

И. М. РАТНЕР и А. А. ТИТОВ

**РОЛЬ ВНУТРЕННИХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ФОТОЛИЗЕ ЭМУЛЬСИИ В ПРОЦЕССЕ СОЗРЕВАНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 23 VI 1951)

В настоящее время можно считать установленным (1), что решающее влияние на максимальную светочувствительность, достигаемую в стадии второго созревания эмульсии, оказывает нарушение однородности внутри эмульсионных микрокристаллов. Эти нарушения в виде так называемых «внутренних центров» возникают обычно в стадии одновременного протекания рекристаллизации галоидосеребряных микрокристаллов и топхимической реакции взаимодействия последних с некоторыми химическими активными компонентами желатины.

Нами была исследована роль серебряных центров, образовавшихся внутри эмульсионных микрокристаллов путем фотолитического разложения последних в процессе их роста (рекристаллизации), т. е. во время первого созревания эмульсии.

Фотографическая эмульсия готовилась путем приливания в два приема (при интенсивном перемешивании) раствора аммиаката серебра в раствор бромистого калия, содержащий желатину и нитрит натрия (акцептор брома). Продолжительность каждого приливания (эмульсификации) составляла 2 мин., а промежуток между ними 1 мин. После окончания второй эмульсификации эмульсия выдерживалась при 40° еще 35 мин., после чего следовало выделение бромистого серебра центрифугированием. Выделенный центрифугированием осадок снова диспергировался в свежем растворе желатины для проведения второго созревания. Во время последнего от эмульсии отбирались пробы (5 мл), которые наносились в виде ровного слоя на стеклянные пластинки. Высушенные пластинки подвергались сенситометрическому испытанию.

Засвечивание эмульсии во время первого созревания проводилось от лампы накаливания с цветовой температурой около 3000° К. Для изменения освещенности изменялось расстояние от источника света до освещаемой эмульсии. При этом освещенность поверхности засвечиваемой эмульсии измерялась с помощью объективного люксметра с селеновым фотоэлементом.

На рис. 1 приведены кривые максимальной светочувствительности ($S_{\text{дмакс}}$), достигаемой во втором созревании, а на рис. 2 — соответствующей ей плотности вуали (D_0) в зависимости от логарифма освещенности ($\lg I$).

Засвечивание проводилось: а) во время первой эмульсификации, б) во время второй эмульсификации, в) через 15 мин. после окончания второй эмульсификации и, наконец, г) после окончания первого созревания.

Засвечивание после первого созревания, как и следовало ожидать, приводит к значительному росту плотности вуали, что делает невозможным определение светочувствительности. Значительно больший интерес представляют данные, относящиеся к засвечиванию эмульсии на более ранних стадиях первого созревания, когда образующееся при фотолизе металлическое серебро «зарастает» в процессе рекристаллизации бромистым серебром.

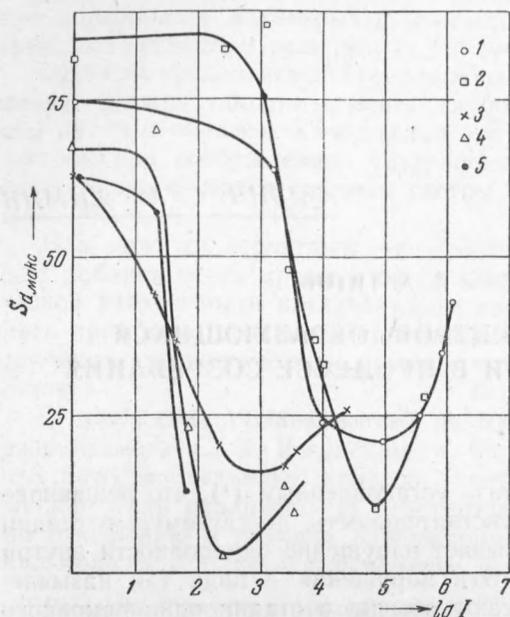


Рис. 1. 1 — засветка в начале первой эмульсификации в течение 30 сек.; 2 — то же 60 сек.; 3 — то же 120 сек.; 4 — засветка во время второй эмульсификации в течение 120 сек.; 5 — засветка через 15 мин. после окончания второй эмульсификации в течение 120 сек.

Характерно, что почти во всех наблюдаемых случаях (исключение представляет засвечивание на поздней стадии созревания, когда возникновение высокой плотности вуали затрудняет определение светочувствительности) светочувствительность с ростом освещенности проходит через минимум.

