

П. Д. ДАНКОВ

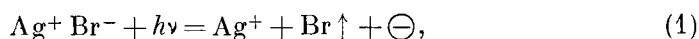
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОЯВЛЕНИЯ СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

(Представлено академиком В. А. Кистляковским 30 VI 1939)

1. Несмотря на громадные успехи в области теории образования ⁽¹⁾ и проявления ⁽²⁾ скрытого фотографического изображения, картина механизма этих явлений составлена из кусков, еще недостаточно связанных друг с другом. Она содержит также существенные пробелы, что вызывает известное неудовлетворение и даже сомнения в справедливости по существу правильных представлений.

В настоящем исследовании предпринята попытка более исчерпывающего анализа механизма образования и проявления скрытого фотографического изображения. Для этой цели оказалось необходимым принять во внимание принципы ориентационного соответствия и соответствия размеров, выдвинутые мною ⁽³⁾ как общие предпосылки процессов, развивающихся на границе двух фаз. Вместе с тем в предлагаемую схему вошло понятие об электрорекристаллизационном характере выделения металла при восстановительных процессах ⁽⁴⁾.

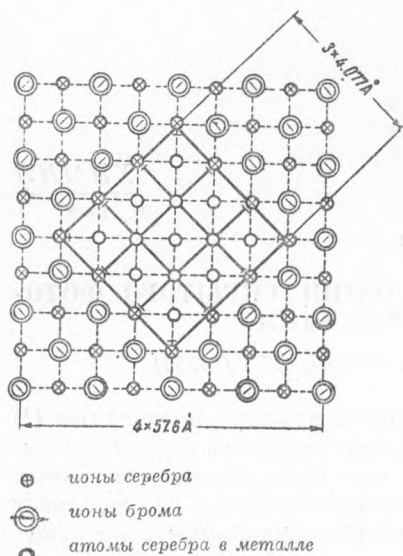
2. Явление образования скрытого фотографического изображения развивается при фотохимическом процессе [Фаянс ⁽⁵⁾, Шепшард ⁽⁶⁾]:



Эта схема находится в полном согласии с опытным материалом Коха и Крайса и Гартунга ⁽⁷⁾, а в особенности Поля и сотрудников ⁽⁸⁾ и М. В. Савостьяновой ^(1,9). В работах последней было с очевидностью показано, что скрытое фотографическое изображение состоит из кристаллизационных центров не атомарной, а коллоидальной степени дисперсности. Как видно из дальнейшего изложения, для достижения подобного состояния нет необходимости в значительных передвижениях атомов серебра для образования сравнительно крупных частиц. Вместе с тем оказывается, что второе из записанных уравнений ($\text{Ag}^+ + \ominus \rightarrow \text{Ag}$) должно быть несколько модифицировано.

С точки зрения принципа ориентационного соответствия процесс кристалл $[\text{Ag}^+ \text{Br}^-] + h\nu = \text{кристалл} [\text{Ag}] + \text{Br} \uparrow$ должен протекать тем наиболее простым путем, при котором атомы (ионы) серебра в максимальной мере сохранили бы свою ориентацию. Принцип соответствия размеров

обуславливает минимальное перемещение атомов во время процесса. И то и другое для рассматриваемого случая выполняется в чрезвычайно совершенной форме. На фиг. 1 показано, что пространственная решетка бромистого серебра может перейти в решетку серебра без изменения ориентации атомов металла, причем комплекс плоскостей куба {100} в решетке $[Ag^+Br^-]$ будет отвечать плоскостям октаэдра {110} и куба (001) в решетке $[Ag]$. Вместе с тем, в согласии с принципом соответствия размеров, расстояния



Фиг. 1. Пространственная решетка бромистого серебра с чередующимися ионами серебра и брома. Ионы серебра соединены жирными сплошными линиями и образуют плоские системы с параметрами, отвечающими кристаллической решетке металлического серебра. Пространственная фигура, получающаяся при сочетании таких плоских сеток, не вполне отвечает элементарной ячейке серебра, а именно в направлении вертикальной оси параметр на 26% больше, чем для элементарной ячейки серебра

