротивляются» столь высокотемпературному прогреву. Отметим, что подобный эффект наблюдался и для случая поверхностной сернистой сенсibilизации [23].

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рассмотренных выше экспериментах наблюдается «темновое» образование новых агрегатов на сенсibilизаторе за счет распада уже существующих. Этот процесс с высокой эффективностью идет после экспонирования.

Наблюдаемые явления дают веские основания предположить, что зарождение и рост агрегатов в условиях освещения  $\text{AgBr}$  подчиняются тому же механизму, что и рост новых агрегатов при перераспределении серебра, вызванный поверхностной сенсibilизацией. Полученные экспериментальные результаты дают ключ к пониманию механизма агрегации серебра.

### 4.1. Полученные данные и существующие представления о механизме агрегации

Как уже отмечалось во введении, из-за отсутствия прямых экспериментальных результатов относительно элементарных стадий процесса концентрирования серебра в агрегаты рядом исследователей предложено описывать явление на основе термодинамических представлений фа-



зовых переходов. Основной базис такого подхода состоит в том (см., например, [11]), что, независимо от конкретных траекторий процесса агрегации, ЦП экспонированного AgBr могут рассматриваться в качестве новой твердой фазы. При таком подходе естественным образом возникает вопрос о величине растворимости атомарного серебра в матрице AgBr и появляется связанное с этим понятие представление о критическом зародышеобразовании новой фазы.

Например, предполагается [31], что при обычных условиях ( $T = 300$  K) предел растворимости атомарного фотолитического серебра в AgBr соответствует величине равновесной концентрации электронов в зоне проводимости материала, которая для вещества с большой шириной запрещенной зоны  $E_g$  крайне мала. Таким образом, появление небольшого числа фотоэлектронов в МК эмульсии приводит к чрезвычайно сильному пересыщению системы серебром и выпадению новой фазы. При этом сернистый sensibilizator выполняет функцию центра гетерогенного зародышеобразования с пониженным термодинамическим барьером образования новой фазы [9, 11] и стимулирует, таким образом, выпадение фазы серебра в месте его расположения.

Описанные в разд. 3 данные не могут быть, очевидно, объяснены на основе этих представлений. Действительно, если придерживаться концепций фазообразования, следовало бы заключить, что при экспонировании образца система преодолела барьер критического зародышеобразования, так что образовавшиеся частицы серебра находятся в равновесии с насыщенным паром — атомарным серебром (диссоциированным на электроны и ионы [31]). Если в такую систему внести новый центр зародышеобразования — sensibilizator, то на нем нельзя было бы ожидать роста металлической фазы, поскольку давление пара в окрестности такого центра будет соответствовать насыщенному, а не пересыщенному состоянию. Насыщенное же состояние соответствует (в модели [31]) условиям неэкспонированного кристалла. В наших опытах, однако, наблюдается эффективное истощение ранее созданных агрегатов и их рост на sensibilizatore.

При интерпретации полученных результатов не представляется также возможным применить модель агрегации [10], согласно которой, вследствие трудности преодоления барьера критического зародышеобразования, в AgBr могут достигаться довольно устойчивые состояния с большой степенью пересыщения серебром. Этот барьер преодолевается при сообщении системе световой энергии. (Неясен, правда, физический механизм такого процесса трансформации световой энергии, которая полностью диссипирует в кристалле за счет генерации электронно-дырочных пар.) Опытные же данные, приведенные выше, недвусмысленно доказывают эффективную агрегацию серебра на sensibilizatore, наносимом после экспонирования, наблюдающуюся без всякого дополнительного светового воздействия.

Как уже отмечалось во введении, альтернативный по отношению к теориям фазообразования подход к проблеме описывает агрегацию серебра через последовательность отдельных энергетически выгодных актов соединения частиц. По существу этот подход адекватен описанию в рамках химических реакций и существенно отличен от представлений фазовых переходов, для которых характерно коллективное поведение системы.

В настоящее время имеется ряд моделей, отличающихся в основном характером последовательности присоединения частиц (электронов и междоузельных ионов) к растущему агрегату серебра [5—7, 32—35]. Следует отметить, что в различных моделях процесса агрегации сернистому sensibilizatorу приписывается в ряде случаев разная роль. В своей первоначальной трактовке процесса Герни и Мотт [5] полагали, что сернистый sensibilizator служит ловушкой для электронов и таким образом инициирует процесс роста агрегата в месте его расположения. Впоследствии Митчелл и Мотт [35] считали главной функцией сернисто-

го sensibilizatora связывание дырок, освобождаемых в условиях экспонирования, и, таким образом, защиту фотоэлектронов от рекомбинации с дырками (см. также [36]). Легко видеть, что в описанных в разд. 3 экспериментах sensibilizator эффективно выполняет свою роль и в отсутствие дырок. Митчелл [37] отмечал также стабилизирующую роль сернистого sensibilizatora в смысле закрепления кластеров серебра, что полностью согласуется с данными настоящей работы (см. рис. 5, б и 8).

В целом описанные в разд. 3 результаты, по нашему мнению, недвусмысленно свидетельствуют в пользу модели агрегации серебра в AgBr типа модели Герни — Мотта, рассматривающей процесс как последовательность единичных энергетически выгодных актов, причем сернистый поверхностный sensibilizator служит ловушкой для электронов.

#### 4.2. Модель транспорта агрегатов

Трудно представить процесс движения агрегатов в твердом теле как целостных образований. Перегруппировка ЦП в пространстве может осуществляться, очевидно, лишь за счет их распада и концентрирования серебра в новых, пространственно разделенных точках.

Установленная относительно малая стабильность (квазистабильность) проявляемых агрегатов серебра в номинально чистом AgBr позволяет сделать предположение, что при обычных условиях ( $T \approx 300$  K) некоторые агрегаты находятся в динамическом равновесии с продуктами своего распада. В этих условиях может осуществляться эффективный транспорт агрегатов в результате диссоциации на электроны и ионы и сбора в других, более энергетически выгодных положениях.

Будем полагать, что распад кластера может осуществляться лишь за счет последовательного выброса частиц с разноименными зарядами. В противном случае процесс резко затормозится вследствие сильного связывания частиц кулоновскими силами. Другими словами, процессы вида



маловероятны. Здесь индекс  $n$  — число ионов серебра в агрегате,  $e$  — свободный (зонный) электрон.

Таким образом, процесс распада должен проходить через стадии, когда агрегат нейтрален ( $\text{Ag}_n^0$ ). В условиях квазистабильности процесс перехода от  $\text{Ag}_n^0$  к  $\text{Ag}_{n-1}^0$  и обратно может быть записан в виде обратимой химической реакции



с константой равновесия

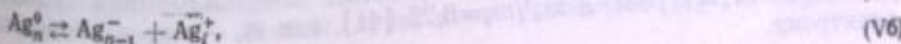
$$K_{ei} = \frac{[\text{Ag}_{n-1}^0][\text{Ag}_i^+][e]}{[\text{Ag}_n^0]}, \quad (2)$$

где в квадратные скобки заключены концентрации соответствующих продуктов.

Суммарная реакция (III) может в принципе идти двумя путями, отличающимися последовательностью обмена с частицами, а именно:



либо





с константами равновесия

$$K_{e,i}^{(m)} = K_0^{(m)} \exp(-\Delta G_{e,i}^{(m)}/kT), \quad m = 1, \dots, 4, \quad (3)$$

где  $\Delta G_{e,i}^{(m)}$  — энергия Гиббса соответствующего процесса диссоциации. Конечный результат суммарной реакции диссоциации агрегата (4) не зависит от пути процесса, т. е.

$$K_{ei} = K_e^{(1)} K_i^{(2)} = K_i^{(3)} K_{ec}^{(4)} \quad (4)$$

Квазистабильность агрегатов серебра (в смысле эффективного обмена частицами с электронной и ионной подсистемами кристалла) может ярко выявиться в том случае, когда продукты диссоциации аккумулируются в точках кристалла, пространственно удаленных от распадающихся агрегатов. При этом реакция диссоциации исходного агрегата (III) приобретает необратимый характер, смещаясь вправо. Возможность наблюдения такого процесса в течение относительно коротких промежутков времени после нанесения сенсibilизатора, соответствующих условиям описанных в разд. 3 опытов, свидетельствует о том, что суммарная энергия обеих стадий распада кластера достаточно мала.

В настоящее время отсутствуют надежные данные о величинах энергии связи ионов серебра с агрегатом по отношению к переходу ионов в междоузельные положения и делались попытки их теоретического расчета [32, 33]. Мы будем полагать в соответствии с данными работы [33], что энергии отрыва электронов значительно выше этих величин для ионов, так что скорость обмена агрегата с  $Ag_i^+$ -частицами существенно выше по сравнению с процессами, включающими эмиссию и захват электрона. В таком приближении транспорт кластера будет определяться главным образом способностью его обмена электроном с *C*-зоной. Ионная же подсистема поддерживает (нейтрализует) все изменения, вызываемые перемещением электрона. Серьезным указанием на справедливость такого предположения служат также опыты Уэбба и Ивенса [38] по исследованию эффекта Гершеля при различных температурах. В соответствии с этими данными при комнатной температуре разрушение ЦП требует интенсивного воздействия потоком довольно энергичных квантов света, тогда как ионная стадия не оказывается определяющей. Отсюда следует, что  $\Delta G_{e,i} > \Delta G_i$ . В первом приближении будем считать, что  $\Delta G_{e,i} \gg \Delta G_i$ , так что  $\Delta G_{e,i} \approx \Delta G_e$ .

В статистическом равновесии вероятности выброса и обратного захвата электрона таким кластером равны. Аналогично случаю генерационно-рекомбинационного равновесия примесного полупроводника (см., например, [39]) темп тепловой эмиссии электрона  $e_n$ , т. е. вероятность его выброса в *C*-зону в единицу времени, может быть определен из следующего соотношения, вытекающего из принципа детального равновесия:

$$e_n = \frac{\sigma_i \langle v_n \rangle N_c}{g} \exp\left(-\frac{\Delta G_e}{kT}\right), \quad (5)$$

где  $g$  — фактор вырождения электронного состояния на центре;  $\sigma_i$  — сечение захвата электрона этим центром;  $N_c$  — эффективная плотность состояний *C*-зоны;  $\langle v_n \rangle$  — средняя тепловая скорость электрона в зоне. Величины  $N_c$  и  $\langle v_n \rangle$  определяются соотношениями

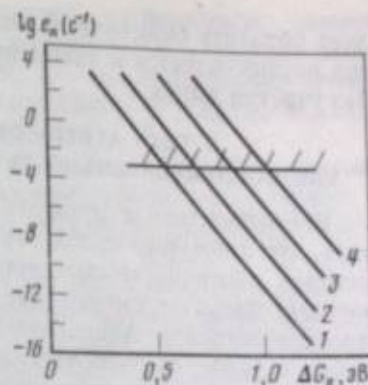
$$N_c = 2M_c (2\pi m_n^* kT/h^2)^{3/2}; \quad (6)$$

$$\langle v_n \rangle = (8kT/\pi m_n^*)^{1/2}.$$

Здесь  $m_n^*$  — эффективная масса электрона *C*-зоны;  $M_c$  — число эквивалентных энергетических минимумов *C*-зоны;  $h$  — постоянная Планка. Для AgBr  $M_c = 1$  [40], а  $m_n^*/m_0 = 0,22$  [41], где  $m_0$  — масса свободного электрона.

Рис. 9. Зависимость темпа тепловой эмиссии электрона в *C*-зону от энергии связи электрона ( $T = 300$  К)

$e_n$  (см<sup>3</sup>): 1 —  $10^{-17}$ ; 2 —  $10^{-16}$ ; 3 —  $10^{-15}$ ; 4 —  $10^{-14}$



На рис. 9 представлены зависимости темпа тепловой эмиссии электронов от  $\Delta G_e$  для AgBr при различных величинах  $\sigma_i$ , рассчитанные с использованием соотношения (5). При этом величина  $g$  полагалась равной единице. Заштрихованная область на рисунке соответствует темпам эмиссии, превышающим один электрон за  $10^3$  с.

Из этих оценок следует, что для временных интервалов, сравниваемых с выдержкой образцов после процесса сенсibilизации в наших экспериментах, величина  $\Delta G_e$  разрушающихся кластеров не превышает 0,9—1 эВ, даже если принять, что сечение захвата электрона кластером в процессах (IVa), (Vb), идущих справа налево, достигает  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  см<sup>2</sup>. Следует отметить, что такие величины сечений захвата электронов локализованными состояниями в твердых телах соответствуют максимальным, наблюдаемым при комнатной температуре [42], т. е. указанная оценка соответствует верхнему пределу величины  $\Delta G_e$ .

Концентрация электронов в *C*-зоне в приближении квазиравновесия процессов обмена агрегатов с зоной электронами может быть выражена через химический потенциал электронного газа кристалла  $\mu_e$  (см., например, [43, с. 26])

$$n_e = N_c \exp(\mu_e/kT); \quad (7)$$

за нулевое значение энергии в этой формуле принято дно зоны проводимости, так что  $\mu_e < 0$ .

В случае, если эмиттированные кластерами электроны могут захватываться на состояния с большей величиной энергии связи  $\Delta G_e$  по отношению к исходным, обратный захват электронов исходными кластерами подавляется. При этом реакция диссоциации агрегатов (4) смещается вправо, происходит истощение кластеров и их распад. Для более же энергетически глубоких состояний обмен электронами с *C*-зоной менее эффективен [соотношение (5)], так что захват электронов на эти состояния сопровождается уменьшением  $n_e$ , понижением в соответствии с (7) химического потенциала  $\mu_e$  и увеличением термической стабильности системы.

В рамках такой модели результаты по перераспределению агрегатов серебра экспонированных образцов после нанесения поверхностного сернистого сенсibilизатора находят естественное объяснение, если принять, что энергетическое положение внешних электронов на агрегатах, закрепленных на сенсibilизаторе, понижено по сравнению со случаем квазиравновесия стабильных кластеров, расположенных в объеме чистого AgBr. Следует также отметить, что процесс такого перераспределения может быть «затянут», если и на начальных стадиях роста новых кластеров сенсibilизатор является глубокой электронной ловушкой с энергией связи электрона, превышающей эту величину для объемных кластеров [21, рис. 17].

Движущей термодинамической силой такого термически активируемого процесса перераспределения является понижение химического потенциала свободных (зонных) электронов. По существу описанный процесс есть твердофазная окислительно-восстановительная химическая реакция, в ходе которой осуществляется транспорт электронов в более энергетически выгодные состояния. Таким образом, сенсibilизатор окисляет объемные, в данном случае менее устойчивые агрегаты. Вновь сле-



дует обратить внимание на то, что разрушение квазистабильных агрегатов осуществляется в таком процессе лишь за счет электронной стадии, без участия дырок.

### 5. РОСТ АГРЕГАТОВ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО СЕРЕБРА КАК ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ТВЕРДОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

В соответствии с приведенными выше соображениями можно считать, что движущей силой перераспределения и агрегации серебра на центрах поверхностного сернистого сенсibilизатора, происходящих в темноте, является уменьшение в ходе этого процесса химического потенциала электронов. Аналогичным образом агрегация фотолитического серебра в условиях экспонирования AgBr (т. е. зарождение и рост ЦП) должна протекать по тому же механизму.

Дефицитным исходным продуктом в процессе роста агрегатов являются свободные электроны, концентрация которых в С-зоне определяется в соответствии с (7) их химическим потенциалом.

В неэкспонированном кристалле концентрация электронов ( $n_e^0$ ) крайне мала. В настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные данные относительно ее значения. Согласно вычислениям Крёгера [44] и Вагнера [45], для AgBr, находящегося в контакте с массивным серебром, при  $T=300$  К величина электронной проводимости  $\sigma_e \approx 10^{-20}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Имея в виду, что в чистых кристаллах AgBr подвижность электронов при комнатной температуре порядка  $70$  см<sup>2</sup>/(В·с) [14], в качестве оценки получаем  $n_e^0 \approx 10^{-3}$  см<sup>-3</sup>.

Использование соотношений (6), (7) позволяет определить значение химического потенциала электронов неэкспонированного кристалла  $\mu_e^0$ . Для указанной выше величины  $n_e^0$   $\mu_e^0 = -1,28$  эВ, т. е. находится вблизи середины запрещенной зоны кристалла, составляющей при комнатной температуре 2,5 эВ [46, 47]. Следует отметить, что определенное таким образом значение  $\mu_e^0$  близко к рассчитанному в предположении, что AgBr при комнатной температуре является полупроводником с собственной электронной проводимостью.

Рассмотрим случай очень короткого импульсного экспонирования, при котором время возбуждения кристалла короче характерных времен захвата фотоэлектронов. В результате неравновесного воздействия концентрация электронов С-зоны возрастет на некоторую величину  $n_e^*$ , что сопровождается ростом химического потенциала электронного газа. Новое значение потенциала, полученное из (12),

$$\mu_e = -kT \ln \left( \frac{N_c}{n_e^* + n_e^0} \right) > \mu_e^0 \quad (8)$$

не соответствует равновесному состоянию. После прекращения светового воздействия, если бы отсутствовали необратимые процессы, по истечении некоторого времени система должна вернуться к прежнему состоянию аналогично обычному фотопроводнику. В рассматриваемом случае часть фотолитического галогена необратимо связывается акцепторами галогена, которые присутствуют в любой реальной или модельной галогенсеребряной фотографической системе. При импульсном экспонировании  $n_e^* = p_e$  ( $p_e$  — концентрация дырок в валентной зоне); пусть затем некоторая доля дырок  $r$  удалена в конечном итоге акцептором галогена. В результате часть электронов (их концентрация  $n_e^* = rn_e^*$ ) не прорекомбинирует с дырками, т. е. не вернется обратно в валентную зону.

Вслед за импульсным возбуждением AgBr происходит быстрый уход электронов проводимости из С-зоны за счет их захвата ловушками кристалла и нейтрализации. Характерное время этого процесса в основном определяется скоростью нейтрализации заряда электронов междуузельными ионами серебра, т. е. максвелловским временем релаксации потенциала в кристалле

$$\tau_n = \epsilon \epsilon_0 / \sigma_n \quad (9)$$

определяющимся в первую очередь величиной проводимости ионной подсистемы кристалла  $\sigma_i$ . В последнем выражении  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость кристалла;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума. Указанный факт непосредственно установлен в классических экспериментах Хэмилтона и Брэди [48].

В ходе этой реакции связывания электронов часть свободной энергии, запасенной в кристалле под действием экспонирования, диссипирует, а  $\mu_e$  понижается по сравнению со значением, определяемым соотношением (8).

Будем считать, следуя [49], что энергия связи электрона  $\Delta G_e^*$  на центрах атомарного фотолитического серебра  $Ag^0$  составляет порядка 0,7 эВ. Концентрация состояний, способных связать электрон с образованием  $Ag^0$ , равняется концентрации междуузельных ионов серебра  $N_{Ag_i}$ . Вообще говоря, потребление ионов  $Ag_i^+$  в процессе образования  $Ag^0$  смещает по принципу Ле Шателье реакцию их генерации в сторону восстановления концентрации  $Ag_i^+$ . Будем полагать, что за короткое время после процесса нейтрализации электронов френкелевское равновесие (т. е. первоначальная концентрация ионов  $Ag_i^+$ ) полностью восстанавливается<sup>2</sup>.

Величина  $\mu_e$ , устанавливающаяся в результате процесса образования  $Ag^0$ , может быть определена из отношения концентрации занятых электронами состояний с энергией связи  $\Delta G_e^*$  (т. е.  $N_{Ag^0}$ ) к концентрации всех состояний, способных связать электрон с этой энергией (т. е.  $N_{Ag^0} + N_{Ag_i}$ ). Как и в случае электронного газа примесного полупроводника (см., например, [43, с. 30]), это отношение связано с величиной  $\mu_e$  через статистику Ферми — Дирака, т. е.

$$\frac{N_{Ag^0}}{N_{Ag_i} + N_{Ag^0}} = \frac{1}{1 + \exp[-(\Delta G_e^* + \mu_e)/kT]} \quad (10)$$

Последнее выражение легко приводится к виду

$$\mu_e = -kT \ln(N_{Ag_i}/N_{Ag^0}) - \Delta G_e^* \quad (11)$$

Из (11), в частности, следует, что при  $N_{Ag_i} = N_{Ag^0}$ , т. е. в случае, когда половина состояний, способных связать электроны с энергией связи  $\Delta G_e^*$ , ими занята,  $\mu_e = -\Delta G_e^*$ .

Поскольку  $\Delta G_e^* \gg kT$ , то в рассматриваемом случае импульсного экспонирования после нейтрализации заряда электронов ионами  $Ag_i^+$  величина  $N_{Ag^0} \approx n_e^* = rn_e^*$ . На рис. 10 представлена рассчитанная с использованием (11) зависимость химического потенциала электронов, устанавливающегося по окончании процесса нейтрализации от отношения  $n_e^*/N_{Ag_i}$  для  $T=300$  К.

Как следует из работы [51], концентрация междуузельных ионов серебра  $N_{Ag_i}$  в AgBr при  $T=300$  К находится в диапазоне  $10^{15} - 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, включая область приповерхностного пространственного заряда. Согласно рис. 10, даже слабое экспонирование кристалла приводит к существенному увеличению  $\mu_e$ . Например, для  $n_e^* = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует генерации 10 фотоэлектронов в объеме 0,1 мкм<sup>3</sup>, после нейтрализации электронов  $\mu_e$  находится в интервале  $-0,75 \div -0,95$  эВ в зависимости от величины  $N_{Ag_i}$ . В результате концентрация электронов С-зоны экспонированного кристалла существенно возрастает. Для выбранного нами примера в соответствии с (7) она составляет  $5 \cdot (10^2 \div 10^3)$  см<sup>-3</sup>, т. е. на многие порядки величины превышает значение  $n_e^*$ .

Таким образом, за счет процессов экспонирования, удаления фотолитического галогена и нейтрализации заряда электронов с образованием

<sup>2</sup> Имеются экспериментальные данные [23, 50], указывающие на уменьшение равновесной ионной проводимости по окислению возбуждения, что говорит о неполном восстановлении первоначального ионного равновесия.



атомов серебра  $Ag^0$  кристалл приобретает проводимость  $n$ -типа. В терминах теории электронных полупроводников последовательность описанных процессов может рассматриваться как фотолегирование  $AgBr$  донорами за счет нарушения стехиометрического соотношения между галогеном и металлом в соли в условиях акцентирования фотолитического галогена.

Образование центров атомарного фотолитического серебра есть результат химической реакции, в процессе которой химический потенциал одного из исходных продуктов — электронного газа кристалла — уменьшается.

Существенно, что для центров  $Ag^0$  с относительно малой энергией связи электрона  $\Delta G_e^0$  при комнатной температуре имеет место высокоэффективный обмен с  $C$ -зоной электронами. Действительно, если принять, что сечение захвата электрона  $\sigma_e$  в условиях динамического равновесия реакции



идущей справа налево, лежит в диапазоне  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  см<sup>2</sup>, то, как следует из расчетных кривых рис. 9, время эмиссии электрона из состояния  $Ag^0$  в  $C$ -зону составит  $10^{-1}$ — $1$  с для  $\Delta G_e^0 = 0,7$  эВ.