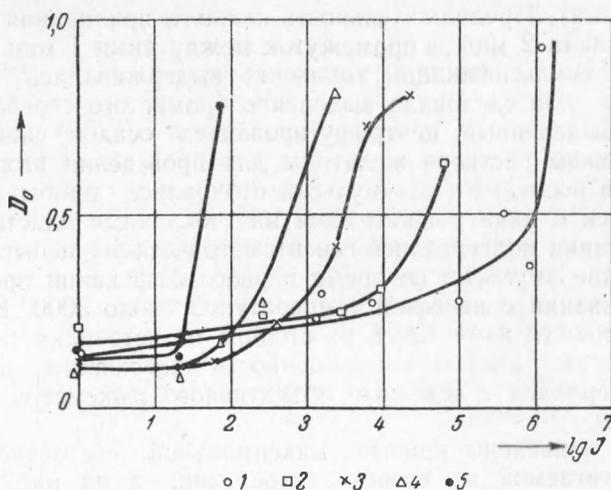


Рис. 2. Обозначения те же, что на рис. 1

Наблюдаемая картина позволяет сделать некоторые выводы как о роли топографии серебряных центров в светочувствительном микрокристалле, так и о некоторых свойствах самих серебряно-металлических центров чувствительности.

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

Внутренние центры, не могущие вступать в соприкосновение с проявителем и, следовательно, катализировать его действие, оказывают влияние лишь на светочувствительность эмульсионных микрокристаллов. При этом активность их действия уменьшается с глубиной залегаания их в кристалле. Как показали результаты наших опытов, засветка эмульсии в течение 5 сек. в самом начале первой эмульсификации даже при освещенностях, превышающих 1 000 000 люксов, не вызывает заметного изменения ни в светочувствительности, ни в плотности вуали.

Десенсибилизирующее действие внутренних серебряных центров хорошо согласуется с более ранними наблюдениями К. В. Чибисова, А. А. Титова и А. А. Михайловой (1); механизм этого действия может быть объяснен конкуренцией внутренних центров с поверхностными за обладание фотоэлектронами. Однако рост светочувствительности после достижения минимума на первый взгляд представляется неожиданным.

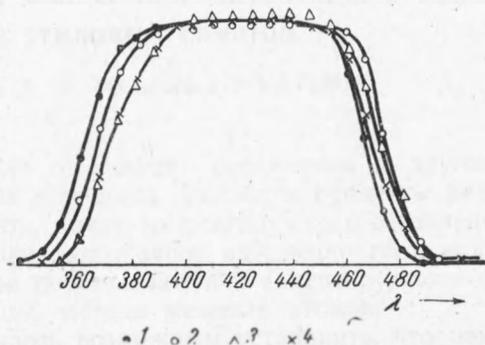


Рис. 3. 1— без засветки; 2— засветка в течение 30 сек., $I = 1500$ люксов; 3— то же, $I = 100\,000$ л.; 4— то же, $I = 1\,000\,000$ л.

На рис. 3 приведена серия кривых, выражающих зависимость плотности почернения от длины волны действующего света. Кривые были построены путем микрофотометрирования изображений спектра, полученных на испытуемых слоях с помощью экспонирования их в дифракционном спектрографе. Кривые рис. 3 свидетельствуют о практически одинаковом распределении светочувствительности по спектру для всех исследованных эмульсий.

Таким образом, рост светочувствительности после достижения минимума вряд ли может быть объяснен тем, что благодаря увеличению размера внутренних серебряных центров их функции как «донора» электронов начинают превалировать над их функциями как «акцептора» (ср. эффект Гершеля).

Благодаря локализованному отложению фотолитического серебра число центров, а следовательно, и вероятность столкновения фотонов с ними остаются относительно небольшими, вследствие чего участие центров в первичном акте фотолиза как доноров электронов оказывается незначительным. Повидимому, более действенным в процессе роста светочувствительности после достижения минимума оказывается явление, связанное с уменьшением активности центров как акцепторов электронов после достижения ими критического («оптимального») размера. Это явление было уже отмечено ранее в другой связи (2).

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

Можно думать, что именно по этой причине происходит также и паде-

ние светочувствительности в процессе второго созревания после достижения максимума и, таким образом, кривая изменения светочувствительности с ростом содержания негаллоидного серебра внутри кристаллов в процессе первого созревания представляет собой как бы обращенную кривую изменения светочувствительности с ростом негаллоидного серебра на поверхности кристаллов в процессе второго созревания.

Авторы приносят благодарность чл.-корр. АН СССР К. В. Чибисову за интерес, проявленный к работе.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
5 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова. Тр. НИКФИ, в. 8, 105 (1948); ЖФХ, 21, в. 6, 643 (1947); ДАН, 70, № 4, 659 (1950). ² Ц. С. Арнольд и А. А. Титов, ДАН, 73, № 6, 1213 (1950).