между атомами серебра в плоскостях куба (001), сохраняющих свое наименование и после превращения бромистого серебра в металл, совершенно не изменяются после удаления брома из кристаллической решетки. Последнее может быть проверено путем простого расчета, показывающего, что диагональ кубической плоскости в кристаллической решетке серебра ($a = 4.077 \text{ \AA}$), равная $\sqrt{2} \cdot (4.077)^2 = 5.76 \text{ \AA}$, с точностью до второго знака равна постоянной решетки бромистого серебра ($a_{AgBr} = 5.76 \text{ \AA}$). Для возникновения плоскости (001), вполне идентичной плоскости куба (001) в ячейке металла, необходимо перемещение вверх атома серебра из ближайшей нижней плоскости (001), из которой также удалены атомы брома путем фотохимического акта. Ясно, что покидающий кристаллическую решетку атом брома оставляет электрон во «владение» не только одного своего соседа, а целой их совокупности, представляющей собой уже систему с заметно сниженными потенциальными барьерами для перемещения электрона и большим числом электронных уровней энергии⁽¹⁰⁾. Поэтому второе из записанных раньше уравнений должно быть уточнено таким образом, чтобы обнаруживался непосредственный переход кристалла из ионов Ag^+ в металлический кристалл



Конечно, возникшее образование представляет собой некоторую переходную ступень к истинной металлической решетке, характерной для массивных металлов. Но оно уже обладает рядом характерных признаков металлического состояния. При достаточно глубоком воздействии света количество атомов брома, покинувших кристалл $[AgBr]$, будет настолько велико, что образовавшаяся система плоских решеток металлического серебра без изменения ориентации придет к состоянию равновесия путем перемещения относительно друг друга на 26% (от 5.76 Å до 4.077 Å). Этот процесс приведет к такой системе атомов серебра, которая будет переходной формой, более близкой к металлическому состоянию. Дальнейшее увеличение размеров подобного сочетания атомов серебра приведет их к настоящему металлическому состоянию.

Указанные соотношения с несколько меньшим успехом приложимы к возникновению скрытого фотографического изображения на зернах

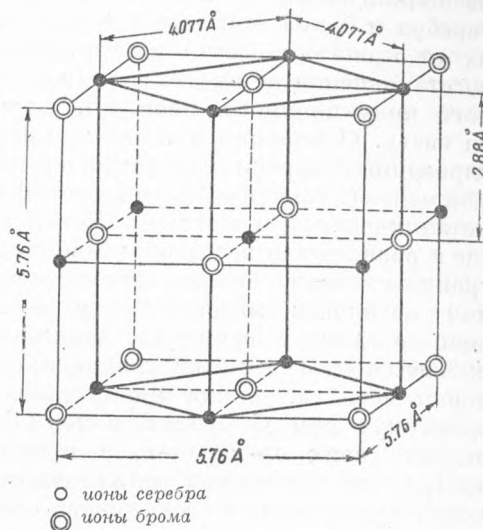
хлористого серебра. В этом случае в недостаточной мере будет удовлетворен принцип соответствия размеров, так как диагональ у кубической плоскости в ячейке серебра (5.76 Å) отличается от ребра кубической ячейки хлористого серебра ($a = 5.54 \text{ Å}$) на 3.8%. С этим обстоятельством, очевидно, и связана затруднительность применения хлористого серебра, как фотографического материала. Наоборот, бромистое серебро, для которого нет указанного ограничения, обладает высокой технической ценностью и распространением.

Предварительный анализ явлений, протекающих в каменной соли (и других щелочногалогенидных солях), облучаемой источником света с короткой длиной волны, например рентгеновскими лучами, и дальнейших превращений в кристалле при его тепловой и световой обработке также дает удовлетворительные соотношения, рассмотрению которых будет посвящена особая статья.