Наличие быстрого обмена  $Ag^0$  электронами с  $C$ -зоной служит причиной эффективного пространственного перераспределения фотолитического серебра и его агрегации. Действительно, при наличии в кристалле ловушек с энергией связи  $\Delta G_e > \Delta G_e^0$  часть электронов, выброшенных за счет теплового возбуждения из состояний  $Ag^0$ , будет захвачена этими ловушками. В результате концентрация электронов в зоне снижается. Процесс сопровождается в соответствии с (11) понижением  $\mu_e$  и дальнейшей диссипацией свободной энергии, запасенной в электронной подсистеме кристалла за счет экспонирования, являясь, таким образом, термодинамически выгодным. Процесс связывания электронов глубокой ловушкой и их нейтрализация междуузельными ионами серебра могут по схеме Герни—Мотта повторяться, приводя к росту агрегата серебра.

По мере роста кластеров процесс будет замедляться, поскольку все большее число электронов окажется связанным с энергетически глубокими состояниями. В процессе агрегации некоторые из кластеров («прикрепленные», например, к менее энергетически выгодным положениям в кристалле) могут разрушаться, подпитывая более стабильные образования. Можно сказать, что последние в данном случае окисляют менее стабильные агрегаты. Весь этот процесс сопровождается дальнейшим уменьшением химического потенциала электронов.

Распад подсистемы атомарного фотолитического серебра на кластеры, т. е. агрегация, может быть представлен, таким образом, в виде последовательности химических реакций, сопровождающихся движением системы по совокупности метастабильных состояний, все более устойчивых в термодинамическом смысле. Движущей силой процесса является монотонное уменьшение потенциала  $\mu_e$ , как схематически показано на рис. 11. В соответствии с приведенным выше рассмотрением агрегация должна включать спектр времен релаксации, в котором можно выделить следующие характерные стадии. Без учета возможного первоначального захвата фотоэлектронов мелкими ловушками происходит быстрое, за время порядка  $\tau_e$  [см. (9)], понижение  $\mu_e$ , обусловленное образованием  $Ag^0$  (стадия I). Далее идет перегруппировка фотолитического серебра в агрегаты за счет эмиссии электронов из состояний  $Ag^0$ , т. е. распада атомарного серебра (стадия II). Характерное время этой стадии порядка  $10^{-1}$ — $1$  с. Затем осуществляется медленная релаксация системы (стадия III) в условиях малой скорости электронного обмена агрегатов с  $C$ -зоной, сопровождающаяся дальнейшей перегруппировкой агрегатов (см. также [52]). Таким образом, процесс первоначальной нейтрализации фотоэлектронов в рассмотренном нами примере импульсного экспониро-

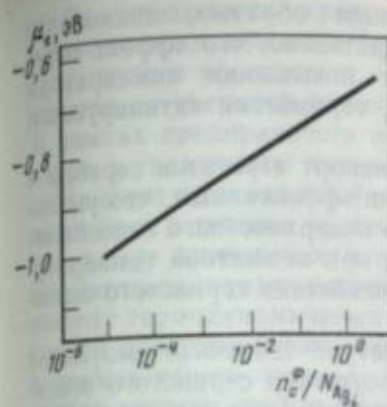


Рис. 10. Химический потенциал электронного газа как функция отношения концентрации фотоэлектронов к концентрации междуузельных ионов серебра

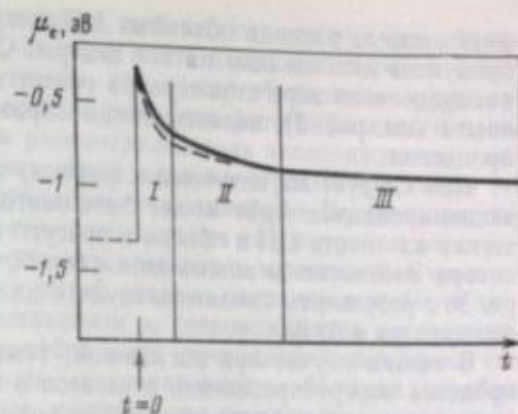


Рис. 11. Схематическое представление движения химического потенциала электронов вслед за импульсным возбуждением  $AgBr$  в момент  $t=0$

вания оказывается на первой стадии агрегации кинетически выгодным (вследствие большой концентрации  $Ag_i^+$ ), но сопровождается образованием термически малоустойчивого продукта.

Возможные процессы частичной рекомбинации квазиравновесных электронов с дырками, не успевшими покинуть кристалл в течение периода агрегации, а также окисление уже растущих кластеров галогеном не затрагивают справедливости выводов проведенного рассмотрения. Действительно, учет этих факторов приведет лишь к общему уменьшению концентрации как связанных, так и свободных электронов, так что зависимость  $\mu_e(t)$  пойдет ниже (пунктирная кривая на рис. 11). Естественно, что в этих условиях суммарное количество фотолитического серебра понижается.

На стадиях интенсивного обмена фотолитического серебра электронами с  $C$ -зоной система может оказаться очень чувствительной по отношению к факторам, способным воздействовать на свободные электроны. Например, для стадии I характерна сильная зависимость смещения ЦП микрокристаллу эмульсии от напряженности приложенного электрического поля (см. обзорную статью Картужанского [53]). Находящийся в контакте с  $AgBr$  достаточно сильный окислитель может связывать квазиравновесные электроны и разрушать, аналогично сернисто по поверхности сенсibilизатору, квазистабильные внутренние ЦП и через некоторое время после экспонирования, т. е. приводить к регрессии скрытого изображения.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные в разд. 3 экспериментальные результаты дают очевидное доказательство нестабильности больших серебряных агрегатов, являющихся центрами проявления, в чистом  $AgBr$ . Это наблюдается для ЦП, как создаваемых «собственным» серебром кристалла (световое или  $H$ -экспонирование), так и вводимых извне путем напыления металлического серебра (см. рис. 3—5). Таким образом, имеет место общность явления «агрегаты серебра/ $AgBr$ ». Это установленное для системы «агрегаты серебра/ $AgBr$ » явление не может, очевидно, инициироваться, скажем, нанесением  $Ag_2S$  на поверхность кристалла, а есть собственное свойство системы. В опытах, описанных в разд. 3, сенсibilизатор служит лишь индикатором та же, описанных в разд. 3, сенсibilизатор вместе с тем выполняет и активную роль, попутно ускоряя продукты распада агрегатов объема. Таким образом, он уско-



рует процесс распада объемных ЦП, затрудняя обратное связывание продуктов диссоциации на эти центры. Существенно, что эффект перераспределения агрегатов серебра растет при повышении температуры опыта (см. рис. 3), являясь, таким образом, термически активируемым процессом.

Как следует из полученных данных, транспорт агрегатов серебра в экспонированном AgBr может быть настолько эффективным, что уменьшение плотности ЦП в объеме в присутствии поверхностного сенсibilизатора наблюдается вплоть до глубин 50 нм при комнатной температуре. Эти результаты свидетельствуют о дальнедействии сернистого сенсibilизатора в AgBr.

В общем случае при постоянной температуре конечный результат процесса перераспределения агрегатов в присутствии сернистого сенсibilизатора может определяться как возможностями объема поставлять продукты распада агрегатов в данных условиях эксперимента, так и аккумуляющей способностью сенсibilизатора. Результаты, полученные в условиях последовательного повторения поверхностной сенсibilизации образца (см. рис. 6), показывают, что способность сенсibilизатора к связыванию продуктов распада объемных ЦП может быть ограничена и определяется, в соответствии с нашими данными [21], концентрацией сенсibilизатора на поверхности.

При объемном легировании AgBr сернистым серебром наблюдается резкое увеличение устойчивости внутренних ЦП по отношению к их перераспределению на поверхностный сенсibilизатор (см. рис. 5, б) и к термическому воздействию (см. рис. 8).

Анализ показывает (см. разд. 4), что полученные результаты не могут быть объяснены в моделях фотографического процесса, основывающихся на представлениях фазового перехода в системе «фотолитическое серебро/AgBr» и оперирующих понятиями критического зародышеобразования новой фазы. Существование эффективного процесса пространственного перераспределения агрегатов серебра на новые (вносимые после экспонирования) центры не удастся совместить с этими теориями.

Наблюдаемые закономерности дают основание заключить, что по крайней мере некоторые агрегаты серебра, созданные в чистом AgBr, в обычных условиях комнатных температур находятся в динамическом равновесии с продуктами своего распада, т. е. имеет место обмен частицами с С-зоной и ионной подсистемой кристалла [соотношение (4)]. Отсюда следует, что перераспределение агрегатов в присутствии сернистого сенсibilизатора на поверхности возможно, если центры  $Ag_2S$  являются глубокими ловушками для электронов и, кроме того, агрегаты серебра, закрепляющиеся на таких центрах, имеют повышенную стабильность по отношению к объемным ЦП чистого AgBr.

Первое из этих положений находится в противоречии с одной из центральных идей теории Митчелла [35, 37], согласно которой основная роль сернистого сенсibilизатора в галогенсеребряном процессе состоит в связывании фотодырок и снижении, таким образом, вероятности электронно-дырочной рекомбинации. В описанных в разд. 3 опытах сенсibilизатор эффективно выполняет свою функцию вообще в отсутствие дырок.

Полученные в нашей работе результаты совместимы с моделью Герни—Мотта [5], уточненной Бергом [6], рассматривавших процесс как последовательное повторение энергетически выгодных актов связывания электронов и ионов серебра на центре. При этом в подтверждение модели Герни—Мотта сернистый сенсibilизатор выполняет функцию глубокой электронной ловушки.

Процесс распада кластера в объеме, во время которого в некоторый момент времени образуется нейтральная форма  $Ag_n^0$ , может идти в дальнейшем двумя путями, отличающимися порядком эмиссии электрона и междоузельного иона: (IVa) и (IVб) либо (Va) и (Vб). Полученные данные не позволяют установить, реализуется ли при этом процесс (IVa), (IVб), в деталях обратный прямому процессу Герни—Мотта.

Закономерности агрегации серебра, наблюдающиеся при сенсibilизации экспонированного AgBr, должны иметь место и в обычном фотографическом процессе, т. е. в случае, когда сенсibilизация осуществляется до экспонирования — при изготовлении фотографического слоя. В рамках предпринятого нами рассмотрения роль экспонирования сводится к увеличению химического потенциала электронов кристалла по отношению к исходному (до экспонирования) значению. Во время экспонирования в зоне проводимости существования агрегации серебра концентрация электронов превышает начальную. Стремление системы, неравновесность которой создана экспонированием, к минимуму термодинамического потенциала  $\mu$ , сопровождается перегруппировкой нестехиометрического серебра и его агрегацией. Характерно, что в рамках такого подхода к роли «экспонирования» бромида серебра можно отнести любые процессы, нарушающие стехиометрическое соотношение между галогеном и металлом в соли.

В противоположность выводам теории фазообразования спонтанная агрегация оказывается термодинамически выгодной на самых ранних стадиях образования и роста кластеров, например в присутствии глубоких электронных ловушек в кристалле. Принципиальная причина такого поведения системы состоит в том, что связанные состояния электронов на кластерах находятся ниже дна С-зоны, а также состояний атомарного серебра. В связи с этим отметим, что термодинамические свойства кластера существенно зависят от характера дефекта кристалла, на котором он образуется, и определяются по существу химическими связями составляющих агрегат атомов между собой и в равной мере с дефектом матрицы [33]. Таким образом, структура «кластер, закрепленный на дефекте» должна рассматриваться в качестве некоторого молекулярного образования, а не объема металлической фазы (см. также заметку [54]).

Представляет интерес обратить внимание на то обстоятельство, что в оригинальной трактовке Герни и Моттом [5] процесса образования центров проявления в галогенидах серебра возможность существования квазистабильных ЦП была, так сказать, уже «заложена». Согласно одному из основных положений их теории, рост частицы серебра может происходить лишь в том случае, если за счет экспонирования в окрестности такой частицы поддерживается концентрация электронов, превышающая равновесную, обусловленную термоэлектронной эмиссией из металла в AgBr. Из этого пункта модели Герни—Мотта следует, что, например, при наличии двух частиц серебра (назовем их I и II), находящихся в контакте с бромидом серебра и имеющих различные работы выхода электронов  $\Delta G_e$  в С-зону AgBr, при  $\Delta G_e^I > \Delta G_e^{II}$  первая частица будет расти, тогда как вторая — разрушаться. Естественно, что оригинальная модель Герни—Мотта не включала возможность указанного процесса перераспределения серебра, поскольку оперировала с ЦП как с металлической фазой, что предполагает  $\Delta G_e^I = \Delta G_e^{II}$  и, таким образом, сосуществование в приведенном примере обеих частиц. Рассмотрение же ЦП как агрегатов, энергия связи внешних (валентных) электронов которых зависит от местоположения агрегата в кристалле и числа связанных в нем атомов серебра, немедленно приводит к возможности переноса группировки агрегатов в соответствии с механизмом Герни—Мотта. Естественно, что такой термодинамически выгодный процесс перераспределения серебра и формирования нового агрегата с большей энергией  $\Delta G_e$  может реализоваться лишь за время, соизмеримое с характерным временем тепловой эмиссии электрона из агрегата с меньшей величиной  $\Delta G_e$ .

Интересно в связи с этим вновь обратиться к приведенным на рис. 6 данным по разрушению объемных ЦП в условиях повторяющейся сернистой сенсibilизации поверхности. Возможный механизм ограниченной аккумуляющей способности сенсibilизатора состоит в том, что, начиная с некоторого размера агрегата на сенсibilизаторе,  $\Delta G_e^*$  начинает уменьшаться до тех пор, пока величины  $\Delta G_e^*$  и  $\Delta G_e^I$  сравниваются



( $s$  и  $i$  относятся соответственно к поверхности и объему). В результате процесс перераспределения останавливается. В этом случае удаление с поверхности накопленного серебра и повторение сенсibilизации должны вновь привести к разрушению ЦП в объеме, что и наблюдается на опыте.

Приведенные в настоящей работе данные доказывают, что в экспонированных образцах AgBr даже достаточно крупные агрегаты серебра, служащие ЦП, не являются термодинамически стабильными и через много часов после экспонирования. Как показали наши оценки (см. разд. 4.2), энергия ионизации таких агрегатов не превышает  $0,9-1$  эВ. Поскольку внешние электроны таких квазистабильных агрегатов находятся в основном в связанном с агрегатами состоянии, вероятность заполнения этих состояний близка к единице. Следовательно, уровень химического потенциала электронов расположен на глубине порядка энергии ионизации квазистабильных агрегатов. При этом концентрация электронов  $S$ -зоны может достигать в соответствии с (7) еще довольно высоких значений, порядка  $10^2-10^3$  см $^{-3}$ . Вместе с тем  $n_e$  по абсолютной величине слишком мала для непосредственного измерения электронной компонентой проводимости экспонированных кристаллов. «Фотографическая» же регистрация таких электронов оказывается возможной и обусловлена аккумулирующим действием сенсibilизатора, наносимого на экспонированный образец.

Интересно отметить, что в экспонированных кристаллах, содержащих квазистабильные ЦП, должна оставаться довольно высокая концентрация атомарного серебра. Действительно, например, для  $\mu_e = -0,9 \div 1,0$  эВ, как следует из разд. 5 и рис. 10, величина  $N_{Ag^0}$  составляет  $(10^{-3}-5 \cdot 10^{-4})N_{AgBr}$ .

Существование значительной концентрации квазиравновесных зонных электронов в экспонированном AgBr в ходе процесса агрегации обеспечивает не только перегруппировку кластеров и их рост в энергетически выгодных точках, но и делает систему чувствительной к воздействию различных окислителей, находящихся в контакте с AgBr и приводящих к уменьшению эффективности образования ЦП, а также к регрессии скрытого изображения.

Возникает вопрос: как связаны экспериментальные результаты настоящей работы, полученные на модельном объекте, а также предлагаемая трактовка наблюдаемых явлений с фотографическим процессом в эмульсионных материалах?

В литературе имеются многочисленные наблюдения аналогичных закономерностей в эмульсиях. Например, на ранних стадиях регрессия внутренних ЦП сопровождается, как правило, увеличением поверхностной проявляемости микрокристаллов [56]. Предположение о явлении пространственного перераспределения фотолитического серебра делалось неоднократно в связи с изучением проблемы регрессии скрытого изображения (см. обзорную статью Джеймса [57]).

В 50-х годах Картужанский и Мейкляр [58, 59] при объяснении фотографических эффектов прерывистого освещения эмульсий использовали предположение о существовании довольно медленного процесса перегруппировки фотолитического серебра в паузах между импульсами освещения. Мейкляр [60], а также Картужанский и Шур [61] теоретически рассматривали процессы образования ЦП, учитывающие тепловую диссоциацию как центров Ag $^0$ , так и серебряных центров, состоящих из двух и более атомов. Учет такого рода явлений оказался плодотворным также и для объяснения закономерностей неэквивалентности фотографического процесса (подробнее см. [62] и § 12 в монографии [63]).

В опытах Строума по изучению эффекта Гершеля [64] наблюдалось долговременное увеличение устойчивости центров проявления в эмуль-

\* Уместно отметить, что аналогичные значения энергии активации теплового распада ЦП наблюдались Картужанским [55] на ядерных эмульсиях.

сиях по отношению к их разрушению длинноволновым светом. Эти данные интерпретировались Строумом как следствие перегруппировки фотолитического серебра после экспонирования, сопровождающейся повышением стабильности ЦП.

Замечено также, что в ряде случаев наблюдается сравнительно медленный рост во времени плотности ЦП экспонированных эмульсий. Этот эффект был недавно довольно подробно изучен Хада с сотр. [65] на терное время образования дополнительных проявляемых зерен в этих последних опытах составило несколько более 2 мин. Эффект наблюдался лишь в отсутствие воздействия влажного воздуха и объяснен [65] как дорастание некоторых субцентров за счет присоединения атомарного фотолитического серебра. Такое поведение системы коррелирует с представленными в разд. 3 данными, а также с моделью агрегации серебра (см. разд. 5).

Таким образом, следует сделать следующие выводы.

1. Существование нестабильных (квазистабильных) агрегатов серебра в AgBr есть общее свойство системы Ag/AgBr, в том числе эмульсионных фотографических сред.
2. Нестабильные серебряные кластеры могут эффективно распаться, обеспечивая транспорт фотолитического серебра и его агрегацию в одной, энергетически выгодной точке микрокристалла AgBr.
3. Квазистабильность серебряных агрегатов может служить одной из главных причин регрессии скрытого изображения за счет связывания продуктов распада агрегатов тем или иным окислителем.
4. Описание процессов нестабильности и перегруппировки фотолитического серебра в AgBr может быть естественным образом выполнено на основе представлений твердофазных химических реакций.

Один из авторов, Ю. А. Астров, выражает признательность профессору доктору И. Малиновскому за предоставленную возможность участия в экспериментальных исследованиях в Центральной лаборатории фотопроцессов АН НРБ, а также благодарит профессора А. Л. Картужанского за ряд полезных замечаний, учтенных при написании статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sheppard S. E., Trivelli A. P. H., Loveland R. P. // J. Franklin Inst. 1925. Vol. 200. P. 51-86.
2. Sheppard S. E. // Photogr. J. 1928. Vol. 68. P. 397-414.
3. Иоффе А. Ф. Физика кристаллов. М.: Госиздат, 1929. 192 с.
4. Френкель Я. Н. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
5. Gurney R. W., Mott N. F. // Proc. Roy. Soc. London A, 1938. Vol. 164, N 916. P. 151-167.
6. Berg W. F. // Trans. Faraday Soc. 1943. Vol. 39, pt 4/5. P. 115-134.
7. Mitchell J. W. // J. Photogr. Sci. 1983. Vol. 31. P. 148-157.
8. Dautrich D., Granzer F., Moisar E., Palm E. // Ibid. 1977. Vol. 25. P. 169-175.
9. Moisar E., Granzer F. // Photogr. Sci. and Eng. 1982. Vol. 26. P. 1-14.
10. Галашин Е. А., Чубуков К. В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 627-630.
11. Moisar E., Granzer F. // Growth and properties of metal clusters. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 331-343.
12. Malinowski J. // Ibid. P. 303-317.
13. Хамилтон Дж. Ф. // Теория фотографического процесса/Пер. под ред. А. Л. Картужанского. Л.: Химия, 1980. С. 110-137.
14. Saunders V. I., Tyler R. W., West W. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. P. 1126-1132.
15. Saunders V. I., Tyler R. W., West W. // Photogr. Sci. and Eng. 1968. Vol. 12. P. 90-97.
16. Eneva I., Malinowski J. // J. Photogr. Sci. 1974. Vol. 22. P. 273-278.
17. Хиллсон П. Дж. // Теория фотографического процесса/Пер. под ред. А. Л. Картужанского. Л.: Химия, 1980. С. 171-180.
18. Moisar E., Wagner S. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1963. Bd. 67. S. 356-359.
19. Хербузон Дж. М., Сленсер Х. Э. // Теория фотографического процесса/Пер. под ред. А. Л. Картужанского. Л.: Химия, 1980. С. 151-170.
20. Farnell G. C., Chanter J. B. // J. Photogr. Sci. 1961. Vol. 9. P. 73-83.
21. Zhelev V., Astrov Yu. // Photogr. Sci. and Eng. 1983. Vol. 27. P. 160-170.
22. Malinowski J. // Ibid. 1973. Vol. 17, N 1. P. 86-92.
23. Zhelev V. // Ibid. 1982. Vol. 26. N 3. P. 118-124.
24. Evans T., Hedges J. M., Mitchell J. W. //







серебра ( $\mu_{Ag^+}$ ) — в кристалле и кластере:

$$\mathcal{E}_F(i) = \mathcal{E}_F^{(i)}; \quad \mu_{Ag^+} = \mu_{Ag^+}^{(i)}; \quad \mathcal{E}_F(i) + \mu_{Ag^+} = \mu_{Ag}^{(i)} = \mathcal{E}_F^{(i)} + \mu_{Ag^+}^{(i)}. \quad (1)$$

При постоянной температуре  $\mu_{Ag^+}$  в кристалле практически не зависит от размеров и количества кластеров серебра на его поверхности, кроме, конечно, случая особомелких кристаллов. Поэтому энергия Ферми кристалла  $\mathcal{E}_F(i)$ , соответствующая его равновесию с кластером  $Ag_i$ , должна изменяться так же, как и  $\mu_{Ag^+}^{(i)}$ , т. е. претерпевать максимум при увеличении  $i$ . При этом распределение электронов в составе кластера описывается статистикой Ферми с той же энергией  $\mathcal{E}_F(i)$ , что и в кристалле. Кластеры всех других размеров неравновесны, но существуют некоторое время или в некотором количестве как результат флуктуации. Тем не менее для кластеров любых размеров уровень Ферми будет тот же, что и в кристалле, ибо установление равновесия по электронам происходит значительно быстрее, чем изменение размеров кластеров. С другой стороны, если кластер  $Ag_i^{(i)}$  уже существует, нужно ввести его собственный уровень Ферми, отличный от  $\mathcal{E}_F(i)$ . Это различие проявится в том, что часть кластеров  $Ag_i$  будет заряжена:

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_F(i) - k_B T \ln [(n_i - n_i^+)/n_i^+], \quad (2)$$

где  $n_i$  — полная концентрация кластеров  $Ag_i$ ;  $n_i^+$  — концентрация положительно заряженных кластеров;  $k_B$  — постоянная Больцмана. Отрицательно заряженные частицы в данном случае можно не учитывать, поскольку даже если их образование и возможно (см. разд. 5), то оно быстро компенсируется электростатическим притяжением иона в соответствии со схемой Герни—Мотта [9], а образующийся при этом кластер  $Ag_{i+1}$  характеризуется уже другим уровнем  $\mathcal{E}_{i+1}$ . Безусловно, для малых частиц с неустойчивой структурой энергия  $\mathcal{E}_i$  имеет физический смысл только как усредненный уровень по всей совокупности кластеров одного размера. В соответствии с (2) для случая нейтральных частиц (полное равновесие кластера  $Ag_i$  с кристаллом) из наличия максимума  $\mathcal{E}_F$  в равновесии с  $Ag_i$  в зависимости от  $i$  вытекает требование аналогичного вида зависимости  $\mathcal{E}_i$  от  $i$ . Отсюда существование первичных и вторичных серебряных частиц на поверхности кристалла галогенида серебра — следствие наличия максимума положения электронного уровня кластера в зависимости от его размера.

