

И. И. БРЕЙДО и Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ

О ПРИРОДЕ СПЕКТРАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
СОБСТВЕННОЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ГАЛОИДОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 14 I 1949)

В 1939—1940 гг. авторы подвергли детальному исследованию ⁽¹⁾ спектральное распределение «собственной» светочувствительности фотографических слоев, присущей галоидному серебру, составляющему фотохимически активную основу слоя. Полученные тогда ⁽²⁾ результаты показали, что спектральная светочувствительность S_λ имеет максимум в сине-фиолетовой части спектра, причем, как видно из кривых рис. 1, высокочувствительные материалы характеризуются максимумом при $\lambda = 425\text{—}450$ м μ с последующим сравнительно быстрым падением светочувствительности в коротковолновой области, а низкочувствительные материалы — максимумом около $\lambda = 400$ м μ с более медленным падением в ультрафиолетовой области. Впоследствии ⁽³⁾ было установлено, что форма кривой спектральной светочувствительности определяется в основном составом твердой фазы фотографической эмульсии. Было, наконец, установлено ⁽²⁾, что для большинства материалов наблюдается падение коэффициента контрастности γ_λ с уменьшением длины волны, причем это падение особенно значительно в области $\lambda = 330\text{—}400$ м μ ; однако для части высокочувствительных материалов коэффициент контрастности остается почти неизменным по спектру.

Казалось естественным ожидать, что фотохимическая светочувствительность фотографического слоя тем больше, чем больше поглощение света галоидным серебром последнего. В длинноволновой части области собственной светочувствительности это действительно и имеет место ⁽⁴⁾. Однако в ультрафиолетовой части спектра картина становится совершенно иной: коэффициент поглощения массивного галоидного серебра с уменьшением длины волны ультрафиолетового излучения быстро возрастает ⁽⁵⁾, а светочувствительность фотографического слоя при этом, как мы уже

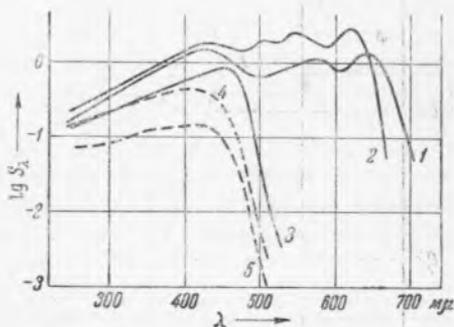


Рис. 1. Кривые спектрального распределения светочувствительности различных фотографических слоев. 1 — пленка Панхром IX ГУКП; 2 — кинопленка Superpan, Agfa; 3 — высокочувствительные несенсибилизированные пластинки НИКФИ; 4 — позитивная кинопленка ГУКП; 5 — диапозитивные пластинки ГУКП

указывали, падает. Можно было бы думать, что это противоречие связано с тем, что оптические свойства монокристаллов галоидного серебра могут существенно отличаться от оптических свойств высокодисперсного галоидного серебра эмульсионного слоя, прежде всего вследствие большой роли многократного отражения света от граней микрокристаллов. Поскольку оптические свойства эмульсионных галоидосеребряных слоев почти не изучены, нами было предпринято соответствующее исследование спектрального хода поглощения и отражения света этими слоями.

Для измерения относительных количеств энергии, поглощенной и отраженной фотографическим слоем, являющимся сильно рассеивающей свет средой, нами был усовершенствован применявшийся ранее для подобных целей метод Вейгерта (6). Объектами исследования служили специально политые тонкие эмульсионные пленки без подложки. Приемами фотографической фотометрии определялись оптическая плотность пленки и ее коэффициент отражения. Из этих двух величин вычислялось относительное поглощение A_λ , под которым понималось отношение поглощенного слоем потока к потоку, упавшему на слой.

Результаты измерений спектрального хода относительного поглощения приведены на рис. 2 для нескольких фотографических слоев, различающихся составом твердой фазы.