3. Переходя к вопросу о проявлении скрытого фотографического изображения, следует, в согласии с А. И. Рабиновичем (11), подчеркнуть, что процесс развивается именно на границе [Ag] [AgBr].

Однако отмечаемая в работах А. И. Рабиновича необходимость преимущественной адсорбции проявителя на этой границе не является необходимым условием для развития явления.

Согласно развитой мною схеме (4) процессов восстановления металла из раствора его соли, возникающий в начальной стадии процесса кристаллик металла является микроскопическим электродом, на котором развивается двойной процесс: отдача электронов восстановителем и электрокристаллизация металла. Здесь играет громадную роль характерная особенность металлического тела: подвижность электронов, облегчающая возможность пространственного разделения процессов отдачи и восприятия электронов между взаимодействующими частицами, находящимися вблизи поверхности металла. Действительно, восстановитель должен отдать электрон, а ион металла обязан воспринять последний для того, чтобы процесс восстановления был воспроизведен. Конечно, удачные встречи реагирующих частиц в одном и том же месте металлической поверхности должны иметь место, но число таких встреч неизмеримо меньше числа благоприятных столкновений каждой частицы в отдельности с поверхностью металла. Поэтому отдача и восприятие электронов, проведенные



Фиг. 2. Кристаллическая плоскость (100) кристалла [AgBr]. В середине атомы брома удалены и их заменили атомы серебра, пришедшие из соседнего более глубокого положения в кристалле. Подобная система атомов образует «плоский металлический зародыш». Крайние атомы зародыша в одинаковой мере относятся как к кристаллу [AgBr], так и к зародыщу. Принимая их совокупность, как положительную (внешнюю) обкладку двойного слоя у «передвигающегося» катода и допуская вместе с тем, что середина зародыша представляет собой восстановительный электрод, воспринимающий электроны, увидим, что указанная система представляет собой особого рода элемент, который будет действовать при движении соседних ионов брома от кристалла в жидкий раствор (перпендикулярно к плоскости чертежа), куда погружен экспонированный на свету кристаллик [AgBr], и «приближении» ионов серебра за счет распространения границ «передвигающегося» катода

через посредство металлической поверхности, будут приводить к эффекту, неизмеримо более значительному, чем непосредственное взаимодействие частиц друг с другом.

Для случая взаимодействия кристалла бромистого серебра с органическими восстановителями, применяемыми в фотографии, дело обстоит несколько иначе, так как в раствор поступает очень небольшое число ионов серебра и брома, которые едва ли смогут далеко отойти от места отрыва их от кристалла, если восстановление способно развиваться. Процесс восстановления не происходит (а если наступает, то после очень длительного индукционного периода), если кристалл не был экспонирован на свету. Освещение кристалла приводит к образованию строго ориентированных и крепко связанных с решеткой бромида частиц серебра с более или менее (в зависимости от интенсивности освещения) ярко выраженными металлическими свойствами. При этом возникает граница металл—бромид, где и развивается восстановление при проявлении (фиг. 2). Преимущества границы металл—бромид, как места интенсивного протекания восстановления очевидны: материал для восстановления находится в ближайшем соседстве с границей; металлический зародыш находится в ближайшем контакте с этой границей; отдача электрона восстанавливаемым ионам металла должна происходить на границе очень легко (затруднения возникнут при десорбции ионов брома, которые при проявлении не отдают своих электронов, а покидают поверхность вместе с ними); восприятие электронов металлическими зародышами от восстановителя может происходить во всех точках поверхности восстановленного металла, а не только на границе, где присутствие крупных молекул восстановителя будет в большей мере затруднять процесс, чем способствовать ему. Таким образом, процесс восстановления разделяется на две части: 1) на границе металл—бромид происходит переход электронов металла к восстанавливаемым ионам (а может быть просто «обобществление» новых ионов и включение их в коллектив ионов, образующих металлический зародыш, при наличии избытка электронов, полученных от восстановителя), 2) по всей свободной металлической поверхности происходит передача электронов от восстановителя к металлу. Оба условия предполагают быстрое возрастание скорости восстановления, так как поверхность металла с течением времени увеличивается, а граница металл—галогенид все более и более расширяется и углубляется («передвигающийся» катод).