Такая схема уровней  $Ag_i$  существенно отличается от результатов расчетов Траутвайлера [7], который получил постепенное увеличение ионизационного потенциала с ростом частицы, т. е. неравновесность малых кластеров серебра, чему противоречит длительное существование первичных серебряных центров. Понижение верхнего электронного уровня частицы по мере ее роста должно способствовать перераспределению электронов на флуктуационно возникшие более крупные центры, имеющие более низкие уровни, т. е. спонтанному укрупнению отдельных частиц вплоть до образования центров проявления. Такая ситуация, очевидно, действительно имеет место, но уже после энергетического барьера для больших частиц (следуя К. В. Чибисову, мы будем называть их вторичными). До барьера, как вытекает из изложенного выше, нужно ожидать повышения уровня  $\mathcal{E}_i$  с ростом  $i$ .

## 2. ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОННОГО СРОДСТВА ЧАСТИЦЫ

Разница между энергетическим уровнем и уровнем вакуума имеет смысл термодинамической работы выхода электрона из кластера, отсчитанной от его равновесного химического потенциала. В общем случае он должен быть расположен между верхним занятым и нижним свободным электронными уровнями, глубина залегания которых определяет величину потенциала ионизации и электронного сродства кластера

С ростом кластера уменьшается ширина энергетической щели («запрещенной зоны») между его верхним заполненным и нижним свободным электронными уровнями [6]. Это приводит к увеличению концентрации «свободных» электронов, т. е. (в условиях экранировки внешнего электрического поля) — к переходу от диэлектрических свойств частицы к полупроводниковым, а затем к металлическим.

Нас интересует качественный, коллективный эффект — наличие минимума среднего потенциала ионизации и максимума химического потенциала ансамбля частиц при увеличении их среднего размера. Поэтому применим полуклассический подход: будем считать кластер классической частицей сферической формы из вещества, диэлектрическая проницаемость и электропроводность которого определяются квантовыми эффектами распределения разрешенных электронных состояний в кластере. Если отвлечься от обменного взаимодействия, то для удаления электрона из нейтральной частицы необходимо совершить работу против сил электростатического изображения электрона в кластере  $W_i$  и работу против сил кулоновского притяжения электрона к заряженному кластеру  $W_e$  [10]. Случай отрицательно заряженного кластера, который после ухода электрона нейтрален, соответствует электронному сродству частицы.

Электростатическое изображение электрона в диэлектрической сфере с относительной диэлектрической проницаемостью  $k$  и радиусом  $R$  можно рассчитать с учетом обычных граничных условий для потенциала  $\varphi_1$  вне и  $\varphi_2$  внутри частицы на ее поверхности

$$\varphi_1(R) = \varphi_2(R); \quad (\nabla \varphi_1)_n = k(\nabla \varphi_2)_n; \quad (\nabla \varphi_1)_{t\tau} = (\nabla \varphi_2)_{t\tau} \quad (3)$$

и получить величину заряда электростатического изображения

$$q = eR^2(k-1)/r(r+kR) \quad (4)$$

на расстоянии  $R^2/r$  от центра кластера, где  $r$  — радиальная координата электрона. При бесконечно большом  $k$  выражение (4) переходит в известное выражение для изображения в металлической сфере  $q = eR/r$ , а предельный переход к бесконечному  $R$  приводит к формуле для изображения в плоской диэлектрической границе:  $q = e(k-1)(k+1)^{-1}$ .

Для обеспечения электронейтральности частицы без нарушения условий (3) поместим в ее центре заряд величиной  $-q$ . Тогда работа против сил электростатического изображения электрона в нейтральной диэлектрической сфере, т. е. электронное сродство (EA) частицы,

$$EA = W_i = \frac{e^2(k-1)R^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \int_{R+x_0}^{\infty} \frac{x dx}{(x+kR)(x^2-R^2)^2} - \int_{R+x_0}^{\infty} \frac{dx}{x^3(x+kR)} \right] = \\ = \frac{e^2(k-1)}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{R}{(k+1)(2R+x_0)x_0} - \frac{R(k-2)-2x_0}{k^2(R+x_0)^2} + \frac{1}{Rk^2} \ln \frac{R+x_0}{x_0} - \right. \\ \left. - \frac{1}{4R(k-1)^2} \ln \frac{2R+x_0}{x_0} + \frac{2k^2-1}{Rk^2(k^2-1)^2} \ln \left[ \frac{R(k+1)+x_0}{x_0} \right] \right\}. \quad (5)$$

Здесь  $x_0$  — параметр Шоттки (эффективное расстояние возможного выхода электрона за пределы частицы без изменения его энергии), который можно определить по работе выхода электрона из массивного металла (для серебра  $x_0 = 0,76 \cdot 10^{-8}$  см).

Изменение  $k$  в (5) с ростом числа атомов в кластере учтем исходя из экранировки объема частицы подвижными электронами, вследствие чего напряженность внешнего поля  $E_0$  уменьшается с расстоянием от поверхности как

$$E = (E_0/k_1) \exp[-(R-r)/L_D^{(i)}],$$

где  $k_1$  — компонента относительной диэлектрической проницаемости частицы, обусловленная только поляризуемостью отдельных атомов;



$L_D^{(i)}$  — дебаевская глубина экранирования поля в кластере свободными электронами, равная

$$L_D^{(i)} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{2e^2 n_e}} \quad (7)$$

где  $n_e$  — объемная концентрация электронов, которую определим как функцию ширины «запрещенной зоны» в кластере  $\Delta \mathcal{E}_g$ :

$$n_e = \frac{3i}{4\pi R^3} \exp\left(-\frac{\Delta \mathcal{E}_g}{2k_B T}\right) \quad (8)$$

Предэкспоненциальный множитель в (8) суть общая концентрация уровней в «зоне проводимости» кластера, а экспонента — вероятность их заполнения электронами. Разумеется, для малых  $i$  формула (8) дает грубую оценку величины  $n_e$ , но при этом  $L_D^{(i)} \gg R$ , т. е. в малом кластере экранировка практически отсутствует, а по мере роста  $i$  оценка величины концентрации электронов становится все точнее.

Положив эффективную диэлектрическую проницаемость частицы  $k$  как меру ослабления внешнего поля в ее центре

$$k = k_1 \exp(R/L_D^{(i)}) \quad (9)$$

и считая упаковку атомов максимально плотной, т. е. радиус частицы

$$R \approx 0,9r_1 \sqrt[3]{i}, \quad (10)$$

где  $r_1$  — радиус атома серебра, равный  $1,44 \cdot 10^{-8}$  см, получаем с учетом (7) и (8)

$$k \approx k_2 \exp\left[\frac{\epsilon_1^{2/3} i}{0,6k_1 \epsilon_0 \pi r_1 k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta \mathcal{E}_g}{2k_B T}\right)\right] \quad (11)$$

Отметим, что при бесконечном  $k$  формула (5) переходит в известное выражение для металлической сферы [10]

$$W_i = \frac{\epsilon^2 R^3}{8\pi \epsilon_0 (R+x_0)^2 (2R+x_0) x_0} \quad (12)$$

Из уравнения (5), полагая  $k=r_1$ , потенциал ионизации  $IP = W_i + W_e = 7,5$  эВ и электронное средство  $EA \approx 1$  эВ (атом серебра), получаем приближенное значение эффективной диэлектрической проницаемости атома серебра  $k_1 = 1,25$ .

Мы рассмотрели изолированные частицы. Поэтому следует дополнительно учесть электростатическое изображение зарядов кластера и электрона в подложке, что приводит к уменьшению кулоновского потенциала заряда кластера  $W_i$  и увеличению энергии электронного средства  $EA$  частицы:

$$W_i' = \frac{\epsilon^2}{4\pi \epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R+x_0} - \frac{k_2-1}{k_2+1} \left[ \frac{1}{3R+x_0} - \frac{1}{4(2R+x_0)} \right] \right\};$$

$$EA' = EA + \frac{\epsilon^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{k_2-1}{k_2+1} \frac{1}{4(2R+x_0)}, \quad (13)$$

где  $k_2$  — относительная диэлектрическая проницаемость подложки.

На рис. 1 изображены зависимости энергии ионизации (1), электронного средства (2) и равновесного химического потенциала  $0,5(IP+EA)$  (3) для серебряных частиц на кристалле бромида серебра. Значения  $\Delta \mathcal{E}_g$  взяты из расчетов Бетцольда [6]. Наличие желатины здесь не учитывалось, поскольку рассматривается равновесие частицы с кристаллом. Из полученных результатов можно заключить, что минимум величины потенциала ионизации и электронного средства связан с такими размерами кластера, когда происходит переход от его «диэлектрических» свойств к «металлическим». Критический размер частицы зависит от

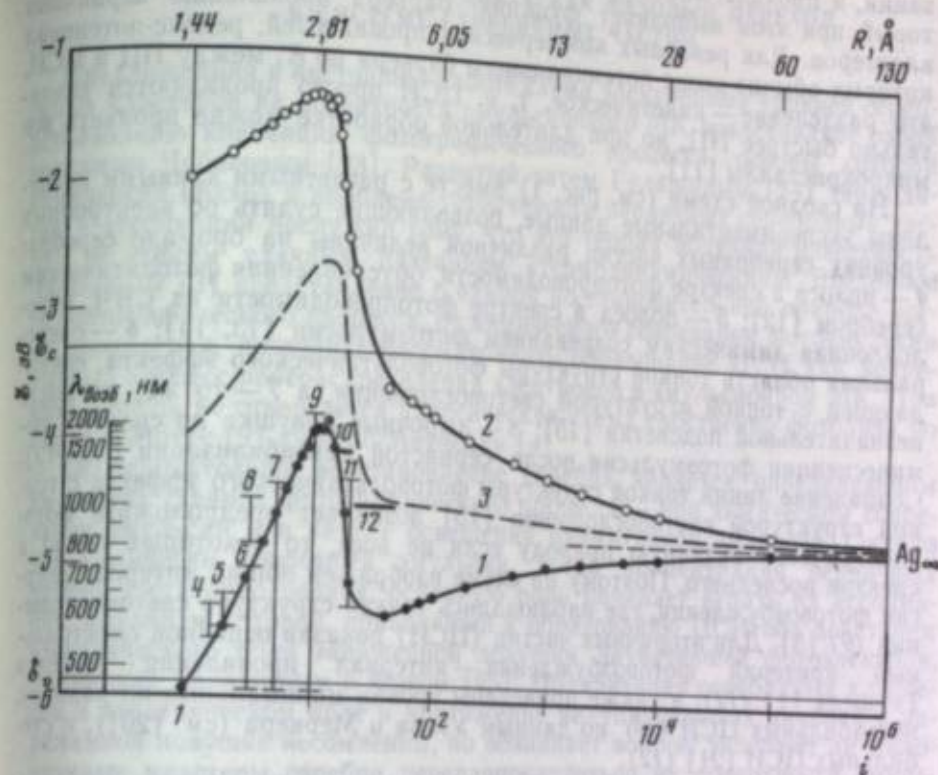


Рис. 1. Схема изменения положения верхнего заполненного (1) и нижнего свободного (2) электронных уровней серебряной частицы, а также химического потенциала электронов (3) в ее составе в зависимости от размеров частицы на кристалле бромида серебра

4-12 — экспериментальные данные

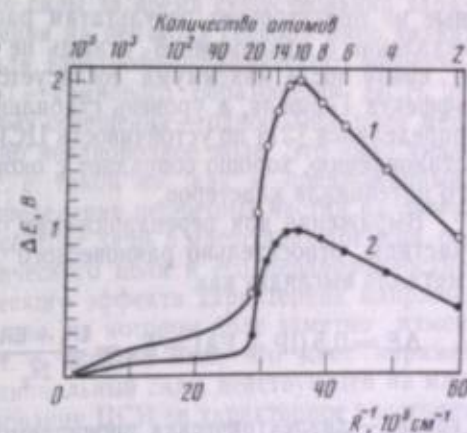


Рис. 2. Зависимость равновесного переувлажнения для серебряных частиц на бромиде серебра от их кривизны без покрытия (1) и покрытых желатиной (2)

параметров атома металла, т. е. от  $k_1$ ,  $x_0$  и  $\Delta \mathcal{E}_g(i)$ . Для серебра из нашего расчета получается, что переход начинается примерно с десятиатомного кластера.

Полученный вид зависимости энергетических уровней серебряного кластера от его размера нетривиален. Поэтому интересно сопоставить эту зависимость с известными экспериментальными данными. Поскольку число атомов в экспериментально изучаемых серебряных частицах обычно неизвестно, то мы ориентировались на качественное изменение свойства материала образовывать центры скрытого изображения либо проявляться по мере роста серебряных частиц. Расчетные кривые энергий ионизации и электронного средства, а также химического потенциала относительно уровня вакуума  $\mathcal{E}_v = -0,5(IP+EA)$  для серебряных кластеров на бромиде серебра (1-3 на рис. 1) совмещены с положением электронных энергетических зон кристалла бромистого серебра. Частицы разделяли по Чибисову на первичные кластеры (ПЦ) — до максимума химического потенциала  $\mathcal{E}_v$ , соответствующего минимуму энергии иони-



зации, и проявляемые вторичные частицы — после этого максимума, который при этом выполняет функцию барьера проявлению первичных кластеров. Для реальных коммерческих проявителей, редокс-потенциал которых обычно выше потенциального барьера по  $\mathcal{E}$ , между ПЦ и ЦСИ, это разделение — кинетическое, т. е. ЦСИ просто проявляются значительно быстрее ПЦ, но при длительной обработке можно проявить все микрокристаллы [11].

На сводной схеме (см. рис. 1) вместе с расчетными кривыми приведены экспериментальные данные, позволяющие судить об электронных уровнях серебряных частиц различной величины на бромиде серебра: 4 — полоса в спектре фотопроводимости, обусловленная фотолитическим серебром [12]; 5 — полоса в спектре фотопроводимости на СВЧ, обусловленная химическим созреванием фотоземли [13, 14]; 6 — спектральная область тонкой структуры фотовольтаического эффекта, совпадающей с тонкой структурой светопоглощения, а 7 — то же, но после незначительной подсветки [15]; 8 — дырочные ловушки по спектру люминесценции фотоземли после сернистой сенсбилизации [16—19]. Совпадение линий тонкой структуры фотовольтаического эффекта с тонкой структурой светопоглощения [15] позволяет предположить фотоземли электрически активную природу если не всех, то некоторых линий в спектре последнего. Поэтому на схеме изображен общий интервал энергии фотовозбуждения, где наблюдалась тонкая структура светопоглощения (9) [3]. Для вторичных частиц (ЦСИ) показан основной спектральный критерий фотовозбуждения — интервал проявления эффекта Гершеля [1] (11), а также приведены уровни минимальных по размеру, нестабильных ЦСИ (10) по данным Уэбба и Меркера (см. [20]), и стабильных ЦСИ [21] (12).

Поскольку, как видно из рис. 1, известные экспериментальные данные не противостоят результатам расчета, то изложенное выше представление о максимуме  $\mathcal{E}$ , отнюдь не является умозрительным. Провал  $\mathcal{E}$ , сразу после максимума согласуется с коротковолновым «хвостом» эффекта Гершеля, а уровень стабильных ЦСИ (12 на рис. 1), который определялся [21] по устойчивости ЦСИ к химическому окислению — восстановлению, хорошо совпадает с окончанием резкого спада химического потенциала кластеров.

Выражение для перенапряжения, необходимого для восстановления частицы, относительно равновесного потенциала массивного плоского металла выглядит как

$$\Delta E = 0,5 (IP + EA) - E_{\infty} = \frac{IP_0 + EA_0}{2e_g} - \frac{e^2 \gamma}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon_g (3R + x_0)} - \frac{e^2}{16 \pi \epsilon_0 \epsilon_g x_0}, \quad (14)$$

где  $\epsilon_g$  — диэлектрическая проницаемость среды (например, желатины), а  $\gamma = (k_2 - \epsilon_g) (k_2 + \epsilon_g)^{-1}$ . Для крупных частиц с учетом (12) и условия  $R \gg x_0$

$$\Delta E \approx \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_g R} \left( \frac{1}{8} + \frac{\gamma}{6} \right), \quad (15)$$

перенапряжение линейно зависит от кривизны кластера  $R^{-1}$ , т. е. уравнение (14) эквивалентно уравнению Гиббса — Томсона в форме  $\Delta E = 2\sigma v R^{-1}$  [22], но более корректно для малых частиц вследствие отсутствия неопределенного для них параметра — коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$ . На рис. 2 приведены зависимости перенапряжения от кривизны  $R^{-1}$ , рассчитанные по формуле (14) в отсутствие и в присутствии желатины, где положено  $\epsilon_g \approx 2$ . Расчетные зависимости хорошо совпадают с результатами экспериментов Константинова и Малиновского (см. [5]) для крупных частиц.

### 3. ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС КАК ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ СЕРЕБРЯНЫХ ЧАСТИЦ

Предложенная в настоящей работе схема электронных уровней серебряных кластеров на поверхности эмульсионного МК представляет собой детализацию концепции фотографического процесса, основы которой заложены Чибисовым [23]. Развитый затем Галашиным [24] термодинамический подход к проблеме устойчивости первичных серебряных частиц к ассоциации послужил тому, что эта теория получила известность под не совсем удачным названием «термодинамическая». Введенное Чибисовым [3] представление о единой восстановительной природе всего фотографического процесса, от химического созревания фотоземли до проявления, позволяет рассматривать образование ЦСИ как непрерывный процесс перераспределения электронов в эмульсионном МК. При этом отнюдь не отвергается классическая схема собственно фотолиза по Герни и Мотту [9] либо по Митчеллу [4].

Последовательное восстановление серебра является определяющим на ранних стадиях фотографического процесса — при химическом созревании эмульсии и в начале освещения примитивной эмульсии. Однако для химически созревшей эмульсии, когда концентрация первичных частиц достаточно велика, основную роль начинает играть их ассоциация, механизм которой, приводящий к образованию ЦСИ под действием электрического поля заряженной ловушки, захватившей фотоэлектрон, предложен Галашиным и Фоком [25]. Поляризация серебряных кластеров в электрическом поле и притяжение индуцированных диполей к заряженной ловушке несомненны, но возникает вопрос: успевают ли малоатомные кластеры серебра перераспределиться на поверхности эмульсионного МК под действием этой силы за время существования заряда на ловушке, т. е. до восстановления на ней иона серебра либо захвата дырки? Как показывает опыт, для электротопографического эффекта в фотографических эмульсиях [26] — темнового образования ЦСИ под действием электрического поля без освещения — однородное поле менее эффективно, чем более слабое, но неоднородное поле. Это явно указывает на дипольфоретический (т. е. такой же, как и предложенный в работе [25]) механизм перераспределения первичных частиц на поверхности микрокристалла. Разница состоит лишь в масштабах времени, расстояния, напряженности электрического поля и его неоднородности.

В случае электротопографического эффекта характерная напряженность поля  $3 \cdot 10^4$  В/см, а расстояние, на котором поле заметно изменяется, порядка размеров МК, т. е. около 1 мкм, что дает параметр  $\text{grad}(E^2) \approx 7 \cdot 10^{12}$  В<sup>2</sup>/см<sup>2</sup>, пропорциональный силе, действующей на кластер. При фотографическом образовании ЦСИ за характерное расстояние тер. При фотографическом образовании ЦСИ за характерное расстояние следует принять средний интервал между серебряными кластерами. Для концентрации первичных частиц порядка  $10^{12}$  см<sup>-2</sup> ( $10^4$  частиц на микрокристалле МК [24]) получаем это расстояние около  $3 \cdot 10^{-7}$  см. Отсюда для поля электрона, локализованного на одном из кластеров, в области соподня кластера  $\text{grad}(E^2)$  порядка  $3 \cdot 10^{18}$  В<sup>2</sup>/см<sup>2</sup>, т. е. почти на 6 порядков больше, чем для внешнего поля. Поэтому, хотя оптимальная длительность импульса поля для электротопографического эффекта составляет примерно 0,5 с [26], а продолжительность существования фотоэлектрона на ловушке до его нейтрализации всего  $10^{-3}$  с [1, 2], этого времени вполне достаточно для присоединения к ловушке нескольких ближайших кластеров.

Следует отметить, что представление об энергетическом барьере задышеобразования, определяемом повышением энергии электронов в переходных, неустойчивых частицах, является не альтернативной термодинамического барьера по свободной энергии, описываемого в концепции Чибисова — Галашина [24], а его конкретной физической интерпретацией в системе серебряных частиц на кристалле галогенида серебра. Такой подход представляется нам более корректным, чем прямая ана-



логия с фазовым переходом первого ряда типа «газ — жидкость» в моделах Галашина [24], Малиновского [27] и Мойзара [28], где на малоатомные кластеры распространяются закономерности, справедливые для макроскопической частицы или капли. Действительно, в случае микроскопических частиц практически всю их свободную энергию можно отнести к «поверхностной», а химический потенциал атома в такой частице значительно отличается от потенциала в массивной фазе. Поэтому уравнение Гиббса—Томсона в классической форме [22] для малых частиц практически бесполезно, поскольку его основные параметры становятся функцией (причем неизвестной!) радиуса частицы.