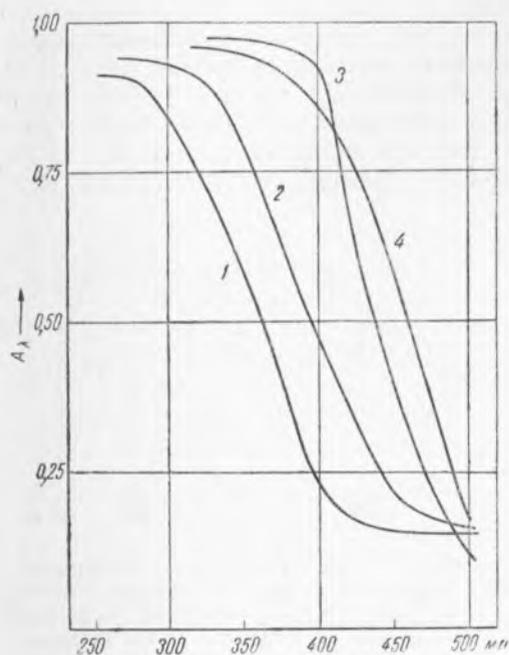


Рис. 2. Спектральный ход относительного поглощения фотографического слоя при различном составе твердой фазы эмульсии: 1 — AgCl; 2 — AgBr; 3 — AgJ; 4 — AgBr : AgJ = 70 : 30

Оказалось, что во всех случаях относительное поглощение неуклонно возрастает с уменьшением длины волны.

Следовательно, нет существенного различия между спектральным ходом поглощения массивного и высокодисперсного галоидного серебра.

Поскольку понижение спектральной светочувствительности с уменьшением длины волны имеет место в той области спектра, где относительное поглощение очень велико, мы приходим к заключению, что при высоком поглощении фотографическая эффективность света падает. Это может объясняться либо (а) тем, что падает светочувствительность самих эмульсионных кристаллов, образующих слой, либо (б) тем, что слой в целом становится столь мало проницаемым для излучений, что почернение может образовываться лишь в поверхностной части слоя.

С целью выяснения справедливости предположения (а) нами была измерена кривая спектральной светочувствительности самих эмульсионных зерен, для чего были приготовлены тонкослойные пленки, содержащие практически один ряд галоидосеребряных кристаллов, не экранирующих, следовательно, друг друга. Критерием светочувствительности в этом случае служила определенная доля (50%) проявленных зерен среди всей совокупности эмульсионных кристаллов. Из рис. 3, содержащего искусственно совмещенные при $\lambda = 365 \text{ м}\mu$ кривые спектральной светочувствительности обычного и тонкого фотографического слоев (в данном слу-

чае эмульсии пластинок Изоорто), видно, что кривые фундаментально различаются между собой. Кривая для тонкослойной пленки, характеризующая спектральную светочувствительность самих эмульсионных зерен, неизменно повышается с уменьшением длины волны, т. е. ее характер качественно не отличается от характера кривой поглощения как массивного, так и высокодисперсного галоидного серебра. Специальными опытами было доказано, что это различие ни в какой мере не связано с поглощением света промежуточной между кристаллами средой — желатином.

Для проверки предположения (б) рассмотрим, как распределяется поглощенная фотографическим слоем лучистая энергия разных длин волн в его толще с точки зрения фотографического использования этой энергии.

Это распределение для каждого данного слоя может быть охарактеризовано глубиной проникновения почернения проявленного слоя в толщу последнего (т. е. глубиной, на которой действующая экспозиция лежит еще выше порога почернения); условимся называть эту глубину эффективной толщиной эмульсионного слоя. Были сделаны и сфотографированы поперечные микросрезы почернений, полученных на проявленных исследуемых слоях. Оказалось, что при средних плотностях почернений эффективная толщина слоя при действии коротковолновых излучений меньше, чем истинная толщина слоя; для разных слоев соответствующая предельная длина волны различна. В особенности сильно выражено это явление при наименьшей из использованных нами длин волн $\lambda = 254 \text{ м}\mu$, где эффективная толщина при $D = 1$ составляет около $1/3$ истинной толщины слоя.

Мы приходим, таким образом, к следующему объяснению природы спектрального распределения собственной светочувствительности галоидосеребряных фотографических слоев (7).

При малом поглощении лучистой энергии фотографическим слоем (длинноволновая область «собственной» светочувствительности) освещенность у основания слоя (у подложки) мало отличается от освещенности на поверхности его, и эмульсионные кристаллы, расположенные как на поверхности, так и в глубине, находятся приблизительно в одинаковых условиях. В таком случае светочувствительность слоя тем больше, чем большее количество квантов поглощается каждым эмульсионным кристаллом, и, следовательно, светочувствительность с уменьшением длины волны возрастает соответственно возрастанию поглощения галоидного серебра.