Введение рассмотренного корректива в теорию проявления не изменяет термодинамических положений, выражаемых уравнениями для электродных потенциалов, применявшимися до сих пор различными авторами (12). Теперь эти уравнения будут отображать не только термодинамические условия процесса, но и реальное их отношение к действительно протекающим электродным явлениям.

Развитие процесса проявления, так же как и образование скрытого фотографического изображения, должно удовлетворять принципам ориентационного соответствия и соответствия размеров кристаллических решеток Ag и AgBr, что и обнаруживается при более детальном исследовании явления.

4. В связи с развитой в настоящей статье теорией фотографических процессов следует остановиться на механизме некоторых явлений, не нашедших объяснения до сих пор.

Эффект Гершеля, заключающийся в ослаблении или исчезновении скрытого фотографического изображения (вызванного освещением белым или синим светом) при освещении его красным светом оставался до сих пор загадочным. Однако в свете теории ориентационных соответствий

и соответствия размеров эффект Гершеля становится понятным. При сохранении отвечающих галогениду ориентации и расстояний атомов серебра в плоских металлических решетках, представляющих собой скрытое фотографическое изображение, возможно обратное замещение мест, освобожденных от ионов брома, теми ионами брома, которые способны диффундировать из внутренних или ближайших поверхностных участков бромистого серебра, незатронутых предварительным освещением белым или синим светом. Подобной способностью к диффузии в кристаллической решетке будут обладать только те ионы брома, которые имеют энергию, большую некоторого значения E ; число таких ионов будет пропорционально экспо-

ненициальному выражению $e^{-\frac{E}{kT}}$. Очевидно, если величина E равна или меньше $h\nu'$, где ν' —частота освещающего красного света, то все ионы, воспринявшие такие кванты, будут перемещаться в соседние свободные места или, вообще, в места с меньшей их концентрацией.

Однако частота света не должна быть слишком велика (повидимому, меньше, чем $6 \cdot 10^{14}$), так как освещение светом большой частоты может вызвать дополнительный фотохимический акт уже в поверхностном слое, причем произойдет выделение атома брома из кристаллической решетки, а не только перемещение его внутри последней. Вероятность указанных соотношений еще больше увеличивается ввиду большего коэффициента поглощения лучей с малыми длинами волн, чем с длинными. Более легко проходящие внутрь кристалла лучи длинноволновой части спектра будут вызывать эффект Гершеля сравнительно более успешно, чем коротковолновые лучи.

С рассмотренным явлением, очевидно, очень тесно связано явление поляризации, которое в этой краткой статье мы не можем обсудить.

5. Не менее интересно истолкование эффекта Вейгерта⁽¹³⁾, заключающегося в том, что фотографический слой (после экспозиции на белом свете), освещенный пучком поляризованного света (тоже лучами длинноволновой части спектра) оказывается анизотропным (дихроичным). Это явление было охарактеризовано Чердынцевым⁽¹⁴⁾, как ограниченное развитие эффекта Гершеля, приводящее к сокращению размеров частиц, составляющих скрытое фотографическое изображение. Однако подобное сокращение происходит в одном каком-либо, но общем для всех зерен фотографического слоя направлении. Поэтому предполагаемые, например шаровой формы частицы, превращаются в эллипсоидальные с длинной осью, одинаково направленной для всех частиц слоя. Как известно, такое сочетание частиц оказывается анизотропным по отношению к лучам видимого света.