#### 4. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ ЦЕНТРОВ ИЗМЕНЕНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

Увеличение концентрации первичных частиц на поверхности эмульсионного МК может быть общим (при медленном фотоллизе либо, наоборот, при интенсивной импульсной засветке) либо локальным (при воздействии локализованного фотозлектрона или внешнего электрического поля). Для учета влияния концентрации кластеров на условия электронного равновесия их с кристаллом в уравнении (2) будем отсчитывать энергию не от уровня вакуума, а от дна зоны проводимости кристалла  $\mathcal{E}_c$ , как это принято в физике полупроводников, положив  $\mathcal{E}'_F = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F$  и  $\mathcal{E}'_i = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_i$ . Но  $\mathcal{E}_c$  зависит от электрического потенциала в данной точке кристалла  $\varphi$ , например относительно его центра, и глубина залегания уровня Ферми в запрещенной зоне на поверхности кристалла отличается от объемного значения  $\mathcal{E}'_{Fv}$ , т. е.  $\mathcal{E}'_{Fs} = \mathcal{E}'_{Fv} - e\varphi_s$ . Поскольку положение  $\mathcal{E}'_i$  определяется разностью работ выхода электрона из кристалла и из кластера, то оно не может быть изменено зарядом на поверхности кристалла, а условие электронного равновесия (2) приобретает вид

$$\mathcal{E}'_{Fs} = \mathcal{E}'_{Fv} - e\varphi_s = \mathcal{E}'_i + k_B T \ln [(n_i - n_i^+)/n_i^+] \quad (16)$$

Отсюда видно, что при изменении потенциала поверхности  $\varphi_s$  может быть достигнуто частичное равновесие кластера с кристаллом, т. е.  $\mathcal{E}'_{Fs} \approx \mathcal{E}'_i$  при любом положении уровня Ферми в объеме  $\mathcal{E}'_{Fv}$  (рис. 3) за счет образования заряженных кластеров  $\text{Ag}_i^+$ . При этом поверхность кристалла приобретает потенциал относительно объема, экранированного ионным пространственным зарядом

$$\Delta\varphi_s = en_i^+ L_D^* / \epsilon\epsilon_0 \quad (17)$$

где  $L_D^*$  — дебаевская глубина экранирования поля в кристалле. Если в исходном состоянии (до появления кластеров  $\text{Ag}_i$  и  $\text{Ag}_i^+$ ) потенциал поверхности был  $\varphi_{s0}$ , то

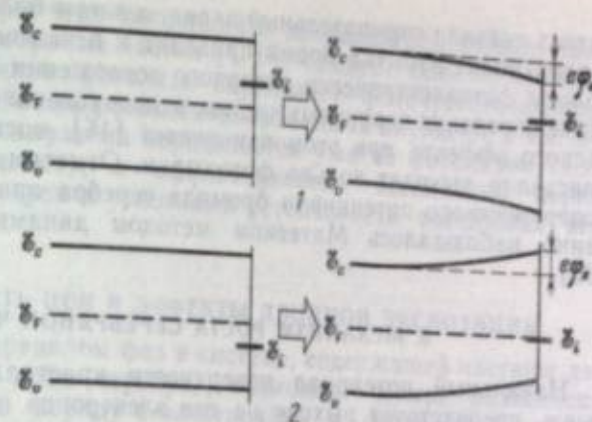
$$\mathcal{E}'_{Fs} = \mathcal{E}'_{Fv} - e(\varphi_{s0} + \Delta\varphi_s) \quad (18)$$

Подстановка (18) и (17) в (16) приводит к выражению

$$e^2 n_i^+ L_D^* (\epsilon\epsilon_0)^{-1} + k_B T \ln [(n_i - n_i^+)/n_i^+] = \mathcal{E}'_{Fv} - \mathcal{E}'_i - e\varphi_{s0} \quad (19)$$

где правая часть при постоянной температуре и отсутствии дополнительной адсорбции ( $\varphi_{s0}$  постоянен) фиксированна. Из анализа (19) следует, что при увеличении  $n_i$  относительная концентрация заряженных кластеров  $n_i^+/n_i$  уменьшается и в соответствии с (16) уровень Ферми на поверхности кристалла поднимается, закрепляясь на электронных уровнях [29, с. 265], соответствующих кластерам серебра или его сульфида. Таким образом, повышение концентрации кластеров поднимает уровень Ферми на поверхности МК за счет изгиба электронных зон вниз, увеличивая вероятность заполнения состояний с более высокой энергией. Для первичных частиц это означает, что появляются большие агрегаты атомов. При этом сумма химических потенциалов электронов и свободных

Рис. 3. Стабилизация электронного равновесия частицы с кристаллом для уровней частицы выше (1) и ниже (2) уровня Ферми кристалла путем изменения потенциала его поверхности



ионов серебра на поверхности кристалла при вариации ее потенциала не изменяется, поскольку они имеют противоположные заряды:

$$\mathcal{E}'_{Fs} + \mu_{\text{Ag}^+s} = \mathcal{E}'_{Fv} - e\varphi_s + \mu_{\text{Ag}^+v} + e\varphi_s = \mathcal{E}'_{Fv} + \mu_{\text{Ag}^+v} \quad (20)$$

Следовательно, стабилизированные таким путем кластеры, превышающие по размеру полностью равновесные с кристаллом частицы, уравновешены только по электронному обмену, но неустойчивы по обмену ионами серебра. Поэтому напыление серебра на кристалл галогенида серебра сопровождается его частичным растворением в кристалле [30], что приводит к повышению равновесного химического потенциала ионов серебра и к стабилизации остальных кластеров.

Неравновесность кластеров по обмену с кристаллом ионами серебра — причина отсутствия ассоциации первичных частиц по диполофоретическому механизму [25] на положительно заряженных кластерах. Действительно, заряженное состояние данной частицы кратковременно: если ионизированный кластер не захватит электрон с другого кластера, передав ему заряд, то избыточный ион просто уходит в кристалл. Повторный же акт ионизации того же кластера происходит достаточно редко, поскольку доля заряженных кластеров невелика. Поэтому при нормальной концентрации негалонидного серебра на поверхности кристалла образование вторичной частицы за время существования заряженного состояния кластера маловероятно. Однако этот процесс наряду с ассоциацией на частицах, захвативших темновой электрон, необходимо учитывать при рассмотрении вуалирования — спонтанного темнового образования центров проявления.

Изменение потенциала поверхности кристалла по мере восстановления первичных частиц серебра, приводящее к изгибу его зон вниз, подтверждается экспериментально. Наличие полосы фотозлектрически активного поглощения в бромиде серебра в области 550—620 нм (510—550 нм в хлориде серебра) [12] свидетельствует о том, что сначала уровень Ферми на поверхности кристалла расположен в нижней половине запрещенной зоны, т. е. зоны изогнуты вверх. По мере роста первичных частиц уровень Ферми поднимается и полоса фотозлектрически активной поглощения расширяется до 1200 нм [14]. Изгиб зон вверх при этом уменьшается, а затем меняется на обратный, что приводит к инверсии условий захвата свободных носителей заряда на поверхностные уровни: сначала первичные центры акцептируют преимущественно дырки, а затем электроны. Изменение знака фото-ЭДС [31] при освещении кристалла бромида серебра свидетельствует, по нашему мнению, именно об этом процессе.

С этим же согласуется обращение знака фотовольтаического эффекта [32] — разницы поверхностных потенциалов кристаллов бромида серебра в электролите, если один из них освещается, — явно свидетельствующее о том, что в процессе фотоллиза поверхность кристалла приобрета-



ретае сначала отрицательный заряд, а затем положительный. Введение в электролит избытка брома приводит к исчезновению длинноволновой полосы фотоэлектрически активного поглощения (около 600 нм) вследствие окисления первичных частиц, а знак установившегося фотovoltaического эффекта при этом изменяется [15], поскольку на поверхности кристалла выходят только фотодырки. Отметим также, что изменение поверхностного потенциала бромида серебра при фотолизе непосредственно наблюдалось Матееком методом динамического конденсатора [33].

### 5. МЕХАНИЗМ РОСТА СЕРЕБРЯНОЙ ЧАСТИЦЫ

Начальный потенциал поверхности кристалла, как мы отметили выше, препятствует выходу на нее электронов из объема. Это обстоятельство несущественно в процессе химического созревания, когда электроны инжектируются в кристалл из раствора. Скорость инжекции электронов на поверхность кристалла при этом значительно больше, чем сток их в объем через локальные примесные уровни в запрещенной зоне либо путем захвата дырок, но восстановление ионов серебра уменьшает отрицательный заряд поверхности кристалла, способствуя дальнейшей инжекции электронов из раствора. Однако непосредственный захват электрона нейтральным атомом серебра либо малоатомным кластером при химическом созревании затруднен, а при фотолизе, очевидно, вообще невозможен вследствие малой величины энергии их электронного сродства (см. рис. 1), т. е. соответствующий свободный электронный уровень расположен слишком высоко над дном зоны проводимости. Поэтому такие частички, как справедливо указывает Митчелл [4], при фотолизе могут расти лишь путем начального присоединения иона серебра с последующим захватом электрона (либо, конечно, путем агрегации атомов серебра [27]). При химическом же созревании процесс восстановления происходит, очевидно, аналогично, но не за счет неравновесных фотоэлектронов, а путем захвата избыточных электронов, инжектированных из раствора на поверхностные акцепторные уровни кристалла, т. е. в отсутствие фотодырок, что повышает эффективность восстановления серебра.

Таким образом, присоединение кластером иона серебра, предложенное Митчеллом как альтернатива схеме Герни—Мотта, наряду с агрегацией атомов является возможным механизмом роста самых малых частиц, конкурируя с их окислением дырками на ранних стадиях химического созревания либо фотолиза примитивной эмульсии, пока потенциал поверхности отрицателен. Образование при этом положительно заряженных частиц приводит к образованию свободных уровней в запрещенной зоне, уменьшает приповерхностный барьер для электронов и способствует стабилизации агрегатов атомов серебра путем повышения уровня Ферми на поверхности кристалла.

Если потенциал поверхности кристалла относительно его объема мал, то селективная роль приповерхностного барьера для электронов и дырок практически несущественна. Очевидно, именно такая ситуация имеет место при оптимальной степени химического созревания эмульсии. Действительно, в условиях практически равных зон достаточно небольшого локального положительного заряда на поверхности для создания в этом месте преимущественного стока фотоэлектронов из объема кристалла, который стабилизируется ростом серебряных частиц и соответствующим увеличением положительного потенциала поверхности. Следовательно, представление Митчелла [4] о концентрировании серебра на положительно заряженных частицах в сущности справедливо.

Таким образом, учет изменения приповерхностного барьера в кристалле приводит к выводу о том, что схемы фотолиза по Герни—Мотту и по Митчеллу вовсе не исключают друг друга: для малых частиц первичен захват иона серебра, а для крупных, свыше сотни атомов,— захват электрона.

Впрочем, авторы этих концепций и предполагали именно такие области размеров серебряных частиц [4, 9]. Следует, однако, отметить, что собственно механизм фотолиза определяет фоточувствительность только у примитивных и слабосенсибилизированных эмульсий, а высокая чувствительность фотоэмульсий определяется уже не фотолизом (который, конечно, происходит), а эффективностью ассоциации первичных серебряных кластеров и условиями устойчивости возникших агрегатов.

### 6. УСТОЙЧИВОСТЬ ЦСИ И ЭФФЕКТЫ ДВОЙНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ

В соответствии с правилом фаз в системе, содержащей частицы двух сортов (электроны и ионы серебра), возможны четыре равновесные фазы. Это значит, что наряду с электронами и подвижными ионами серебра в кристалле одновременно могут существовать еще две равновесные фазы свободного серебра — первичные и вторичные частицы. Разделение частиц серебра на различные фазы обусловлено их различными физико-химическими свойствами, а их равновесность требует равенства химических потенциалов компонентов — электронов и ионов. Поэтому после возникновения вторичной частицы, для которой энергетически выгоден рост, концентрация серебра в первичной фазе быстро падает, пока скорость коалесценции первичных кластеров не станет равной скорости распада вторичных частиц. В установившемся квазиравновесии сохраняется тенденция к росту вторичных частиц и при большом их количестве происходит перераспределение серебра путем распада более мелких и роста наиболее крупных вторичных частиц. Этот процесс, лимитированный обменом электронами, может быть активизирован ионизацией частиц длинноволновым излучением, но полученный фотографический эффект зависит от соотношения размеров и концентраций частиц в первичной и вторичной фазах.

При большом количестве вторичных зародышей квазиравновесию соответствуют малый их размер и большая концентрация первичных центров, т. е. МК сохраняет светочувствительность. Поэтому при вторичной засветке захват фотоэлектронов с последующей агрегацией как первичных, так и вторичных частиц превалирует над ионизационной деструкцией ЦСИ — происходит усиление скрытого изображения, т. е. эффект Беккереля (рис. 4, а). Если же количество вторичных частиц относительно мало, то квазиравновесие соответствует большему их размеру и сильному истощению подсистемы первичных центров, т. е. десенсибилизации кристалла. Ионизация ЦСИ вторичной засветкой при этом происходит разрушение скрытого изображения — эффект Гершеля (рис. 4, б).

Десенсибилизация МК после первичной засветки в сочетании с перераспределением вторичных частиц приводит к различной устойчивости ЦСИ в зависимости от их количества. При большом числе ЦСИ на один МК вторичная засветка способствует перераспределению серебра между ними и росту одного из ЦСИ. Микросталл при этом сохраняет способность к проявлению, т. е. наблюдается эффект Клайдена (рис. 4, в). Если же число ЦСИ мало, то их ионизационное разрушение превалирует над фотовозбуждением обедненной подсистемы первичных центров и происходит разрушение ЦСИ активным светом — эффект Вийяра (рис. 4, г). Подобная трактовка эффектов двойной экспозиции подтверждается тем, что введение акцептора галогена, т. е. изгиб электронных зон у поверхности кристалла вверх, уменьшает эффект Вийяра вследствие увеличения равновесной концентрации первичных частиц, но усиливает эффект Клайдена (см. [1, с. 185]), поскольку при этом уменьшается квазиравновесный размер ЦСИ. Одновременное уменьшение о сольризации эмульсии в такой модели подтверждает представление о переэкспонировании как о чрезмерном увеличении размера ЦСИ при переэкспонировании



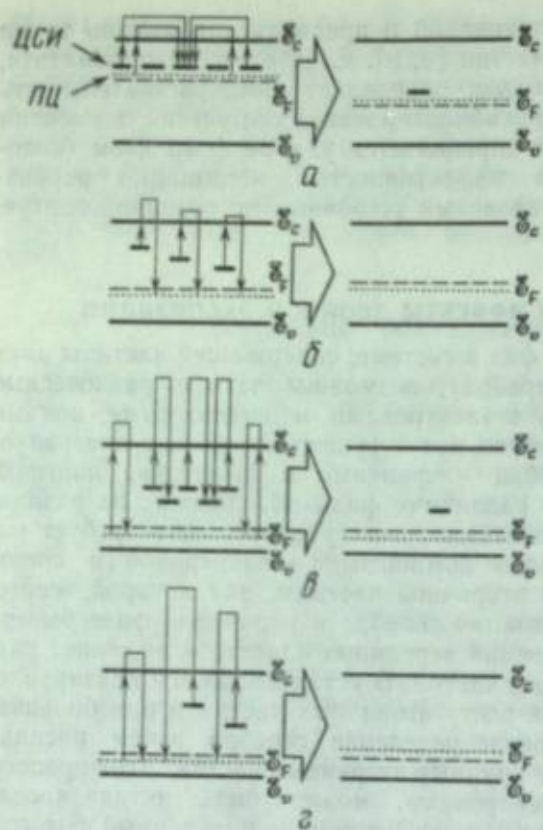


Рис. 4. Схемы перераспределения серебра между первичными (ПЦ) и вторичными (ЦСИ) частицами серебра на поверхности МК при дополнительной неактивной засветке

а — эффект Беккераля; б — эффект Гершели; в — эффект Клайдена; г — эффект Вайра

нии — резкое падение уровня Ферми на поверхности микрокристалла после образования зародышей вторичных частиц ограничивает их рост при дальнейшем экспонировании.

Конечно, присутствие дополнительных (несеребряных) акцепторов электронов смещает квазиравновесие в сторону меньшей устойчивости ЦСИ к ионизационному разрушению. Если же таких акцепторов мало, а первичные центры специально окислены (ЦСИ при этом могут еще сохраниться просто вследствие своего

большого размера), то при вторичной длинноволновой засветке фотоэлектроны снова захватываются суб-ЦСИ, способствуя перераспределению серебра между ними и росту отдельных ЦСИ, т. е. наблюдается эффект Дебо.

### 7. ДЕЙСТВИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПЕРЕХОД ОТ ПЕРВИЧНЫХ ЦЕНТРОВ К ЦЕНТРАМ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

При наложении внешнего однородного электрического поля с напряженностью  $E$  система ПЦ с поляризуемостью  $\alpha$  и концентрацией  $n$ , на поверхности МК бромида серебра радиусом  $a$  приобретает дополнительную энергию [26]

$$\Delta H \approx 5,3 \alpha \epsilon_0 a^2 n_e E^2 \quad (21)$$

Перераспределение ПЦ приводит к увеличению концентрации частиц на «полюсах» МК до величины [26]

$$n_0 = n_e e^{\beta} \sqrt{\beta} / \text{Erfi}(\sqrt{\beta}), \quad (22)$$

где

$$\beta = \frac{9\alpha}{2a} \frac{k^2 - 1}{(k + 2)^2} E^2; \quad \text{Erfi}(x) = \int_0^x e^{t^2} dt.$$

Таким образом, происходит локальная пересенсибилизация МК в его «полярных» областях, т. е. для образования здесь ЦСИ требуется меньшее число квантов света, чем в отсутствие поля. Считая в линейном приближении пороговую плотность числа квантов пропорциональной величине энергетического барьера зародышеобразования в данном кристалле  $\Delta G$ , получаем относительное увеличение светочувствительности в электрическом поле

$$S^E/S^0 = (1 - \Delta H/\Delta G)^{-1}. \quad (23)$$

Эта формула справедлива в области нормальных освещенностей, когда система первичных частиц успеет релаксировать за время жизни электрона на ловушке, т. е. энергия его электростатического взаимодействия с серебряными кластерами эффективно используется. При высоких уровнях освещения, когда скорость фотолиза значительно превышает скорость диполофоретической агрегации, важно достижение критической концентрации серебра  $n_c$  за счет исходных ПЦ концентрации  $n$ , и при импульсном освещении  $S^0$  и наложении электрического поля  $S^E$

$$\frac{S^E}{S^0} = \left[ 1 - \frac{n_e}{n_c - n_e} \left[ \frac{e^{\beta} \sqrt{\beta}}{\text{Erfi}(\sqrt{\beta})} - 1 \right] \right]^{-1} \xi, \quad (24)$$

где  $\xi = 1$ , если импульс поля опережает максимум засветки, и  $\xi = e^{\beta} \sqrt{\beta} / \text{Erfi}(\sqrt{\beta})$ ,

(25)

если засветка осуществляется одновременно либо с опережением наложения поля. Поскольку, как видно из (25),  $\xi \geq 1$ , то очевидно преимущества небольшого запаздывания максимума поля относительно импульсного созревания эмульсии, так и фотолиза. Естественно, задержка импульса поля не должна превышать время формирования ЦСИ.

Кроме перераспределения нейтральных кластеров серебра, внешнее поле воздействует и на носители заряда, принимающие участие в фотографическом процессе. Поскольку при наложении электрического поля в кристалле возникает разность потенциалов  $eU$  между противоположными гранями, то электрохимический потенциал электронов и ионов серебра на этих гранях относительно центра кристалла изменяется на величину  $\pm 0,5eU$ . Перераспределение ионов с образованием экранирующих пространственных зарядов уменьшает этот потенциал, если дебаевская глубина экранирования поля в кристалле  $L_D^c < a$ , до  $\varphi_i^E = EL_D^c k_i^{-1} < 0,5U = Eak_i^{-1}$ .

В области положительного пространственного заряда, где электрохимический потенциал ионов серебра увеличен, тем самым создаются условия для спонтанного зародышеобразования. С другой стороны, изменение потенциала поверхности кристалла смещает равновесие серебряных частиц в сторону их преимущественного распада на катодной стороне микрокристалла и преимущественного увеличения со стороны анода. При  $E \approx 10^8$  В/см и  $L_D^c = 0,4 \cdot 10^{-4}$  см в бромиде серебра ( $k_i = 4,3$ ) изменение потенциала  $\varphi_i^E \approx 0,93$  В, что может быть вполне достаточно для преодоления барьера зародышеобразования в сенсibilизированной фотоэмульсии. При темновом наложении поля это обстоятельство существенно, если осуществляется эффективная туннельная ионизация первичных центров на катодной стороне, для чего необходимы поля напряженностью свыше  $10^8$  В/см. Однако в сочетании с засветкой при наложении поля происходит перераспределение ПЦ на катодной стороне МК, но и путем фотоионизации кластеров на катодной стороне МК, дрейфа электронов через кристалл и восстановления серебра на анодной стороне. При наличии здесь глубокой электронной ловушки (центра чувствительности) происходит увеличение светочувствительности, в противном же случае, поскольку остальная часть поверхности МК обедняется свободным серебром, т. е. десенсибилизирована, светочувствительность падает.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из самых общих соображений об устойчивости кластеров серебра на поверхности кристалла галогенида серебра и взаимодействия этих кластеров как с кристаллом, так и между собой через электронную и катионную подсистемы, удается непротиворечиво описать процессы



химического созревания фотографической эмульсии и образования в ней центров скрытого изображения как единый процесс роста серебряных частиц (или, по Чибисову, единый восстановительный процесс). Существенной и новой чертой развитого здесь подхода является схема немонотонного изменения глубины залегания электронного уровня кластера на поверхности кристалла при росте серебряной частицы, которая хорошо согласуется с многочисленными известными экспериментальными результатами. Характерная особенность этой схемы — наличие максимума положения электронного уровня кластера при некотором его критическом размере, соответствующем переходу от первичных частиц к зародышам центров проявления (вторичным частицам по Чибисову). Этот максимум играет роль энергетического барьера росту первичных частиц, ограничивая их устойчивость по отношению к обмену электронами с кристаллом.

Наличие энергетического барьера для перехода от первичной, малоатомной фазы кластеров серебра к крупным вторичным частицам, способным инициировать проявление МК, позволяет осуществить предварительное увеличение свободной энергии системы за счет накопления первичной фазы свободного серебра в процессе химического созревания эмульсии либо при фотоллизе примитивной эмульсии. Поэтому в сенсibilизированном МК фотостимулированное преодоление барьера зародышеобразования приводит к выделению энергии, значительно большей, чем энергия поглощенных квантов света. Однако чисто сигнальное действие света (свет как «спусковой крючок» пружины, «сжатой» при химическом созревании эмульсии) возможно лишь при критической сенсibilизации МК, когда для образования ЦСИ достаточно одного поглощенного кванта. Очевидно, что такая фотоэмульсия нереальна — первый же захваченный на поверхности МК темновой электрон создаст центр проявления, т. е. произойдет быстрое вуалирование. Поэтому энергия поглощенного света сначала расходуется на создание критической сенсibilизации (общей по кристаллу либо локальной), а затем уже может быть осуществлен сигнальный принцип.

Ограничение степени химической сенсibilизации эмульсии, связанное с ростом вуали, препятствует достижению максимальной возможной светочувствительности. Это ограничение можно обойти путем накачки энергии в систему от внешнего источника непосредственно в процессе экспозиции, например наложением внешнего электрического поля.

Установление электронного равновесия серебряных частиц с кристаллом галогенида серебра связано с изменением положения уровня Ферми на поверхности кристалла. Однако на этой поверхности имеются и другие, несеребряные по своей природе электронные уровни, что определяет положение уровня Ферми (и потенциал поверхности) в отсутствие серебра, а также динамику его изменения в процессе восстановления серебряных частиц. Учет этого обстоятельства, по нашему мнению, должен быть весьма полезен при синтезе новых фотоэмульсий.