При сильном поглощении лучистой энергии фотографическим слоем (коротковолновая область «собственной» светочувствительности) освещенность быстро убывает от поверхности слоя в глубину, и поэтому эмульсионные кристаллы, находящиеся в нижних частях слоя, оказываются в существенно отличных условиях освещения по сравнению с поверхностными кристаллами. Кристаллы, лежащие в глубине, начинают принимать участие в образовании фотографического почернения только при очень больших экспозициях; индивидуальная «эффективная» светочувствительность эмульсионных кристаллов по отношению к свету, упавшему на поверхность слоя, оказывается функцией глубины залегания кристалла в слое. В то время как поверхностные кристаллы могут поглотить

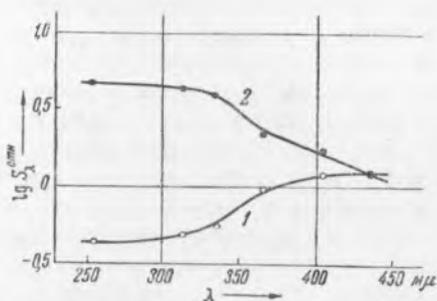


Рис. 3. Спектральное распределение светочувствительности обычного и очень тонкого слоев эмульсии пластинок Изоорто: 1 — обычный слой, 2 — тонкий слой

значительно большее количество квантов, чем это необходимо для того, чтобы кристаллы стали проявляемыми, глубоко расположенные кристаллы могут быть практически еще совершенно незасвеченными. Это приводит к неэффективному использованию поглощенной энергии (поскольку избыток поглощенных поверхностными кристаллами квантов не отражается особенно существенно на их проявляемости) и, следовательно, к понижению светочувствительности с ростом поглощения. Этим и объясняется падение светочувствительности с уменьшением длины волны ультрафиолетового излучения.

Различное положение максимумов собственной светочувствительности у слоев с разным составом твердой фазы объясняется различным положением длинноволновой границы поглощения различных галогенидов серебра и их смесей. Чем дальше в ультрафиолетовую область смещено поглощение, тем при меньших длинах волн будет расположен максимум светочувствительности; действительно, у почти не поглощающих в видимой области хлоросеребряных слоев максимум светочувствительности лежит при $\lambda \cong 340$ м μ .

Теми же причинами объясняется наблюдаемое изменение коэффициента контрастности. Этот последний есть мера однообразия эмульсионных кристаллов по их индивидуальной светочувствительности. Различие светочувствительности кристаллов обусловлено в основном физико-химическими причинами (наличие нарушений и примесей в кристаллической решетке галоидного серебра, размеры кристаллов). При сильном поглощении света в слое возникает добавочное различие в индивидуальной «эффективной» светочувствительности кристаллов по вышеописанным чисто оптическим причинам; это приводит к понижению коэффициента контрастности. Чем более однородны кристаллы по исходной светочувствительности (высокие значения γ), тем сильнее будет проявляться влияние роста поглощения слоя на коэффициент контрастности — тем сильнее будет убывать γ с уменьшением длины волны. Чем более разнообразны кристаллы по исходной светочувствительности (низшие значения γ), тем влияние роста поглощения будет меньше — тем слабее будет меняться γ с длиной волны ультрафиолетового излучения. Как показывают экспериментальные данные (2), так это и происходит на самом деле. К тем же выводам приводит наглядное геометрическое построение, предложенное недавно Уэббом (8).

Государственный оптический институт
Ленинград

Поступило
16 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховский, ДАН, 28, 703 (1940).
² И. И. Брейдо, ЖТФ, 14, 199 (1944); Ю. Н. Гороховский, ЖТФ, 12, 357 (1942). ³ И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховский, ЖФХ, 18, 152 (1944).
⁴ J. Eggert u. M. Biltz, Wiss. Veröff. Agfa, 6, 23 (1939). ⁵ H. Fesefeldt u. Z. Gyulai, Gött. Nachricht., Phys.-Math. Kl., 226 (1929). ⁶ F. Weigert, Z. phys. Chem., 99, 499 (1921). ⁷ И. И. Брейдо, Канд. диссертация, Л. 1947.
⁸ J. H. Webb, J. Opt. Soc. Am., 38, 27 (1948).