Однако в работе Чердынцева механизм явления не был исследован. С точки зрения развитых здесь представлений эффект Вейгерта становится понятным. Диффузия ионов брома в кристаллической решетке протекает не беспорядочно, а по определенным направлениям, например в одной из плоскостей, в пересечении которых находится ион брома. Возбуждение поляризованным светом векториально в соответствии с векториальной природой возбудителя. В силу этого, перемещение ионов брома под влиянием лучей длинноволновой части спектра, согласно выше описанной схеме, будет происходить только в тех плоскостях, где амплитуда колебаний света может достигать своего максимума. В силу этого металлические сочетания атомов серебра, возникшие предварительно, будут нарушаться атомами брома, прибывающими только в тех направлениях, которые совпадают с плоскостью, перпендикулярной к плоскости поляризации света.

6. Настоящее исследование находится только в начальной стадии своего развития. Несмотря на это оно дает ответы на многие вопросы теории фотографических процессов. Нет сомнения, что дальнейшая разработка выдвиг-

нутых здесь положений приведет к еще более исчерпывающим вопросам результатам.

Вместе с этим нельзя не указать на то, что приложение, которое нашли принципы ориентационного соответствия и соответствия размеров, а также новая схема механизма восстановления металлов в области фотографии, убеждает в необходимости исследовать с указанных точек зрения другие гетерогенные превращения, развивающиеся при фотохимических явлениях.

7. В заключение кратко подытожим материал настоящего исследования.

а) Дана схема образования скрытого фотографического изображения на основе принципов ориентационного соответствия и соответствия размеров и представления о переходных металлических состояниях.

б) Дана схема механизма проявления с точки зрения электродной теории восстановления металлов и указанных выше принципов соответствия.

в) Как следствие, вытекающее из предложенной теории, описано истолкование эффектов Гершеля и Вейгерта.

г) Указана возможность применения предложенной здесь теории к явлениям превращения в твердых телах под влиянием лучистой энергии.

Коллоидо-электрохимический институт
Академия Наук СССР

Поступило
5 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Савостьянова, Усп. физ. наук, **11**, 451 (1931). ² А. Рабинович, Современ. успехи научной фотографии (1937). ³ П. Данков, ДАН, XXIII № 6 (1939). ⁴ П. Данков, ДАН, XXIV, № 9 (1939). ⁵ K. Fajans, Chem. Ztg., 66 (1921); Z. Elektroch., **28**, 499 (1922). ⁶ S. Sheppard a. A. Trivelli, Photogr. Journ., **61**, 403 (1921). ⁷ P. Koch u. B. Kreis. Z. Phys., **32**, 384 (1925); E. Hartung, Jour. Chem. Soc., **125**, 2198 (1924). ⁸ R. Hilsch и K. Pohl, Z. Phys., **64**, 606 (1930). ⁹ M. Savostjanova, Acta physicochim. URSS, **3**, 345 (1935); Журн. физ. химии, **7**, 258 (1936). ¹⁰ De-Boer u. Kraak, Rec. trav. chim. des Pays-Bas., **55**, 941 (1936). ¹¹ A. Rabinowitsch, Zeit. wiss. Photogr., **33**, 57 (1934); Журн. физ. хим., **4**, 630 (1933); A. Rabinowitsch u. S. Peissachowitsch, Zeit. wiss. Photogr., **33**, 94 (1934); Журн. физ. хим. **7**, 467 (1936); **4**, 641 (1933). ¹² Г. Фаерман, см. обзор А. Рабиновича (²); R. Evans a. W. Hanson, Jour. Phys. Chem., **41**, 509 (1937). ¹³ F. Weigert u. Matueis, Koloidchem. Beihefte, **39**, 381 (1933); ¹⁴ S. Cerdyncew, Acta phys. chim. URSS, **3**, 355 (1935); Журн. физ. хим., **7**, 265 (1936).