Рассмотрение фотографического процесса как перехода от первичных частиц к вторичным в условиях обмена электронами между частицами и кристаллом, а также непосредственно между кластерами серебра позволяет уловить основные тенденции поведения такой сложной системы, как эмульсионный МК. При этом удается единообразно описать последовательный фотоллиз, фотостимулированное зародышеобразование и спонтанную коалесценцию серебряных атомов, хотя многие авторы часто излагают представления об этих процессах как отдельные противоречивые концепции (см., например, [1]).

Данная работа отнюдь не претендует на всесторонний анализ вопроса о фотографической чувствительности галогенидов серебра. Напротив, в ней, очевидно, поставлено больше вопросов, чем дано ответов. Однако мы считаем, что последовательное применение здесь представлений физики твердого тела и термодинамики позволяет без излишних предпо-

ложений объяснить многочисленные факты, накопленные в фотографической науке.

Авторы благодарят К. В. Чибисова, М. В. Алфимова, Е. А. Галашина, П. В. Мейкляра, Ю. А. Бреслава, А. Н. Латышева, В. М. Белоуса и В. И. Толстоброва за плодотворное обсуждение идей, высказанных в этой работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса/Пер. с англ. под ред. А. Л. Каргужанского. Л.: Химия, 1980. 672 с. (см. с. 112—130 и 183).
2. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с. С. 117—270.
3. Чибисов К. В.//J. Signal. AM. 1975. Bd. 3, S. 191—207.
4. Mitchell J. W.//Photogr. Sci. and Eng. 1981. Vol. 25. P. 170—188.
5. Malinowski J.//J. Signal. AM. 1975. Bd. 3, S. 345—359.
6. Baetzold R. C.//Photogr. Sci. and Eng. 1975. Vol. 19. P. 11—16.
7. Trautweiler F.//Ibid. 1968. Vol. 12, N 2. P. 138—141.
8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 460 с. (см. с. 336—380).
9. Gurney R. W., Mott N. F.//Proc. Roy. Soc. London A. 1938. Vol. 164, N 2. P. 151—167.
10. Катрич Г. А., Самойлов В. С.//Диспергированные металлические пленки. Киев: Ин-т физики АН УССР, 1972. С. 319—324.
11. Шеберстов В. И., Хейнман А. С., Бородкина М. С.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1962. Т. 7, С. 182—186.
12. Пуцейко Е. К., Мейкляр П. В.//ЖЭТФ. 1951. Т. 21. С. 341—343.
13. Kellogg L. M., Liebert N. B., James T. H.//Photogr. Sci. and Eng. 1972. Vol. 16. P. 115—119.
14. Баранов Э. В., Акимов И. А.//Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. С. 184—187.
15. Зайдман Н. М.//Там же. 1953. Т. 88. С. 693—696.
16. Sadykova A. A., Meiklyar P. V.//Photogr. Sci. and Eng. 1973. Vol. 17. P. 315—318.
17. Fatuzzo E., Oggioni P.//Ibid. P. 319—325.
18. Белоус В. М., Барда Н. Г., Долбинова Э. А. и др.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1978. Т. 23. С. 460—472.
19. Белоус В. М., Орловская Н. А., Толстобров В. И., Чибисов К. В.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 1339—1342.
20. Berry C. R.//J. Photogr. Sci. 1970. Vol. 18. P. 169—175.
21. Daniel A., Berg W. F.//Ibid. 1975. Vol. 23. P. 131—132.
22. Defay R., Prigogine I. Tension superficielle at ads. P.: Dunod. 1951.
23. Чибисов К. В., Михайлова А. А.//Тр. НИКФИ. 1948. № 8. С. 75—94.
24. Галашин Е. А., Чибисов К. В.//Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 627—630.
25. Галашин Е. А., Фок М. В.//Там же. 1971. Т. 199. С. 128—131.
26. Кравцов А. Е., Пупа В. И., Резников М. А., Фок М. В.//Тр. ФИАН. 1981. Т. 129. С. 13—65.
27. Malinowski J.//Photogr. Sci. and Eng. 1970. Vol. 14. P. 112—121.
28. Moisar E., Granzer F., Dautrich D., Palm E.//J. Photogr. Sci. 1977. Vol. 25. P. 12—17.
29. Моррисон С. Р. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
30. Evans T., Hedges J. M., Mitchell J. W.//J. Photogr. Sci. 1955. Vol. 3. P. 73—78.
31. Власов В. Г., Мейкляр П. В.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1968. Т. 13. С. 128—129.
32. Vanselow W., Sheppard S. E.//J. Phys. Chem. 1929. Vol. 33. P. 331—353.
33. Matejec R.//Ztschr. Elektrochem. 1957. Bd. 61. S. 281—285.



## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫЕ СИСТЕМЫ С КАТАЛИТИЧЕСКИМ УСИЛЕНИЕМ

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фотографические галогенсеребряные системы с многостадийным усилением приобретают все большее теоретическое и практическое значение [1, 2]. Особое место среди них занимают системы, вторая стадия которых основана на принципе каталитического усиления. Существуют три основных варианта процесса каталитического усиления — усиление металлами (физическое проявление), усиление красителями (каталитическое образование красителей) и везикулярное усиление [1].

Процесс физического проявления известен давно и существует в различных модификациях [3]. Из них для рассмотрения были выбраны процесс серебряного физического проявления (ФП), моделирующий системы с диффузионным переносом, и процесс бессеребряного ФП, находящий применение для обработки малосеребряных фотографических материалов [1].

Процесс каталитического образования красителей (КОК) основан на формировании красителей в присутствии металлического серебра, полученного в результате традиционной химико-фотографической обработки. В зависимости от способа реализации процесс КОК может существовать в вариантах с диффундирующими и закрепленными компонентами [4]. Эти методы позволяют получить в основном индоанилиновые и азометиновые красители. Описан процесс каталитического образования формазановых красителей [5].

Процесс везикулярного усиления, базирующийся на гетерогенно-каталитическом разложении перекиси водорода и образовании газообразных продуктов на поверхности металлического серебра, был предложен и исследован сотрудниками фирмы «Агфа-Геверт» [6—8]. На основании имеющихся в литературе данных [1, 2, 6—9] можно рассмотреть эффективность этих трех методов усиления. Некоторые параметры, характеризующие эффективность указанных систем, представлены в табл. 1.

Все рассмотренные методы позволяют обеспечить высокий уровень предельно достижимых значений коэффициента усиления и снижения содержания серебра  $c_{Ag}$  в соответствующих фотографических материалах. Это определяет перспективность указанных методов. Имеются дан-

Таблица 1

Некоторые характеристики фотографических систем с каталитическим усилением

Тип системы	Способ реализации каталитического усиления	Предельная величина коэффициента усиления	Предельно допустимое снижение $c_{Ag}$
Металл—металл	Физическое проявление	$10^2$	$10^2$
Металл—краситель	Каталитическое образование красителей	$10^2$	$10^2$
Везикулярно-металлическая	Разложение перекиси водорода на серебряном изображении	20	25

ные, свидетельствующие о возможности практической реализации малосеребряных фотографических материалов и процессов их обработки, основанных на принципе каталитического усиления [1, 10—12]. Дальнейшие достижения в этой области будут в значительной степени определяться уровнем теоретических представлений о процессах катализа на серебряных зернах.

Цель данной работы состояла в рассмотрении состояния теоретических исследований различных процессов каталитического усиления.

### 2. ПРОЦЕСС ФИЗИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Для теоретического рассмотрения процессов ФП в литературе в настоящее время можно встретить две основные концепции, несколько условно называемые «электродной» и «хемосорбционной» [3]. Электродный механизм предполагает протекание процессов окисления проявляющего вещества и восстановления ионов металла на различных участках катализатора, причем катализатор рассматривается как электрод, по которому происходит электронный перенос. Хемосорбционный механизм учитывает как локальные, так и коллективные электронные взаимодействия на стадиях хемосорбции и гетерогенно-каталитической окислительно-восстановительной реакции [3].

Для второго механизма существенно то обстоятельство, что в реальных процессах катализаторы ФП содержат непереходные и переходные  $d$ -элементы, например серебро, золото, палладий, медь. Известно, что  $d$ -орбитали поверхностных атомов этих катализаторов участвуют в образовании хемосорбционных связей [13]. Хемосорбция реагирующих веществ определяется электронной структурой атомов или ионов на поверхности катализатора, взаимодействующих с этими веществами [14]. В данном случае реагирующими веществами являются прежде всего проявляющие вещества и ионы (или комплексы) металла. При хемосорбции происходит поляризация и деформация структуры адсорбированных молекул [15], а в некоторых случаях их глубокая перестройка [16]. Во взаимодействии с реагирующими веществами обычно принимает участие какой-либо атом или кластер из нескольких атомов на поверхности катализатора («локальное» взаимодействие), но во многих случаях в процессах хемосорбции участвуют «коллективизированные» электроны, например электроны проводимости металла [14, 17]. Электронный перенос осуществляется или в адсорбированном на поверхности катализатора ассоциате, представляющем собой смесь реагирующих веществ [14], или через активный центр катализатора.

Представляет интерес рассмотреть имеющиеся литературные данные с точки зрения указанных концепций процесса ФП. При этом необходимо принимать во внимание, что любой гетерогенно-каталитический процесс включает ряд основных стадий — диффузию реагирующих веществ к поверхности катализатора, их адсорбцию на катализаторе, каталитическую реакцию, десорбцию продуктов реакции с поверхности катализатора.

#### 2.1. Диффузия реагирующих веществ

Диффузия реагирующих веществ может иметь большое значение в гетерогенно-каталитических реакциях [18], в том числе в различных фотографических процессах [19]. Для оценки роли диффузионных явлений в рассматриваемых системах представлялось целесообразным рассмотреть не только данные о скоростях проникновения реагентов, но и характер кинетических и температурных зависимостей.

Результаты исследования диффузии различных компонентов обрабатываемых растворов в желатиновые слои описаны в работах [20—27], в которых определены величины кажущихся коэффициентов диффузии для различных проявляющих веществ, антиувалирующих веществ, щелочей. Так, индикаторным методом с использованием галогенсеребряно-



го слоя в качестве детектора изучалась скорость проникновения различных проявляющих веществ [21]. Наиболее высокой скоростью диффузии характеризуются производные *п*-фенилендиамина, далее следуют *п*-аминофенолы и еще медленнее диффундируют производные гидрохинона. Величина pH мало влияет на скорость диффузии производных *п*-фенилендиамина и довольно сильно на проникновение производных гидрохинона. Величины коэффициентов диффузии проявляющих веществ составляют  $(0,5 \div 15) \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для сухого слоя,  $(3 \div 15) \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с — для набухшего. Величины коэффициентов диффузии карбонатов, тиосульфата, сульфата натрия, бромистого калия и некоторых других солей составляют  $(1 \div 2) \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с [25]. Продолжительность проникновения тиосульфата натрия, едкого натра, метола, гидрохинона в модельные желатиновые слои изменялась в диапазоне 0,1—2,0 с [28].

Результаты исследований различных вариантов процесса ФП показывают, что во многих случаях индукционный период этого процесса на порядок и более превышает продолжительность проникновения реагентов в фотографический слой [12, 14]. По-видимому, в этих условиях диффузия не является лимитирующей стадией процесса ФП. С этим согласуются результаты изучения температурных зависимостей процесса ФП. Так, в процессе серебряного ФП величина температурного коэффициента составила 2,1 в случае гидрохинонового проявителя и 1,9—2,6 в случае *п*-фенилендиаминового проявителя [3]. В процессе бессеребряного ФП величина температурного коэффициента изменяется в диапазоне 1,5—2,3 [3].

В сложном одноступенчатом процессе суммарная скорость формирования позитивных изображений определяется в основном диффузионными явлениями [28—30]. Но модельный процесс серебряного ФП, происходящий в материале-приемнике, характеризуется величинами температурного коэффициента и кажущейся энергии активации, равными соответственно 2,3 и 14,6 ккал/моль [31]. В целом можно сделать вывод, что скорость рассматриваемых процессов ФП не определяется диффузионными явлениями.

## 2.2. Адсорбционные явления в процессе ФП

Таким образом, скорость процесса ФП определяется в первую очередь химическим взаимодействием. Такое взаимодействие может лежать в основе адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора ФП. В гетерогенно-каталитических процессах адсорбция играет большую роль [14]. В настоящее время имеются результаты, которые в целом свидетельствуют о важном значении адсорбции в процессе ФП.

Шуман и Джеймс [32, 33] установили, что для исследованных сочетаний катализатор — проявляющее вещество происходила адсорбция. Увеличение адсорбции гидрохинона в присутствии катионных соединений сопровождалось симбатным повышением скорости проявления. Полученные результаты позволили сделать вывод о наличии в изучаемой системе промотированной адсорбции, включающей образование адсорбционного комплекса между гидрохиноном и катионным соединением [33]. Отмечалось также увеличение адсорбции гидрохинона в присутствии четвертичных аммонийных солей и одновременное возрастание скорости проявления [34].

В отличие от химического проявления в случае ФП возникает необходимость в адсорбции не только проявляющих веществ, но и ионов металла или комплексных соединений, содержащих эти ионы. Ряд исследований [35, 36] свидетельствует об адсорбции ионов серебра на поверхности металлического серебра. Так, показана адсорбция тиосульфатно-серебряных комплексов на сульфиде и галогениде серебра [37, 38]. Для понимания процесса ФП необходимо также рассматривать адсорбцию на катализаторе всех соединений, принимающих участие в процессе. Используемые в одноступенчатом процессе в качестве тонирующих веществ

гетероциклические соединения адсорбируются на катализаторе физического проявления.

Среди веществ, определяющих характер процесса ФП, в первую очередь следует упомянуть восстановители. В одноступенчатом процессе в качестве восстановителей рекомендуется использовать суперрадикативные проявляющие смеси, состоящие из производных пиразолидона-3 и гидрохинона [29, 40]. Была исследована [41] спектрофотометрическим методом адсорбция гидрохинона (ГХ), 1-фенил-4-метилпиразолидона-3 (МФ) и иодметилат-1-фенилпиразолидона-3 (ИМП), а также смесей МФ и ИМП с ГХ на катализаторах физического проявления. В качестве модельных катализаторов ФП были выбраны металлическое серебро и сульфид кадмия. Одновременно производилось определение адсорбции на бромистом серебре с целью моделирования процессов, происходящих в эмульсионных слоях. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что производные пиразолидона-3 адсорбируются значительно лучше, чем ГХ. Однако в присутствии МФ и ИМП адсорбция ГХ значительно возрастает, причем МФ более эффективно способствует адсорбции ГХ на AgBr и Ag, а ИМП — на CdS. Возрастание адсорбции ГХ в присутствии производных пиразолидона-3 объясняется [41] повышением поверхностного заряда адсорбента в присутствии МФ и ИМП и образованием между этими соединениями и ГХ комплексов с переносом заряда. С помощью электрофореза было показано увеличение электрокинетического потенциала твердой фазы при введении в систему МФ и ИМП [41]. Шеберстовым и сотр. [42] исследована адсорбционная способность 1-фенилпиразолидона-3 электрохимическим методом. Анализ результатов работ [31, 41] показывает симбатность адсорбционных явлений и суперрадикативного действия проявляющих смесей.

Были получены данные [9], свидетельствующие о роли адсорбции некоторых анионов в процессе ФП. В частности, изучено влияние природы галогена, неизменно присутствующего в фотографической эмульсии, ионов тиосульфата и роданида, воздействующих на проявленное серебро в процессе фиксирования, и ионов феррицианида, образующихся при «активации» серебряного изображения в растворе феррицианида калия, на процесс никель-гидразинборанового ФП. Указанные соединения были исследованы по модельной схеме обработки с никелевым ФП и электрохимическим методом. В первом исследовании экспонированные образцы фотографической бумаги после традиционной обработки подвергались операциям окисления феррицианидом калия, восстановления гидразинбораном, обработки в растворе исследуемого аниона и никель-гидразинборанового усиления. Было определено, как изменялась оптическая плотность усиленного изображения при воздействии исследуемых добавок и начиная с какой концентрации этих добавок становится заметным изменение оптической плотности. Например, установлено, что усиление прекращалось полностью при концентрациях иодистого калия  $10^{-2}$  моль/л, тиосульфата натрия  $10^{-2}$  моль/л, тиоцианата калия  $10^{-1}$  моль/л. Ниже представлен полученный ряд анионов, в котором слева направо уменьшается ингибирующее действие на процесс усиления (падает степень уменьшения оптической плотности при равных концентрациях анионов и повышается их предельная концентрация, необходимая для определенного изменения оптической плотности):

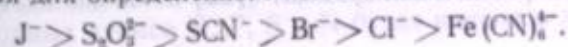


Таблица 2  
Адсорбция проявляющих веществ и их смесей (в моль/м<sup>2</sup>)

Исследуемое соединение	Катализатор ФП		
	AgBr	Ag	CdS
МФ	24,8	16,4	22,5
ИМП	25,6	16,8	46,0
ГХ	2,1	2,4	2,8
ГХ + МФ	19,1	24,5	35,0
ГХ + ИМП	13,3	15,0	44,5



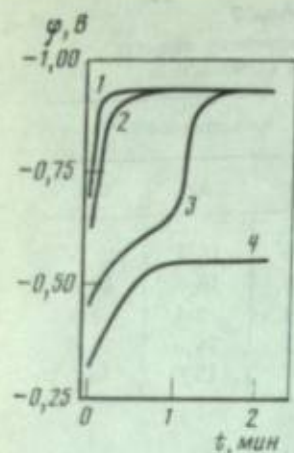
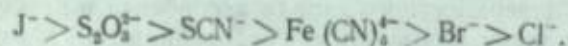


Рис. 1. Зависимость потенциала серебряного электрода от продолжительности выдерживания в никель-гидразинборановом усилителе для необработанного электрода (1), а также при предварительной обработке электрода растворами бромида калия (2), ферроцианида калия (3) и роданида калия (4)

В модельном электрохимическом исследовании [9] серебряный электрод выдерживался в растворах  $KJ$ ,  $KBr$ ,  $KCl$ ,  $KCNS$ ,  $Na_2S_2O_8$ ,  $K_4Fe(CN)_6$  эквимолярной концентрации при постоянных условиях, ополаскивался дистиллированной водой и погружался в никель-гидразинборановый усиливающий раствор. Контролировалось изменение потенциала серебряного электрода во времени. Типичные зависимости для контрольного опыта, в котором серебряный электрод не подвергался дополнительной обработке анионами, и для случаев обработки растворами солей калия показаны на рис. 1. При дополнительной обработке на электроде устанавливался потенциал на 500—600 мВ менее отрицательный, чем в контрольном опыте, затем потенциал сдвигался в катодном направлении и достигал значения, характерного для никель-гидразинборанового усилителя (—720 мВ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода). После этого на электроде начиналось осаждение никеля. Ряд исследованных анионов в порядке уменьшения продолжительности смещения потенциала серебряного электрода в катодном направлении представлен ниже:



Результаты электрохимического исследования хорошо коррелируют с данными по адсорбции анионов на серебре [43, 44]. В целом ряды анионов для процессов восстановления в фотографическом слое и на серебряном электроде подобны. Это позволяет предположить, что чем прочнее адсорбируются анионы на серебре, тем в большей степени они тормозят процесс ФП. В то же время положение иона  $Fe(CN)_6^{4-}$  в рассматриваемых рядах различается. По-видимому, закономерности процессов осаждения в условиях электрохимического исследования и в реальном процессе ФП оказываются несколько иными.

Наиболее сильное отравляющее действие на серебряный катализатор оказывал иодид, наиболее энергично адсорбирующийся на поверхности катализатора. По-видимому, подобное действие могут оказывать на процесс ФП органические антивалярирующие вещества и близкие им по строению стабилизаторы.

Было исследовано [45] влияние на процесс никелевого ФП ряда гетероциклических азотсодержащих соединений, образующих с ионами серебра труднорастворимые соединения. После окисления в растворе феррицианида калия образцы подвергались обработке исследуемыми соединениями. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о снижении каталитической активности серебряных зерен с уменьшением величины произведения растворимости исследованных гетероциклических соединений с серебром. По-видимому, как и в случае неорганических соединений, это объясняется адсорбцией указанных веществ на поверхности серебра [45]. Можно предположить, что адсорбция осуществляется в результате как координационного взаимодействия азотсодержащего гетероцикла [49], так и реакций меркаптогруппы с серебром. С этим предположением согласуется поведение производных 5-меркапто-1,2,4-триазола, которые в аналогичных условиях резко ингибировали процесс никель-гидразинборанового ФП [45].

Таблица 3  
Влияние на процесс никелевого усиления гетероциклических соединений, имеющих различное произведение растворимости с ионами серебра

Исследуемый образец катализатора	Сенситометрические показатели			Продукты растворимости	Литература
	$D_{max}$	$D_0$	$Z_g$		
После традиционной обработки	0,3	0,00	0,2	—	—
Контрольный (с усилением без стабилизатора)	1,8	0,02	2,5	—	—
После обработки					
5-метил-7-окси-1,2,4-триазонидолизинном	1,8	0,02	2,5	$1,7 \cdot 10^{-12}$	[46]
бензосульфидиновокислым натрием	1,8	0,02	2,5	$2,5 \cdot 10^{-12}$	[45]
1-фенил-5-меркаптотетразолом	0,5	0,00	0,4	$1,1 \cdot 10^{-14}$	[47]
2-меркаптобензоксазолом	0,3	0,00	0,2	$2,5 \cdot 10^{-14}$	[48]

Таблица 4  
Фотографические показатели материала-приемника в присутствии амил(алкил)фосфитов

Адсорбат	Свежеприготовленный			После термостабилизации			Степень бронирования
	$D_{max}$	$D_{min}$	$Z_g$	$D_{max}$	$D_{min}$	$Z_g$	
Контрольный образец (без добавки)	1,10	0,02	0,90	0,80	0,00	0,75	Сильное
Триаллилфосфит	1,55	0,05	1,35	1,45	0,00	1,20	Отсутствует
Трипропилфосфит	0,90	0,01	0,90	0,60	0,05	0,75	Слабое
Диэтилаллилфосфит	1,40	0,00	1,65	0,90	0,00	1,05	Отсутствует
Этилдиаллилфосфит	1,50	0,00	1,50	1,00	0,00	1,35	»
Диаллилфосфит	1,45	0,00	1,50	1,00	0,00	1,50	»

В серии наших работ [50—52] было показано, что адсорбция некоторых фосфорорганических соединений на поверхности катализаторов ФП является причиной стабилизирующего и антибронзирующего действия этих соединений. Например, аллил(алкил)фосфиты в составе латексного приемного слоя позволяют получить в фотографическом одноступенчатом процессе значительно более высокий уровень сохраняемости, максимальной оптической плотности, устранить явление бронирования (табл. 4). Методом ИК-спектроскопии было показано комплексобразование аллиловых эфиров кислот фосфора с  $Ag^+$ , причем в этом взаимодействии активное участие принимали двойные связи данных веществ. Изучено [51] взаимодействие соответствующих комплексов, которые изменялись в диапазоне 3,0—12,0. Было подтверждено участие в комплексобразовании л-аллильной системы. Получены [52] изотермы адсорбции аллил(алкил)фосфитов на сульфиде кадмия, который является катализатором ФП в одноступенчатом процессе. В целом полученные результаты подтверждают представления о модифицирующем действии аллил(алкил)фосфитов на катализатор ФП.

Поскольку в основе хемосорбции фосфорорганических соединений на катализаторе лежит их комплексобразование с металлом катализатора, предполагается [53], что наличие в составе исследуемых лигандов л-донорных атомов O, P, S и N будет изменять характер их взаимодействия



Таблица 5  
Связь энергии активации электропроводности и каталитической активности частиц серебра

Адсорбат	$\varphi$ , эВ		$V$ , г/м <sup>2</sup> ·с
	до адсорбции	после адсорбции	
Контрольный образец (без адсорбата)	0,23	—	2,3
$\text{cis-C}_6\text{H}_{11}\text{P} \begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-н} \end{cases}$	0,23	0,12	1,3
$\text{cis-C}_6\text{H}_{11}\text{P} \begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор} \end{cases}$	0,21	0,18	2,0
$\text{cis-C}_6\text{H}_{11}\text{P} \begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-трет} \end{cases}$	0,20	0,15	1,6

с металлом катализатора. Было показано, что в процессе серебряного ФП в условиях диффузионной обработки *O,O*- и *O,S*-диэфиры, амидо-эфиры, амидотиоэфиры и диамиды циклогексанфосфонистой кислоты производят модифицирующее действие на сульфиды кадмия и никеля, являющиеся катализаторами ФП в одноступенчатом процессе. Изучено [54] влияние некоторых циклогексанфосфонитов на фотографические и физико-химические свойства металлических катализаторов. В частности, определялись скорости процесса формирования почернения  $V$  в присутствии исследуемых соединений и соответствующие величины энергии активации электропроводности  $\varphi$  напыленных в вакууме модельных серебряных катализаторов. Полученные результаты приведены в табл. 5. Видно, что при адсорбции исследуемых соединений на поверхности гранулярной пленки снижается величина  $\varphi$ . Это свидетельствует о таком взаимодействии их с поверхностью металла, при котором на поверхности гранул появляется положительный заряд, что, по-видимому, связано с донорно-акцепторным взаимодействием адсорбата с гранулярной пленкой серебра.

Об образовании прочной связи между поверхностью металлических зерен и исследованных соединений свидетельствует также тот факт, что при их десорбции не воспроизводится величина  $\varphi=0,23$  эВ, соответствующая свободной серебряной пленке. Следовательно, адсорбция соединений трехкоординированного атома фосфора на поверхности серебряных зерен носит необратимый характер. Полученные результаты подтверждают отмеченный выше характер электронных взаимодействий циклогексанфосфонитов и гранулярной серебряной пленки.

Таким образом, можно предположить, что модифицирующее влияние фосфонитов на металлические центры ФП заключается в их хемосорбции на поверхности металла, сопровождающейся донорно-акцепторным взаимодействием лиганда с металлом.

Результаты, представленные в данном разделе, согласуются с хемосорбционным механизмом и показывают, что адсорбция может быть определяющей стадией процесса ФП.

### 2.3. Роль окислительно-восстановительных реакций в процессе ФП

В данном разделе будут рассмотрены результаты работ, посвященных изучению тех или иных аспектов окислительно-восстановительных реакций в процессе ФП. Ряд исследований был выполнен с использова-

нием гальванического элемента, в котором пространственно разделены анодная стадия окисления проявляющихся веществ и катодная стадия восстановления ионов металла [55—59]. Эти эксперименты убедительно показали возможность моделирования процесса проявления. Однако они не могут свидетельствовать в пользу того или иного механизма ФП, так как отсутствуют доказательства идентичности окислительно-восстановительных процессов, протекающих в действующем гальваническом элементе и в условиях реального ФП. Имеются существенные различия ряда параметров реальных катализаторов и электродов.

В фундаментальном исследовании Фаермана и Воейковой [60, 61] было показано каталитическое действие в процессе серебряного ФП большого количества соединений, обладающих электронной проводимостью, в частности металлов и полупроводников. Полученные результаты рассмотрены на основе «электродной» теории. Тем не менее хотелось бы обратить внимание на некоторые результаты этих работ, затрудняющие их однозначную трактовку [3]. Так, каталитическую активность исследованных металлов и полупроводников [60, 61] можно объяснить хемосорбционной активностью *d*-орбиталей поверхностных атомов [13]. Реакция восстановления азотнокислого серебра *n*-фенилендиаминном протекает в присутствии пентаоксида ванадия, известного как эффективный полупроводниковый катализатор [62], приблизительно с той же скоростью, что и некатализируемая реакция. Следует также принимать во внимание, что в гетерогенном катализе отсутствуют простые корреляции каталитических свойств с проводимостью полупроводников. Это справедливо, по-видимому, и для процесса ФП. Так, при проявлении ионов серебра гидрохиноном скорость ФП в присутствии сульфида кадмия выше, а индукционный период меньше, чем в случае сульфида свинца [60], хотя у последнего меньше ширина запрещенной зоны. Таким образом, результаты работ [60, 61] не могут рассматриваться в качестве доказательств «электродного» механизма.

При исследовании серебра, золота и их сульфидов в качестве катализаторов серебряного ФП в сочетании с четырьмя различными проявляющими веществами было установлено, что для каждого катализатора соотношение восстановительной активности изученных проявляющих веществ было различным [32].

Предполагается большая роль адсорбционных явлений в изучаемой системе [32, 33].

Установлено [63], что процесс серебряного ФП интенсивно идет при использовании золота в качестве катализатора и практически не имеет места в случае графита, хотя оба эти материала обладают свойством электронной проводимости. Это объясняется различием в адсорбционных свойствах. По-видимому, в данном случае процесс ФП лимитируется адсорбционными явлениями.

Одним из важных факторов, определяющих характер окислительно-восстановительных реакций, является строение проявляющих веществ. Исследовано [64] влияние строения производных *o*-дигидроксибензола на скорость серебряного физического проявления. Показана корреляция скорости ФП и соответствующих  $\sigma$ -констант Гаммета (рис. 2). Величина реакционной константы составила  $-0,67$ . Была установлена также симбатность в изменении скорости медного ФП в присутствии производных *o*-дигидроксибензола и соответствующих  $\sigma$ -констант Гаммета. Малая абсолютная величина  $\rho$ -константы свидетельствует о том, что лимитирующей стадией исследованного процесса ФП является стадия одно-электронного переноса. С этим выводом согласуются результаты определения потенциалов полуволи окисления производных *o*-дигидроксибензола.

Установлена также [65] корреляция величины сдвига потенциалов полуволи окисления производных *o*-дигидроксибензола (по сравнению с самим *o*-дигидроксибензолом) и соответствующих  $\sigma$ -констант Гаммета.



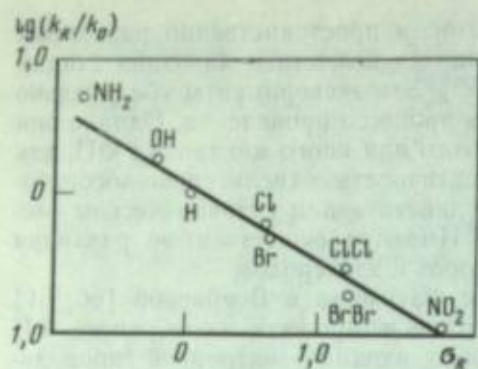


Рис. 2. Корреляция скорости физического проявления производными о-дигидроксibenзола с соответствующими  $\sigma$ -константами Гаммета

Полученные результаты показывают, что в исследованных условиях [64, 65] определяющей стадией процесса ФП является окислительно-восстановительная реакция.

На примере более 20 производных фенилпиразолидона-3 и серии их разомкнутых аналогов показано влияние строения активирующих соединений на процесс ФП [31]. Установлено, что исследованные соединения влияют на процесс ФП в первую очередь на стадии индукционного периода.

Изучено влияние химической природы катализатора на процесс ФП [3, 66, 67]. Модельные образ-

цы катализаторов (всего 21) были получены методом напыления в вакууме на покрытую полимерным слоем основу. Эти образцы были испытаны в серебряном, медном, никелевом и кобальтовом физических проявителях. Наибольшей каталитической активностью обладали *d*-металлы, что соответствует литературным данным в области гетерогенного катализа и может быть объяснено высокой хемосорбционной активностью поверхностных атомов этих катализаторов. Ряды активности катализаторов для исследованных процессов ФП заметно различаются. По-видимому, скорость ФП не определяется стадией переноса электронов через катализатор, а механизм исследованных вариантов процесса ФП может быть различным.

Для уточнения представлений о механизме электронного переноса в процессе ФП целесообразно рассмотреть некоторые результаты исследования различных вариантов этого процесса.

Установлено [68], что катализаторы серебряного ФП в составе приемных слоев и в модельных условиях не вызывали окисления проявляющих веществ в отсутствие ионов серебра. В этой системе наиболее вероятным представляется «слипный» каталитический процесс, когда в адсорбированном на поверхности катализатора ассоциате находятся реагирующие вещества и происходит их взаимодействие между собой и с катализатором в результате противоположных электронных переходов.

В отличие от этого процесса на активированных серебряных частицах может происходить разложение гидразинборана и в отсутствие ионов никеля, что подтверждается образованием в таких условиях газообразных продуктов разложения. В данном случае не исключена возможность «раздельного» окислительно-восстановительного цикла, происходящего поэтапно или даже на различных участках катализатора. С помощью электрохимического метода было установлено, что некоторые анионы ингибируют анодное окисление гидразинборана, но практически не влияют на катодную реакцию восстановления ионов никеля [9]. Подобные закономерности были найдены и в более поздних исследованиях [69].

Существуют различия и в характере гомогенного некаталитического взаимодействия проявляющих веществ и ионов металла в этих системах. Серебряное ФП характеризуется склонностью к самопроизвольному восстановлению в растворах, что приводит к их низкой стабильности. В никель-гидразинборановых растворах в отсутствие катализатора восстановления практически не происходит, а стабильность таких растворов определяется гидролизом гидразинборана [70]. При никель-гидразинборановом ФП непосредственный перенос электрона от проявляющего вещества иону металла представляется маловероятным.

Установлены особенности влияния активационной обработки на исследуемые процессы ФП [71, 72]. Во всех случаях проявленные серебряные зерна катализировали процесс серебряного ФП [72]. Однако в тех же условиях для осуществления никель-гидразинборанового ФП требовалась дополнительная окислительная обработка. Это позволяет предположить, что никель-гидразинборановое ФП в значительно большей степени, чем серебряное, зависит от состояния поверхности катализатора.

Рассмотрено влияние некоторых электронных параметров катализатора на процессы серебряного и никель-гидразинборанового ФП [73, 74]. Были использованы методы определения энергии активации электропроводности  $\varphi$  и относительной электронной плотности напыленных в вакууме серебряных катализаторов. Последняя величина представляла собой отношение плотностей электронов проводимости соответственно до и после термической обработки серебряных частиц ( $N_i/N_0$ ) и определялась на основании анализа соответствующих спектров плазморезонансного поглощения [17, 73]. Было проверено влияние термической обработки на указанные параметры серебряных частиц и на их поведение в процессах серебряного и никелевого ФП. В исследованных условиях при термической обработке серебряных частиц возрастали величины  $\varphi$  и  $N_i/N_0$ , а также оптическая плотность почернения  $D_{\text{кп}}$ , полученная в процессе никель-гидразинборанового ФП. Величина  $D_{\text{кп}}$ , полученная в процессе серебряного ФП, осталась практически неизменной. Эти результаты позволили предположить участие коллективизированных электронов катализатора в процессе никель-гидразинборанового ФП и значительную роль локальных взаимодействий в процессе серебряного ФП.

Таким образом, приведенные данные позволяют сделать вывод относительно существенной, и в ряде случаев определяющей, роли окислительно-восстановительных реакций в процессе ФП, а также дают возможность рассмотреть некоторые аспекты механизма этого процесса.

#### 2.4. Десорбция продуктов реакции

Вопрос о роли десорбции продуктов реакции в процессе ФП, по-видимому, наиболее подробно был рассмотрен в обзоре [3]. Отмечалась возможность воздействия на процесс ФП трех основных продуктов этого процесса — восстановленного металла, окисленной формы проявляющих веществ и лигандов, образующихся при распаде или восстановлении комплекса. Важную роль может играть металлическое изображение, возникающее в процессе ФП, и химическая природа исходного катализатора [3]. В отдельных случаях металлическое изображение характеризуется более высокой каталитической активностью, чем исходный катализатор. Например, при усилении слабых серебряных изображений в никель-гидразинборановых растворах на покрытых никелем частицах процесс ФП идет значительно интенсивнее, чем на исходных серебряных зернах [70].

Как отмечалось [3], десорбция лигандов, например тиосульфата, с поверхности катализатора может играть определенную роль в процессе ФП. С этим согласуются приведенные выше результаты [9, 45] исследования ингибирующего действия различных ионов и гетероциклических соединений на процесс ФП.

Ряд наблюдений косвенно свидетельствовал об ингибирующем действии продуктов окисления некоторых проявляющих веществ на процесс ФП [3]. Так, ингибирующее действие продуктов окисления *n*-фенилендиамина может быть связано с их адсорбцией на поверхности катализатора и снижение каталитической активности золя катализатора при его выстаивании в растворе *n*-фенилендиамина может определяться адсорбционными явлениями [3].



В последнее время появились данные, которые подтверждают роль продуктов окисления проявляющих веществ в процессе ФП. Например, осуществление процесса серебряного ФП после фиксирования возможно лишь после удаления с поверхности катализатора продуктов окисления фенидона [75].

Кобаяши и др. [76] исследовали процесс ФП в проявляющих растворах на основе различных проявляющих веществ, а также тиосульфата или тиоцианата. После фиксирования следовали операции промывки, обработки в растворе сульфита натрия и физического проявления. Было установлено, что при использовании в качестве проявляющего вещества метола или гидрохинона процесс ФП в присутствии тиосульфата протекает значительно слабее, чем в случае присутствия тиоцианата [76], что объяснено ингибированием процесса ФП в результате адсорбции тиосульфата на поверхности катализатора. При использовании проявляющих растворов на основе аскорбиновой кислоты эффективность процесса ФП была значительно выше в присутствии тиосульфата натрия. Сделан вывод [76], что продукты окисления аскорбиновой кислоты интенсивно адсорбируются на серебре и препятствуют осуществлению процесса ФП. Тиосульфат десорбирует эти продукты, что позволяет протекать процессу ФП с большой скоростью. С этими выводами согласуются и другие полученные Кобаяши и соотр. [76] результаты. Так, добавление аскорбиновой кислоты в физический проявитель, содержащий гидрохинон и тиоцианат, сильно замедлило процесс ФП. В то же время добавление аскорбиновой кислоты в проявитель на основе гидрохинона и тиосульфата натрия незначительно повлияло на скорость ФП. Эти данные, по-видимому, также объясняются адсорбцией на центрах проявления продуктов окисления аскорбиновой кислоты и их десорбцией тиосульфатом. Введение фенидона в проявляющий раствор на основе аскорбиновой кислоты и тиоцианата производит значительно более сильное инициирующее действие на процесс ФП, чем в случае проявляющих растворов с тиосульфатом.

В целом описанные результаты [76] показывают способность продуктов окисления аскорбиновой кислоты адсорбироваться на центрах проявления и тормозить процесс ФП.

Таким образом, десорбция продуктов реакции может играть существенную, в отдельных случаях определяющую, роль в процессе ФП.

### 2.5. Особенности механизма процесса ФП

Приведенные выше материалы позволяют рассмотреть некоторые особенности механизма процесса ФП. Прежде всего следует отметить, что различные варианты этого процесса характеризуются не только общими закономерностями, но и значительными отличиями. Общее заключается в важной роли адсорбционных явлений. В случае серебряного ФП необходимо отметить большое значение адсорбции производных пиразолидона-3, аллил (алкил) фосфитов, циклогексанфосфонитов, гетероциклических азотсодержащих соединений. Скорость никель-гидразинборанового ФП в значительной степени определяется адсорбцией неорганических анионов и гетероциклических азотсодержащих соединений. В ряде случаев существенную роль играют окислительно-восстановительные реакции. Для большинства рассмотренных процессов ФП диффузия реагирующих веществ и десорбция продуктов реакции не имеют решающего значения.

Различия в характере процесса ФП могут быть рассмотрены на примере двух типов ФП — серебряного и никель-гидразинборанового [71—74]. В процессе серебряного ФП перенос электрона может осуществляться непосредственно от восстановителя иону металла; разделение анодной и катодной стадий практически невозможно; процесс сравнительно мало зависит от наличия в системе коллективизированных электронов. На основе хемосорбционного механизма и результатов изу-

чения адсорбционных явлений можно предположить образование в процессе серебряного ФП адсорбированного на катализаторе ассоциата, в котором осуществляется электронный перенос от восстановителя иону металла.

В процессе никель-гидразинборанового ФП непосредственная передача электронов от восстановителя иону металла маловероятна; реакция окисления проявляющего вещества может протекать в отсутствие ионов металла; ряд соединений влияет на анодную стадию процесса, но не оказывает действия на катодную; процесс очень сильно зависит от состояния поверхности катализатора; коллективизированные электроны оказывают определенное влияние на процесс. В данном случае достаточно вероятной представляется хемосорбция восстановителя и иона металла на различных участках катализатора, причем электронный перенос может осуществляться через активный центр катализатора при участии его коллективизированных электронов.

Таким образом, для разных вариантов в ФП возможны некоторые различия в механизме процесса. В частности, для процессов серебряного и никель-гидразинборанового ФП можно предположить различное соотношение локальных и коллективных электронных взаимодействий. Хемосорбционный механизм, учитывающий как локальные, так и коллективные электронные взаимодействия на стадиях адсорбции и каталитического акта, позволяет объяснить оба процесса ФП. Этот механизм позволяет рассматривать электродную схему как «крайний» случай, когда скорость процесса ФП определяется коллективными взаимодействиями на стадиях хемосорбции или электронного переноса. В то же время с помощью электродного механизма трудно объяснить поведение системы, для которой определяющими являются локальные взаимодействия.

Несмотря на некоторые достижения в области теории процессов каталитического усиления металлами, необходимы новые фундаментальные исследования в этой области для углубления представлений о разнообразных системах такого типа и их усовершенствования.

## 3. ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

### 3.1. Процесс каталитического образования красителей с диффундирующими компонентами

Первые патенты, в которых был заявлен процесс каталитического образования красителей (КОК) с диффундирующими компонентами, появились в 60-е годы. Было предложено [77] получать монохромные изображения по следующей схеме:

1. Формирование в светочувствительном слое изображения из благородных металлов (Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Pt).

2. Разложение перекисных соединений на поверхности металлического изображения.

3. Взаимодействие продуктов разложения перекисных соединений с некоторыми ароматическими или гетероциклическими соединениями, что приводит в результате окислительно-восстановительных реакций к образованию красителей.

Для осуществления процесса КОК на галогенсеребряных фотографических материалах (обычно с малым содержанием серебра) последние после черно-белого проявления, фиксирования и промывки подвергаются обработке в усиливающей ванне, в которой содержатся перекисные соединения и вещество (или смесь веществ), способные при окислении образовывать краситель [4]. Наиболее часто рекомендуемые перекисные соединения — перекись водорода, пербораты, персилкаты, перкарбонаты, перекись бензоила. В присутствии серебра может происходить реакция  $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Ag}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  [78] или могут образовываться радикальные формы типа  $\text{O}\cdot\text{H}$  или  $\text{H}\cdot\text{O}_2$  [79]. Процесс гетерогенно-катали-

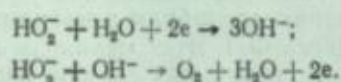


Таблица 6

Влияние строения цветообразующих компонент на эффективность усиления и тон изображения

Цветообразующий компонент	$\Delta D$	Тон изображения	Цветообразующий компонент	$\Delta D$	Тон изображения
<i>p</i> -Фенилендиамин	1,20	Черный	Пирогаллол	0,50	Зелено-коричневый
<i>o</i> -Фенилендиамин	0,80	»	$\beta$ -Нафтол	0,58	Серо-черный
<i>m</i> -Фенилендиамин	0,16	»	1-Нафтол-4-сульфокислота	0,50	Серо-коричневый
<i>p</i> -Аминофенол	0,16	Светло-коричневый	4-Нитро-2-аминофенол	0,63	Зелено-коричневый
<i>o</i> -Аминофенол	0,64	Черный	Гваякол	0,43	Коричневый
<i>m</i> -Аминофенол	0,51	Коричневый			
Гидрохинон	0,49	»			

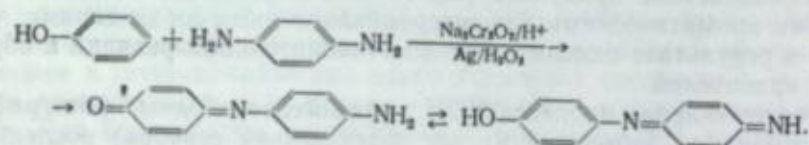
тического разложения перекиси водорода может осложняться электрохимическими реакциями. Например, в щелочной среде осуществимы следующие реакции [78, 80]:



Как было показано [80], для серебряных катализаторов доминирующей является неэлектрохимическая гетерогенно-каталитическая реакция. По-видимому, в процессе КОК окисление цветообразующих соединений осуществляется кислородом, возникающим при каталитическом разложении перекиси водорода.

В зависимости от строения цветообразующих компонент изменяются эффективность усиления и цвет образующихся красителей [4, 77, 81]. Например, в табл. 6 представлены результаты исследования [81] ряда ароматических соединений в сочетании с *o*-дигидроксибензолом в усиливающем растворе на основе перекиси водорода. В качестве критерия эффективности каталитического усиления использовалась величина  $\Delta D = D_{\text{max}} - D_{\text{min}}$ , где  $D_{\text{max}}$  и  $D_{\text{min}}$  — соответственно максимальная и минимальная оптические плотности усиленного методом КОК изображения.

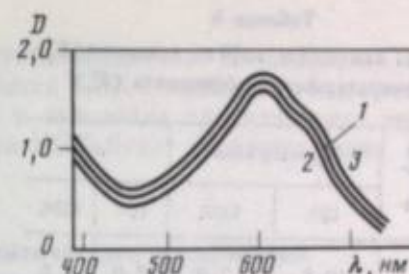
Наиболее высокой эффективностью характеризовались усиливающие растворы на основе *p*-фенилендиамина и пирокатехина в эквимолярном соотношении. Предпринято [82] изучение строения красителей, образующихся в процессе КОК в присутствии фенолов и ароматических аминов. Показано, что спектры красителей, получаемых при совместном каталитическом и некаталитическом окислении фенола и *p*-диаминобензола, а также спектр известного индоанилинового красителя идентичны (рис. 3). В этом случае формирование красителя может быть представлено следующей схемой [83]:



Такая реакция может происходить и в усиливающем растворе, что повышает уровень  $D_{\text{min}}$ , снижает избирательность процесса КОК и является причиной низкой стабильности усиливающих растворов. Поскольку инициируются эти явления окислением проявляющих веществ перекисными соединениями, рассмотрена возможность ингибирования данной реакции [81]. Такая возможность была доказана, причем наиболее эффективными ингибиторами из исследованных оказались резорцин и фло-

Рис. 3. Спектры водных растворов красителей

1 — получены из фенола и *p*-диаминобензола ( $\text{Ag}/\text{H}_2\text{O}_2$ );  
2 — из фенола и *p*-диаминобензола ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ );  
3 — индоанилиновый краситель



роглуцин [81]. Однако даже модифицированные таким способом усиливающие растворы с диффундирующими компонентами имели низкую сохранность, что ограничивает перспективу их практического применения.

### 3.2. Процесс каталитического образования красителей с введенными в слой компонентами

В отличие от описанного в предыдущем разделе метода в данном процессе используются фотографические материалы, содержащие в эмульсионном слое недиффундирующие или гидрофобные компоненты. Имеются общие черты у такого процесса и процесса традиционного цветного проявления, что показано в табл. 7. Стадии 1, 2, 4, 5 у этих систем идентичны, и только процесс образования окисленной формы различается. Поэтому целесообразно в ряде случаев рассматривать параллельно закономерности обоих процессов [4, 12, 15, 74, 84, 85]. В качестве окислителей в процессе КОК использовались перекисные соединения (перекись водорода или перборат натрия) и комплексные соединения  $\text{Co}^{3+}$  (КСК-3). Пример кинетической зависимости для процессов КОК и цветного проявления представлен на рис. 4. В результате изучения кинетических зависимостей и определения кажущейся энергии активации показано, что исследуемые процессы протекают в кинетической области.

В табл. 8 приведены величины кажущейся энергии активации и температурного коэффициента, полученные при обработке малосеребряной фотографической бумаги в процессах КОК и цветного проявления (ЦП) с перекисными соединениями при различных условиях экспонирования.

Следует отметить, что при возрастании экспозиции величины  $E_a$  и  $K_t$  уменьшаются. Это объясняется повышением количества восстанавливаемых МК галогенида серебра в процессе цветного проявления и частиц катализатора в процессе КОК и возрастанием вследствие этого роли доставки реагентов к поверхности твердой фазы. Однако во всех случаях полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные процессы протекают в кинетической области.

Таблица 7

Схема процессов каталитического образования красителей и цветного проявления

Стадия	Основные стадии процесса КОК	Основные стадии процесса цветного проявления
1	Диффузия реагирующих веществ	
2	Адсорбция реагирующих веществ на Ag	Адсорбция реагирующих веществ на AgHal
3	Образование окислительной формы проявляющих веществ в результате реакций, происходящих на серебряном катализаторе при участии проявляющих веществ и окислителей — перекисных соединений или КСК-3	Образование окисленной формы проявляющих веществ в результате взаимодействия последних с галогенидом серебра
4	Реакция сочетания окисленной формы с цветообразующей компонентой с образованием лейкооснования красителя	
5	Окисление лейкооснования до красителя	



Таблица 8

Величины кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) и температурного коэффициента ( $K_T$ )

Условия экспонирования соответствуют	$E_a$ , ккал/моль		$K_T$	
	ЦП	КОК	ЦП	КОК
$D_{max}$	10,8	7,0	2,0	1,5
$D \approx 1,0$	16,3	13,2	2,7	2,3
$D_{min}$	17,0	16,7	2,9	2,7

кривых спектрального поглощения красителей, образующихся в этих процессах, подобна. В процессе КОК удается получить несколько более высокий уровень коэффициента усиления, светочувствительности и контраста, чем в процессе цветного проявления на том же образце монохромного фотографического материала с закрепленными компонентами.

Значительное влияние оказывает на фотографические показатели и скорость процесса КОК концентрация цветообразующих компонент. Как показано на рис. 5, с ростом концентрации октадециламид-1-окси-4-сульфо-2-нафтойной кислоты существенно возрастают величины коэффициента усиления максимальной оптической плотности, коэффициента контрастной и светочувствительности. Резкое возрастание скорости процесса формирования изображений на том же образце фотоматериала показано на рис. 6. Эти результаты свидетельствуют о том, что стадия сочетания цветообразующих компонент и продуктов окисления проявляющих веществ может влиять на скорость процесса формирования красителей. Однако это влияние, по-видимому, не будет определяющим в реальных условиях, когда используются достаточно активные цветообразующие компоненты в сравнительно высоких концентрациях.

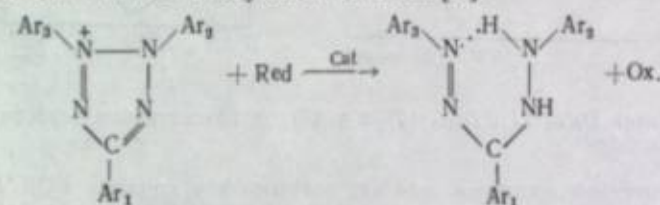
Трудно ожидать, чтобы стадия окисления лейкооснования до красителя была в процессе КОК лимитирующей, поскольку в данном случае

Один из важнейших элементов любой фотографической системы, в которой происходит образование красителей в результате конденсации с участием окисленной формы проявляющих веществ, — цветообразующие компоненты. Установлено, что закрепленные цветообразующие компоненты, которые применяются в традиционном цветофотографическом процессе, могут быть использованы в процессе КОК. В целом форма

в системе обязательно присутствует окислитель. По-видимому, определяющую роль могут играть в процессе КОК стадии адсорбции реагирующих соединений на катализаторе и окисления проявляющего вещества. Особенности механизма процесса КОК будет посвящен один из следующих разделов.

### 3.3. Процесс каталитического образования формазановых красителей

Этот процесс основан на каталитическом восстановлении водорастворимых солей тетразолия в нерастворимые формазановые красители в соответствии со следующей схемой [5]:



Например, проявленное серебро фотографического слоя может катализировать восстановление 2,3,5-трифенил-2Н-тетразолийхлорида в присутствии диметиламиноборана в качестве восстановителя. Такая система отличается высокой эффективностью и позволяет получить изображение нейтрального тона [5]. Процесс формирования формазановых красителей завершается приблизительно за 2 мин. Эффект насыщения в соответствии с [5] объясняется не отравлением катализатора, а покрытием поверхности красителем. Большое значение в данном процессе имеет строение восстановителя и соли тетразолия. С ростом pH в диапазоне 11—13 эффективность усиливающих растворов резко увеличивается. В то же время электрохимический анализ показал относительное постоянство активности проявляющих веществ в данных условиях. По-видимому, изменение pH влияет на состояние поверхности катализатора и на гидролиз производных аминоборана [5]. Эти результаты свидетельствуют о роли адсорбционных явлений в рассматриваемой системе, подтверждением чего служат результаты исследования различных галогенидов серебра в процессе каталитического образования формазановых красителей [5]. С ростом содержания иодида серебра в эмульсии наблюдается значительное уменьшение каталитической активности проявленного серебра вследствие адсорбции на его поверхности ионов иода.

Рассматриваются следующие возможные концепции процесса каталитического образования формазановых красителей [5].

1. Осаждение свежего красителя происходит автокаталитически.
2. Каталитическое действие передается от металлического катализатора через краситель.
3. Роль катализатора ограничивается иницированием локализованной активности восстановителей, и каталитический процесс продолжается, пока осаждение красителя не начинает препятствовать контакту восстановителя с поверхностью катализатора.

Авторам работы [5] предпочтительной представляется концепция, согласно которой краситель образуется в результате локального разложения восстановителя на серебряном катализаторе.

### 3.4. Особенности механизма процесса каталитического окисления красителей

Как отмечалось в разд. 3.2, в процессах КОК с диффундирующими и введенными в слой компонентами определяющую роль могут играть стадии адсорбции реагирующих веществ на катализаторе и окисления проявляющего вещества.

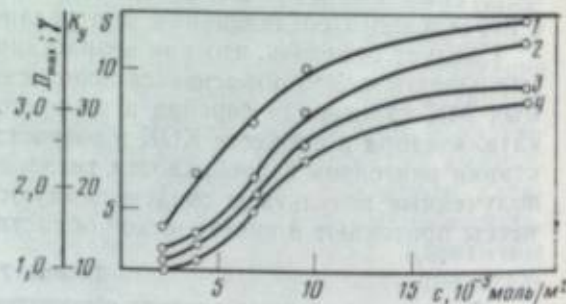
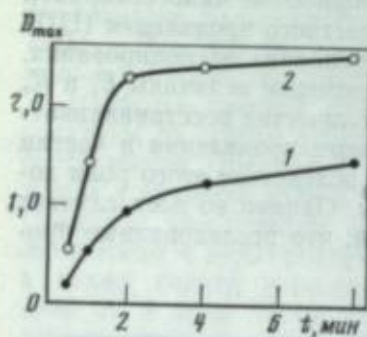
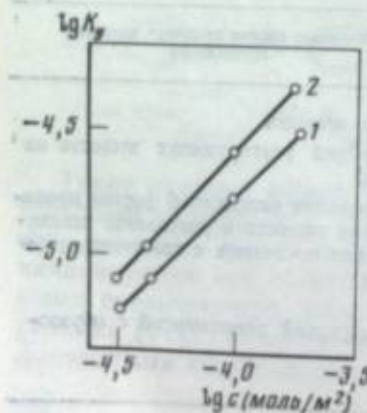


Рис. 4. Зависимость величины  $D_{max}$  от продолжительности обработки фотографической бумаги с цветообразующей компонентой в процессах цветного проявления (1) и КОК (2)

Рис. 5. Зависимость величины светочувствительности  $S$  (1), коэффициента усиления  $K_T$  (2), максимальной оптической плотности  $D_{max}$  (3) и коэффициента контрастности  $\gamma$  (4), полученные в процессе КОК, от концентрации цветообразующей компоненты

Рис. 6. Зависимость скорости усиления в процессах цветного проявления (1) и КОК (2) от концентрации цветообразующей компоненты





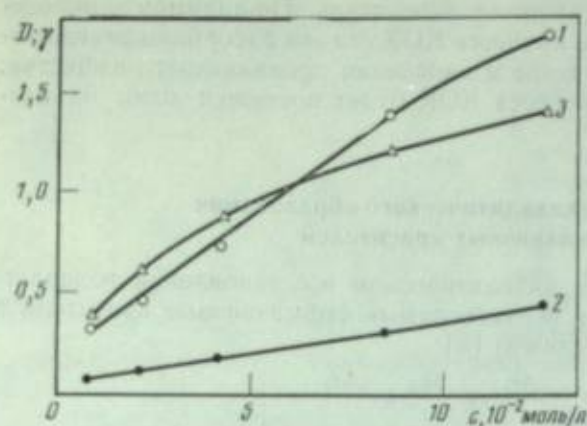
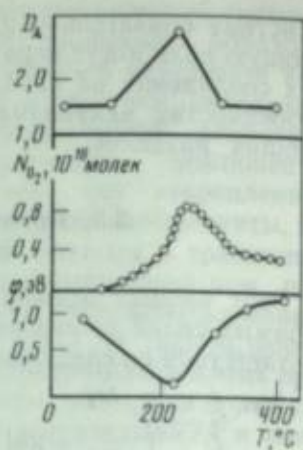


Рис. 7. Зависимость величин  $D_{\max}$  (1),  $D_{\min}$  (2) и  $\gamma$  (3) от концентрации пербората натрия в усиливающем растворе

Рис. 8. Зависимость оптической плотности окраски, полученной в процессе КОК  $D_1$ , количества сорбированного кислорода  $N_{O_2}$  и величины  $\varphi$  от температуры обработки серебряных частиц в атмосфере кислорода



Результаты работ [45, 73, 74, 84] позволяют рассмотреть некоторые особенности механизма процесса КОК. Один из важнейших для понимания процесса КОК является вопрос о влиянии на этот процесс типа и концентрации окислителей.

Прежде всего необходимо отметить, что в зависимости от типа окислителя изменяются требования к процессу химико-фотографической обработки. Усиление в растворе на основе комплексных соединений  $Co(III)$  может быть осуществлено непосредственно после традиционной обработки (черно-белое проявление, фиксирование, промывка) монохромного фотографического материала. В случае усиления в растворе на основе перекисных соединений после традиционной обработки образцы необходимо подвергнуть операциям окисления и восстановления (например, в растворе гидразинборана). Только после этих операций возможно перекисное усиление. В то же время активационная обработка приводит к росту эффективности усиления и в случае растворов на основе комплексных соединений  $Co(III)$ .

Концентрация окислителей сильно влияет на скорость процесса КОК и получаемые фотографические параметры. Существенное возрастание сенситметрических параметров с повышением концентрации пербората натрия показано на рис. 7. Подобные закономерности имеют место и при рассмотрении процесса КОК на основе комплексных соединений  $Co(III)$ .

Результаты исследования поведения различных окислителей в процессе КОК согласуются с приведенными выше данными о протекании этого процесса в кинетической области. Сильное влияние концентрации окислителей и воздействие активационной обработки на скорость процесса образования красителей указывают на существенную роль адсорбционных взаимодействий в этой системе. Изучено [45] поведение гетероциклических азотсодержащих соединений (производных 3-хлор-1,2,4-триазола и 5-меркапто-1,2,4-триазола) в процессе КОК. Показано, что обработка этими соединениями серебряных частиц перед усилением приводила к снижению максимальной оптической плотности и коэффициента контрастности изображения. Особенно заметное падение этих показателей отмечалось при использовании производных 5-меркапто-1,2,4-триазола [145]. Еще более сильное ингибирующее действие оказывал на процесс КОК 1-фенил-5-меркаптотетразол. По-видимому, все эти гетероциклические соединения хемосорбируются на поверхности серебра

и вследствие этого тормозят протекающие на нем каталитические процессы.

С таким выводом согласуются результаты исследования в процессе КОК модельных серебряных катализаторов, полученных напылением в вакууме [73]. В этом случае не требуется активационная обработка при осуществлении процесса КОК для обоих типов окислителей. По-видимому, это объясняется в первую очередь отсутствием отравляющих примесей на поверхности катализатора. Возможно предположить и воздействие кислорода на каталитическую активность серебряных частиц. Отмечается [86, 87], что хемосорбированный на поверхности катализатора кислород может реагировать с перекисью водорода и вызывать ее разложение. С этой точки зрения представляет интерес рассмотреть влияние сорбции кислорода серебряным катализатором на процесс КОК.

На рис. 8 представлены зависимости оптической плотности окраски, полученной на напыленных в вакууме серебряных частицах в процессе КОК с перекисными соединениями, количества сорбированного на этих частицах кислорода и соответствующих величин энергии активации электропроводности от температуры обработки серебряных частиц в атмосфере кислорода. Следует отметить, что максимумы на кривых  $D_1(T)$  и  $N(T)$  практически совпадают. Это означает, что увеличение активности серебра в исследуемом процессе КОК с перекисными соединениями при температуре 230°C соответствует максимальному количеству сорбированного кислорода. Сорбция кислорода нанесенным серебряным катализатором приводила к возрастанию количества адсорбированных проявляющих веществ — *n*-фенилендиамина и *N*-этил-*N*- $\beta$ -оксипропил-*n*-фенилендиамина. Участие адсорбированной кислородной формы в процессе КОК с перекисными соединениями было подтверждено в результате воздействия газообразного водорода на предварительно окисленные серебряные частицы. В этих опытах наблюдалось снижение величины  $D_1$  до уровня, соответствующего неокисленным образцам. Необходимо отметить, что окисление серебряных частиц и последующее воздействие на них газообразного водорода практически не влияли на величину  $D_1$  образцов, обработанных в процессе КОК с комплексными соединениями  $Co(III)$ .

Была также показана принципиальная возможность осуществления процесса КОК без использования окислителей на стадии усиления. В частности, такой эффект наблюдается при обработке активированных (по схеме окисление—ревосстановление) серебряных частиц в растворе *N*-этил-*N*- $\beta$ -оксипропил-*n*-фенилендиамина при pH 10,0.

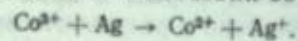
Брандт [88, 89] рассмотрел влияние адсорбированных на серебряных частицах примесей на каталитические реакции с участием кислорода и перекиси водорода. Установлено, что находящиеся на поверхности серебряных частиц анионы  $S_2O_8^{2-}$ ,  $S^{2-}$  и особенно  $J^-$  способны ингибировать гетерогенно-каталитическую реакцию разложения перекиси водорода. Как полагает Брандт, анионы  $J^-$  препятствуют разрыву содержащейся в перекиси водорода связи O—O [89]. В поверхностных реакциях, по-видимому, принимает участие кислород в форме  $O_2^-$  [88].

Упомянутые выше результаты позволяют рассмотреть особенности механизма процессов КОК с участием перекисных соединений и КСК-3. Для осуществления процесса КОК с перекисными соединениями, как уже отмечалось, необходима предварительная обработка серебряных частиц по схеме окисление—ревосстановление. Такая обработка, по-видимому, приводит к десорбции с поверхности катализатора отравляющих примесей (в частности, ионов  $J^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ) и способствует сорбции на поверхности серебра некоторых кислородных форм (например,  $O_2^-$ ). На модифицированном катализаторе протекают процессы разложения перекиси водорода, а также адсорбции и последующего окисления проявляющих веществ. Адсорбционные явления и (или) реакции окисления могут быть определяющей стадией процесса КОК с перекисными соединениями.



В соответствии с имеющимися литературными данными следует упомянуть несколько возможных концепций процесса КОК с комплексными соединениями Co(III). Например, можно предположить участие в процессе КОК гетерогенизированного металлокомплексного катализатора [90]. Такой катализатор, например, может быть получен в результате хемосорбции на серебряных частицах КСК-3 и проявляющих веществ. В образованном ассоциате возможен непосредственный электронный перенос между проявляющим веществом и КСК-3, что согласуется с известным явлением гомогенного некаталитического взаимодействия этих соединений в усиливающем растворе. В данной системе определяющую роль играют, по-видимому, локальные взаимодействия на поверхности катализатора, однако не исключена и возможность коллективных электронных взаимодействий на стадиях хемосорбции и каталитического акта.

Эпперлейн [91] делает вывод о предпочтительности электрохимического механизма процесса КОК с комплексными соединениями Co(III). Согласно этому механизму на различных участках серебряных частиц протекают анодный процесс окисления проявляющего вещества и катодный процесс восстановления  $Co^{3+}$  до  $Co^{2+}$ . Сообщается [91] о возможности моделировать такую систему с помощью гальванической ячейки, однако не приводится данных в подтверждение справедливости электрохимического механизма в реальных условиях. Необходимо отметить, что в случае справедливости этой модели большую роль в рассматриваемой системе должны играть коллективные электронные взаимодействия. Упоминается [91] также механизм процесса КОК с комплексными соединениями Co(III), основанный на окислении комплексами серебряных частиц в соответствии со схемой



На следующем этапе происходит окисление проявляющего вещества образующимся на поверхности катализатора ионом серебра. Попеременное протекание этих реакций может лежать в основе процесса КОК с комплексными соединениями Co(III). В данном случае доминирующую роль, по-видимому, должны играть локальные взаимодействия.

Нами рассмотрена [73] принципиальная возможность участия коллективизированных электронов катализатора в процессе КОК. Показано, что активность в процессе КОК серебряных частиц после их термической обработки в вакууме возрастает. Наблюдается повышение величины  $D_s$  для образцов, подвергнутых обработке в процессах КОК с перекисными и комплексными соединениями, сопровождаемое возрастанием энергии активации электропроводности и относительной электронной плотности. По-видимому, на процесс КОК обоих типов в той или иной степени влияют коллективизированные электроны катализатора.

В целом имеющиеся данные свидетельствуют о том, что определяющие стадии процессов КОК с перекисными соединениями и с комплексными соединениями Co(III) — адсорбция на катализаторе и (или) окисление проявляющих веществ. В случае процесса КОК с перекисными соединениями значительную роль могут играть кислородные формы на поверхности катализатора. На стадиях хемосорбции и катализа в обоих процессах могут происходить как локальные, так и коллективные электронные взаимодействия.

#### 4. ПРОЦЕСС С ВЕЗИКУЛЯРНЫМ УСИЛЕНИЕМ

Как отмечалось выше, процесс с везикулярным усилением характеризуется довольно высокой эффективностью и ему посвящены ряд патентов и публикаций в периодической литературе [6—8]. Однако последние годы в этой области практически перестали появляться публикации. Можно указать две возможные причины такого положения. Во-первых, процесс с везикулярным усилением предъявляет высокие требования к физико-механическим свойствам фотографических материалов

из-за необходимости подвергать эти материалы сперва традиционной жидкостной, а затем термической обработке. Вторая причина, по-видимому, связана с появлением более перспективной фотографической системы, основанной на гетерогенно-каталитическом разложении перекисных соединений с образованием красителей [2, 4, 77].

Реакция каталитического разложения  $H_2O_2$  является общей у процесса с везикулярным усилением и процесса КОК с перекисными соединениями. Поэтому рассмотренные выше закономерности процесса КОК с перекисными соединениями в определенной степени могут быть распространены на процесс везикулярного усиления. По-видимому, на этот процесс должны оказывать влияние активационная обработка серебряных частиц, адсорбция на них кислородных форм, концентрация перекисного соединения. Пониманию процессов, происходящих при везикулярном усилении, могут способствовать также результаты работ в области гетерогенно-каталитического разложения перекиси водорода (см., например, [78—80]). Совокупность имеющихся данных позволяет предположить, что определяющая стадия процесса везикулярного усиления — адсорбция перекиси водорода на серебряном катализаторе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ ряда методов каталитического усиления позволяет выявить некоторые общие закономерности. Прежде всего следует отметить высокую эффективность усиления, присущую этим системам. Наибольшая эффективность усиления достигается при дополнительной активационной обработке серебряных частиц по схеме окисление—ревосстановление.

С точки зрения особенностей механизма рассматриваемых процессов для них характерна важная, в ряде случаев определяющая роль адсорбционных явлений. На стадиях хемосорбции и каталитического акта предполагаются как локальные, так и коллективные электронные взаимодействия. Эти представления соответствуют современным тенденциям в области теории гетерогенного катализа.

Анализ имеющихся материалов показывает, что можно ожидать не только усиленного развития рассмотренных процессов, но и появления новых эффективных фотографических систем с каталитическим усилением.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Красный-Адмони Л. В., Алфимов М. В. // Успехи науч. фотографии. 1980. Т. 20. С. 114—123.
2. Красный-Адмони Л. В. // Там же. 1981. Т. 21. С. 72—78.
3. Красный-Адмони Л. В. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978. Т. 23. С. 384—396.
4. Красный-Адмони Л. В., Рясинская Н. К., Завлин П. М. и др. // Там же. 1982. Т. 27. С. 226—236.
5. Leental M., Axup A. W. // J. Photogr. Sci. 1984. Vol. 32. P. 1—7.
6. Weyde E. // The Third Intern. Congr. on reprography: Proc. L.: SPC Sci. and Technol. press, 1971, sect. I. P. 51.
7. Weyde E. Pat. 1196200 Gr. Brit., 1967.
8. Schultze D. F. // 2th Annu. conf. Soc. of photogr. sci. and eng. San Francisco, 1972. Wash. (D. C.). 1972. P. 78—79.
9. Красный-Адмони Л. В., Кондратьев В. А., Безугвая В. Н. и др. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1981. Т. 26. С. 109—113.
10. Портнова О. В., Кондратьев В. А., Красный-Адмони Л. В. и др. // Геодезия и картография. 1983. № 2. С. 24—27.
11. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л.: Химия, 1984. С. 242—306.
12. Стрельникова А. П., Батеина М. Ф., Вакушина Э. М. и др. // Фотографические процессы на основе галогенида серебра: Всесоюз. конф.: Тез. докл. М., 1983. С. 332—334.
13. Марголис Л. Я., Фирсова А. А. // Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1975. С. 98—129. (Пробл. кинетики и катализа; Т. 16).
14. Родинский С. З. Электронные явления в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1975. 266 с.
15. Казанский В. Б. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 12. С. 506—513.
16. Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С. // Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1975. С. 260—290. (Пробл. кинетики и катализа; Т. 16).
17. Ягодновский В. Д. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 1093—1098.
18. Саттерфилд Ч. Н. Массопередача в



- гетерогенном катализе. М.: Наука, 1976. 470 с.
19. *Блюмберг И. Б.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1964. Т. 9. С. 132—141.
  20. *Reckzigel E.*//Mitt. Forschung Lab. Agfa Leverkusen. München. 1955. Bd. 1. S. 239—255.
  21. *Ishano H.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. Vol. 42. P. 2677—2682.
  22. *Ивано Х.*//Нихон сясин гекканси. 1970. Т. 32. С. 255—262.
  23. *Ивано Х.*//Там же. Т. 33. С. 143—149.
  24. *Ishano H.*//J. Photogr. Sci. 1972. Vol. 20. P. 135—142.
  25. *Levenson G. S. P.*//The theory of the photographic process. N. Y.: Macmillan. 1977. P. 466—479.
  26. *Battaglia C. J., Honnick W. D.*//Photogr. Sci. and Eng. 1967. Vol. 11. P. 336—341.
  27. *Michailova G. E., Popova I. I., Usanov Yu. E. et al.*//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Rochester: Rochester Inst. of Technol. 1978. P. 181—184.
  28. *Красный-Адмони Л. В., Каплина К. В., Пересадин И. В. и др.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1975. Т. 20. С. 12—16.
  29. *Красный-Адмони Л. В., Гафт С. И.*//Там же. 1978. Т. 21. С. 299—316.
  30. *Красный-Адмони Л. В., Каплина К. В., Деметгев В. М.*//Сб. науч. тр. ГосНИИХИМФотопроекта. 1974. Вып. 14. С. 96—99.
  31. *Гафт С. И., Красный-Адмони Л. В.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1980. Т. 25. С. 407—410.
  32. *Shuman D. C., James T. H.*//Photogr. Sci. and Eng. 1971. Vol. 15. P. 42—47.
  33. *Shuman D. C., James T. H.*//Ibid. P. 119—127.
  34. *Meissner H. D.*//J. Photogr. Sci. 1969. Vol. 17. P. 8—12.
  35. *James T. H.*//J. Amer. Chem. Soc. 1939. Vol. 61. P. 648—652.
  36. *James T. H.*//J. Phys. Chem. 1941. Vol. 45. P. 223—233.
  37. *Spraclen D. M.*//J. Photogr. Sci. 1967. Vol. 15. P. 249—257.
  38. *Cash D. J.*//Ibid. 1972. Vol. 20. P. 77—80.
  39. *Wood H. W.*//Ibid. 1966. Vol. 14. P. 72—78.
  40. *Гафт С. И., Красный-Адмони Л. В.*//Сб. науч. тр. ГосНИИХИМФотопроекта. 1974. Вып. 14. С. 88—91.
  41. *Гафт С. И., Красный-Адмони Л. В., Завлин П. М.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1977. Т. 22. С. 126—129.
  42. *Шеберстов В. И., Сиднин А. И., Шемухов А. Н. и др.*//Там же. 1982. Т. 27. С. 180—183.
  43. *Колодыркин Я. М., Медведева Л. А.*//Докл. АН СССР. 1961. Т. 40. С. 168—171.
  44. *Скорчелетти В. В.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974. 567 с.
  45. *Красный-Адмони Л. В., Каплин С. В., Швинк Н. А. и др.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1982. Т. 27. С. 174—176.
  46. *Фаерман Г. П., Симкина А. Б.*//Успехи науч. фотографии. 1957. Т. 5. С. 81—94.
  47. *Павлова В. А., Фаерман Г. П.*//Там же. С. 95—106.
  48. *Фаерман Г. П., Козев В. С.*//Там же. С. 107—113.
  49. *Cash D. J.*//J. Photogr. Sci. 1981. Vol. 29. P. 133—139.
  50. *Завлин П. М., Красный-Адмони Л. В., Роднянская Э. Р. и др.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1972. Т. 17. С. 214—215.
  51. *Завлин П. М., Поддымов В. П., Красный-Адмони Л. В. и др.*//Там же. 1973. Т. 18. С. 370—372.
  52. *Завлин П. М., Роднянская Э. Р., Красный-Адмони Л. В. и др.*//Тр. ЛИКИ. 1975. Вып. 26. С. 69—71.
  53. *Завлин П. М., Дьяконов А. Н., Красный-Адмони Л. В. и др.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1977. Т. 22. С. 279—282.
  54. *Дьяконов А. Н., Завлин П. М., Красный-Адмони Л. В., Ягодковский В. Д.*//Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1523—1524.
  55. *Jaenicke W.*//Ztschr. phys. Chem. 1951. Bd. 197. S. 161—178.
  56. *Jaenicke W., Sutter K.*//Ztschr. Elektrochem. 1952. Bd. 63. S. 722—736.
  57. *Jaenicke W., Kobayashi K.*//Photogr. Sci. and Eng. 1981. Vol. 25. P. 152—156.
  58. *Шеберстов В. И., Сиднин А. И.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1984. Т. 29. С. 121—125.
  59. *Егорова Г. В., Гавская Т. В., Кулак А. И.*//Фотографические процессы на основе галогенидов серебра: Тез. докл. Всесоюз. конф. Черногоровка, 1983. М.: ГосНИИХИМФотопроект, 1983. С. 301—302.
  60. *Фаерман Г. П., Воейкова Е. Д.*//Успехи науч. фотографии. 1955. Т. 3. С. 174—182.
  61. *Фаерман Г. П., Воейкова Е. Д.*//Там же. С. 150—163.
  62. *Ройтер В. А., Юза В. А.*//Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. С. 343—352.
  63. *Levenson G. S. P., Twist P. J.*//J. Photogr. Sci. 1974. Vol. 22. P. 169—173.
  64. *Krasnyi-Admoni L. V., Zavlin P. M., Rjasinskaya N. K. et al.*//Pap. from the Intern. Congr. of photogr. sci. Rochester: Rochester Inst. of Technol. 1978. P. 138, 287—289.
  65. *Завлин П. М., Сенников Г. П., Рясинская Н. К. и др.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1979. Т. 24. С. 378—380.
  66. *Красный-Адмони Л. В., Пересадин И. В., Смирнов И. П. и др.*//Сб. науч. тр. ГосНИИХИМФотопроекта. 1974. Вып. 14. С. 92—95.
  67. *Красный-Адмони Л. В., Орлов Н. Ф., Пересадин И. В. и др.*//Abstr. Rep. Intern. Congr. of photogr. sci. Dresden. 1974. Vol. 5. P. 124.
  68. *Каплина К. В., Красный-Адмони Л. В., Голубев В. Б.*//Сб. науч. тр. ГосНИИХИМФотопроекта. 1971. Вып. 5. С. 175—183.
  69. *Левчук Г. К., Свиридов В. В., Афанасьева Э. М. и др.*//Процессы усиления в фотографических системах регистрации информации: Тез. докл. Всесоюз. конф. Минск, 1981. С. 291—293.
  70. *Кондратьев В. А., Красный-Адмони Л. В., Безуевская В. Н. и др.*//Сб. науч. тр. ГосНИИХИМФотопроекта, 1983. С. 103—112.
  71. *Кондратьев В. А., Безуевская В. Н., Красный-Адмони Л. В.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1983. Т. 28. С. 285—288.
  72. *Красный-Адмони Л. В.*//Там же. С. 292—295.
  73. *Цветков В. В., Нечитайло П. Б., Красный-Адмони Л. В. и др.*//Там же. С. 23—25.
  74. *Красный-Адмони Л. В.*//Фотографические процессы на основе галогенидов серебра: Тез. докл. Всесоюз. конф. Черногоровка, 1983. М.: ГосНИИХИМФотопроект, 1983. С. 259—261.
  75. *Levenson G. S. P., Twist P. J.*//J. Photogr. Sci. 1978. Vol. 26. P. 44—48.
  76. *Kobayashi H., Ohno T., Mizusawa S.*//Ibid. 1983. Vol. 31. P. 181—184.
  77. *Matejec R.* Pat. 1268126 Gr. Brit. 1972.
  78. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вектворт Р.* Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 318 с.
  79. *Рогинский С. З.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1979. 416 с.
  80. *Витвицкая Г. В.*//Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1029—1031.
  81. *Рясинская Н. К., Красный-Адмони Л. В., Завлин П. М.*//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1979. Т. 24. С. 456—458.
  82. *Рясинская Н. К., Завлин П. М., Красный-Адмони Л. В.*//Там же. 1980. Т. 25. С. 296—298.
  83. *Степанов Б. И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1971. 447 с.
  84. *Рясинская Н. К., Красный-Адмони Л. В., Завлин П. М. и др.*//Тр. ЛИКИ, 1980. С. 53—58.
  85. *Красный-Адмони Л. В., Каплина К. В., Рясинская Н. К. и др.*//Предельные свойства фотографических регистрирующих сред: Тез. докл. Всесоюз. конф. Черногоровка, 1979. С. 79—80.
  86. *Ройтер В. А.*//Журн. физ. химии. 1933. Т. 4. С. 457—460.
  87. *Тарасевич М. Р., Буриштейн Р. Х., Радюшкина К. А. и др.*//Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 372—375.
  88. *Brandt E. S.*//Photogr. Sci. and Eng. 1984. Vol. 28. P. 1—12.
  89. *Brandt E. S.*//Ibid. P. 13—19.
  90. *Лисичкин Г. В., Юффа А. Я.* Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981. 160 с.
  91. *Epperlein I.*//Bild und Ton. 1983. N 6. S. 173—177.



## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В., Каплун Л. Я. Синтез и свойства плоских микрокристаллов галогенидов серебра	5
Котов А. Г., Силаев Е. А. Модель образования плоских эмульсионных микрокристаллов галогенида серебра	47
Шапиро Б. И. Химическая теория спектральной сенсibilизации галогенидов серебра	69
Горнев М. А. Полупроводниковые свойства фотографических материалов	109
Астров Ю. А., Желев В. Агрегация фотолитического серебра в AgBr как последовательность твердофазных химических реакций	120
Резникова М. А., Фок М. В. Устойчивость серебряных кластеров на поверхности галогенида серебра	143
Красный-Алмонд Л. В. Фотографические галогенсеребряные системы с каталитическим усилением	158

УДК 77.021.11

Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В., Каплун Л. Я. Синтез и свойства плоских микрокристаллов галогенидов серебра // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

Рассматривается современное состояние теории и технологии синтеза фотографических эмульсий, содержащих Т-кристаллы галогенидов серебра. Проводится сравнительный анализ различных способов синтеза Т-кристаллов. Описываются структурные свойства Т-кристаллов и предлагается механизм их образования. Показано, что основным процессом, ведущим к образованию Т-кристаллов, является анизотропная коалесценция мелких микрокристаллов октаэдрического габитуса, сопровождающаяся поверхностной рекристаллизацией, оставаловским созреванием и изотропной кристаллизацией. Рассмотрены вопросы химической и спектральной сенсibilизации Т-кристаллов.

Ил. 25. Табл. 3. Библиогр. 84 назв.

УДК 77.021.11

Котов А. Г., Силаев Е. А. Модель образования плоских эмульсионных микрокристаллов галогенида серебра // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

На основании изучения интерференции света в плоских эмульсионных микрокристаллах (ПМК) сделан вывод о коалесцентном характере их формирования. Обнаружено, что поверхность ПМК обладает способностью фазировать световые волны, локализуя тем самым узлы и лучности стоячей волны. Предложен механизм образования ПМК, обусловленный анизотропной коалесценцией первичных МК, обладающих диллольным электрическим моментом. Показано, что между двумя МК при одинаковых знаках их заряда, но разных скоростях кристаллизации могут возникать силы притяжения. Из распределения флуктуаций концентрации первичных МК с учетом энергии их электростатического взаимодействия получено распределение ПМК по размерам. Излагаются подходы, которые позволяют анализировать процесс образования ПМК в термодинамически неравновесных условиях.

Ил. 6. Табл. 3. Библиогр. 15 назв.

УДК 771.534.21.01

Шапиро Б. И. Химическая теория спектральной сенсibilизации галогенидов серебра // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

Процессы спектральной сенсibilизации рассмотрены с единых позиций окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности микрокристаллов AgHal после фотовозбуждения красителя. Сделан вывод, что вторичные химические процессы окисления, или, по фотографической терминологии, процессы десенсibilизации, играют очень важную роль в формировании спектральной чувствительности. При этом десенсibilизация в области поглощения красителя — самодесенсibilизация — значительно превосходит десенсibilизацию в области поглощения AgHal. Поэтому для ряда красителей самодесенсibilизация фактически может определять саму эффективность спектральной сенсibilизации. Суперсенсibilизация рассматривается также с химических позиций как ингибирование процессов самодесенсibilизации красителей.

Ил. 27. Табл. 2. Библиогр. 150 назв.

УДК 535.215+541.147+77.01

Горнев М. А. Полупроводниковые свойства фотографических материалов // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

Рассмотрены основные полупроводниковые свойства галогенидов серебра в реальных эмульсионных микрокристаллах и модельных светочувствительных системах. Показано, что эти свойства в значительной мере определяются энергетической структурой и другими параметрами локальных электронных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Прослежена динамика изменения локальных состояний и их участие в фотографическом процессе при химической и спектральной сенсibilизации фотоматериалов.

Ил. 4. Табл. 1. Библиогр. 71 назв.

УДК 771.534

Астров Ю. А., Желев В. Агрегация фотолитического серебра в AgBr как последовательность твердофазных химических реакций // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

Рассмотрены результаты исследования нестабильности центров прояления (ЦП) в напыленных слоях бромида серебра.

Делается попытка описания процесса агрегации с позиций последовательности твердофазных химических реакций, дефицитным продуктом которых являются свободные электроны, а движущей силой — понижение их химического потенциала. Такой подход совместим с концепцией Герви-Мотта, исключает необходимость введения представлений критического зародышеобразования и дает возможность установить связь между процессом агрегации и явлением регрессии скрытого изображения.

Ил. 11. Библиогр. 65 назв.



## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В., Каплун Л. Я. Синтез и свойства плоских микрокристаллов галогенидов серебра . . . . .	5
Котов А. Г., Силаев Е. А. Модель образования плоских эмульсионных микрокристаллов галогенида серебра . . . . .	47
Шапиро Б. И. Химическая теория спектральной сенсibilизации галогенидов серебра . . . . .	69
Горяев М. А. Полупроводниковые свойства фотографических материалов . . . . .	109
Астров Ю. А., Желев В. Агрегация фотолитического серебра в AgBr как последовательность твердофазных химических реакций . . . . .	120
Резников М. А., Фок М. В. Устойчивость серебряных кластеров на поверхности галогенида серебра . . . . .	143
Красный-Адмони Л. В. Фотографические галогенсеребряные системы с каталитическим усилением . . . . .	158

УДК 77.021.11

Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В., Каплун Л. Я. Синтез и свойства плоских микрокристаллов галогенидов серебра // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

Рассматривается современное состояние теории и технологии синтеза фотографических эмульсий, содержащих Т-кристаллы галогенидов серебра. Проводится сравнительный анализ различных способов синтеза Т-кристаллов. Описываются структурные свойства Т-кристаллов и предлагается механизм их образования. Показано, что основным процессом, ведущим к образованию Т-кристаллов, является анизотропная коалесценция мелких микрокристаллов октаэдрического габитуса, сопровождающаяся поверхностной рекристаллизацией, оствальдовским созреванием и изотропной кристаллизацией. Рассмотрены вопросы химической и спектральной сенсibilизации Т-кристаллов.

Ил. 25. Табл. 3. Библиогр. 84 назв.

УДК 77.021.11

Котов А. Г., Силаев Е. А. Модель образования плоских эмульсионных микрокристаллов галогенида серебра // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

На основании изучения интерференции света в плоских эмульсионных микрокристаллах (ПМК) сделан вывод о коалесцентном характере их формирования. Обнаружено, что поверхность ПМК обладает способностью фазировать световые волны, локализуя тем самым узлы и лучности стоячей волны. Предложен механизм образования ПМК, обусловленный анизотропной коалесценцией первичных МК, обладающих дипольным электрическим моментом. Показано, что между двумя МК при одинаковых знаках их заряда, но разных скоростях кристаллизации могут возникать силы притяжения. Из распределения флуктуаций концентрации первичных МК с учетом энергии их электростатического взаимодействия получено распределение ПМК по размерам. Излагаются подходы, которые позволяют анализировать процесс образования ПМК в термодинамически неравновесных условиях.

Ил. 6. Табл. 3. Библиогр. 18 назв.

УДК 771.534.21.01

Шапиро Б. И. Химическая теория спектральной сенсibilизации галогенидов серебра // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

Процессы спектральной сенсibilизации рассмотрены с позиций окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности микрокристаллов AgHal после фотовозбуждения красителя. Сделан вывод, что вторичные химические процессы окисления, или, по фотографической терминологии, процессы десенсibilизации, играют очень важную роль в формировании спектральной чувствительности. При этом десенсibilизация в области поглощения красителя — самодесенсibilизация — значительно превосходит десенсibilизацию в области поглощения AgHal. Поэтому для ряда красителей самодесенсibilизация фактически может определять саму эффективность спектральной сенсibilизации. Суперсенсibilизация рассматривается также с химических позиций как ингибирование процессов самодесенсibilизации красителей.

Ил. 27. Табл. 2. Библиогр. 150 назв.

УДК 535.215+541.147+77.01

Горяев М. А. Полупроводниковые свойства фотографических материалов // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

Рассмотрены основные полупроводниковые свойства галогенидов серебра в реальных эмульсионных микрокристаллах и модельных светочувствительных системах. Показано, что эти свойства в значительной мере определяются энергетической структурой и другими параметрами локальных электронных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Прослежена динамика изменения локальных состояний и их участие в фотографическом процессе при химической и спектральной сенсibilизации фотоматериалов.

Ил. 4. Табл. 1. Библиогр. 71 назв.

УДК 771.534

Астров Ю. А., Желев В. Агрегация фотолитического серебра в AgBr как последовательность твердофазных химических реакций // Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

Рассмотрены результаты исследования нестабильности центров проявления (ЦП) в напыленных слоях бромида серебра. Делается попытка описания процесса агрегации с позиций последовательности твердофазных химических реакций, дефицитным исходным продуктом которых являются свободные электроны, а движущей силой — понижение их химического потенциала. Такой подход совместим с концепцией Герни—Мотта, исключает необходимость введения представлений критического зародышеобразования и дает возможность установить связь между процессом агрегации и явлением регрессии скрытого изображения.

Ил. 11. Библиогр. 65 назв.



УДК 771.535

Резников М. А., Фок М. В. Устойчивость серебряных кластеров на поверхности галогенида серебра/Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

На основе представлений о равновесии частиц серебра с кристаллом сделан вывод о наличии максимума химического потенциала частицы, разделяющего первичные малоатомные кластеры серебра и вторичные частицы, обладающие металлическими свойствами. Квazi-классический расчет указывает наличие такого максимума, соответствующего минимуму энергии ионизации и электронного сродства частицы в зависимости от ее размера, для десятиатомного кластера. Предложена конкретная физическая модель, описывающая природу энергетического барьера зародышеобразования в системе малоатомных серебряных частиц на поверхности кристалла AgHal. Рассмотрены условия их электронного равновесия и последовательность захвата электрона и иона серебра в процессе роста частицы.

Ил. 4. Библиогр. 33 назв.

УДК 771.534.1+77+773

Красный-Адмони Л. В. Фотографические галогенсеребряные системы с каталитическим усилением/Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1986. Т. 24.

Рассмотрены принципиальные возможности и особенности механизма ряда процессов каталитического усиления изображений на фотографических галогенсеребряных материалах. Данные, полученные в результате исследования основных стадий процесса физического проявления, позволяют показать соответствие этих результатов представлениям «хемосорбционного» механизма. Отмечены некоторые различия механизма процессов каталитического обрзоования красителей на основе перекисных соединений и на основе комплексных соединений Со(III). Рассмотрены материалы свидетельствуют о перспективности фотографических галогенсеребряных систем с каталитическим усилением.

Ил. 8. Табл. 8. Библиогр. 91 назв.

## УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XXIV

Актуальные проблемы  
фотографических процессов

Утверждено к печати

Научным советом по проблеме

«Фотографические процессы регистрации информации»  
и Институтом электрохимии им. А. Н. Фрумкина  
Академии наук СССР

Редактор Н. Г. Явкина

Художественный редактор Г. П. Валлас

Технический редактор И. В. Бочарова

Корректоры Н. Г. Васильева, Н. Б. Габасова

ИБ № 29254

Сдано в набор 15.07.86. Подписано к печати 2.10.86.  
Т-15666. Формат 70×108/16. Бумага типографская № 1.  
Гарнитура литературная. Печать высокая  
Усл. печ. л. 16,1. Усл. кр. отт. 16,45. Уч.-изд. л. 16,7.  
Тираж 1100 экз. Тип. зак. 4942. Цена 2 р. 50 к.

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство «Наука»

117864 ГСП-7, Москва, В-455, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»  
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6





В издательстве «Наука»  
готовятся к выпуску  
во II кв. 1987 г.  
следующие книги:

Лотник С. В., Казаков В. П.  
**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ  
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ**

15 л.

В монографии обобщены и систематизированы данные о низкотемпературных твердофазных хемилюминесцентных реакциях. Рассмотрены кинетика и механизм этих реакций. Значительное внимание уделено исследованию возможности использования низкотемпературной хемилюминесценции для изучения кинетики фазовых превращений многоатомных замороженных систем при их нагревании и охлаждении.

Книга рассчитана на специалистов в области физической химии, занимающихся вопросами люминесценции, фотохимии, физики и химии твердого тела.

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ**

22 л.

В сборнике рассмотрены современное состояние проблемы анализа высокочистых веществ, перспективные области их применения и новые требования к химической чистоте материалов. Детально обсуждаются вопросы метрологии высокочистых веществ. Обобщена информация по методам вскрытия, концентрирования и исследования поверхностных загрязнений. Уделено внимание анализу важнейших материалов высокой чистоты для новых областей науки и техники.

Книга предназначена для специалистов в области аналитической химии и материаловедения.



2 р. 50 к.

10-12