

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. КИРИЛЛОВ и Е. А. НЕСТЕРОВСКАЯ

**СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ВНУТРЕННИХ ЦЕНТРОВ В ЗЕРНАХ
ЛИППМАНОВСКОЙ ЭМУЛЬСИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 11 X 1952)

Как известно, возникновение фотохимической окраски и скрытого изображения связано с образованием центров, представляющих собой элементарное серебро, которое может выделяться как на поверхности, так и в глубине зерен галоидного серебра. В связи с этим обычно различают внешние центры — поверхностные и подповерхностные* — и внутренние.

Внутренние центры, не проявляемые обычным поверхностным проявителем, оказывают, однако, заметное влияние на светочувствительность фотографических слоев, а также играют значительную роль в ряде явлений, связанных с нарушением закона взаимозаместимости^(2, 3).

Полученный до сих пор экспериментальный материал, несомненно, свидетельствует о том, что внутренние центры играют в фотографическом процессе роль, существенно отличающую их от внешних. В связи с этим высказывается мысль, что и природа внутренних и внешних центров должна быть различной⁽⁴⁾.

Исследование внутренних центров велось до сих пор фотографическими методами, давшими ряд ценных и интересных результатов. Однако проявление этих центров связано с изменением их топографии; это обстоятельство не играет существенной роли, если задачей исследования является распределение центров на поверхности и в глубине зерна, но если речь идет о структурных различиях внутренних и внешних центров, то следует предпочесть методы, при которых топография центров по возможности не нарушалась бы. Этому условию может удовлетворить оптический метод, сводящийся к спектральному исследованию поглощения в зернах эмульсии, освобожденных соответствующей обработкой от поверхностных центров, и сопоставлению спектров таких зерен и необработанных, где преобладающую роль играют, как известно, поверхностные центры.

Исследование производилось на липпмановских эмульсиях с хлористым и бромистым серебром дифференциальным методом, на установке, описанной в предыдущих работах⁽⁵⁾.

Поглощение центров промерялось в области 350—780 м μ с интервалами между точками наблюдения 2,5 м μ в ультрафиолетовой области спектра и 3—5 м μ в видимой. Точность измерений составляла в среднем около 0,03% измеряемой величины. Положение максимума поглощения определялось с точностью до 1—2 м μ .

* Подповерхностные центры располагаются, по В. Ф. Бергу⁽¹⁾, на глубине, не превышающей 10 межатомных расстояний.

Методика сводилась к следующему. Половина пластинки 8×8 см экспонировалась под ртутной кварцевой лампой с фильтром, отсекающей едва заметную часть спектра, до образования слабой, в предельных случаях половины относительно незасвеченной. Получающийся в результате спектр принадлежит как внешним, так и внутренним центрам, с преобладанием внешних. После измерения поверхностные центры устранялись обработкой в течение 2 мин. в 0,1—0,2% растворе двуххромовокислого калия с серной кислотой. После промывки в 1% растворе азотнокислого калия и затем в нескольких сменах дистиллированной воды следовал вторичный промер по спектру. Иногда, главным образом для пластинок с хлористым серебром, применялся 0,2% раствор сулемы.

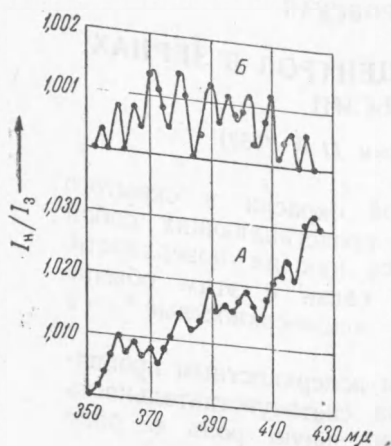


Рис. 1. Спектр поглощения внутренних и внешних центров в AgCl , измеренный в интервале 350—425 мμ.

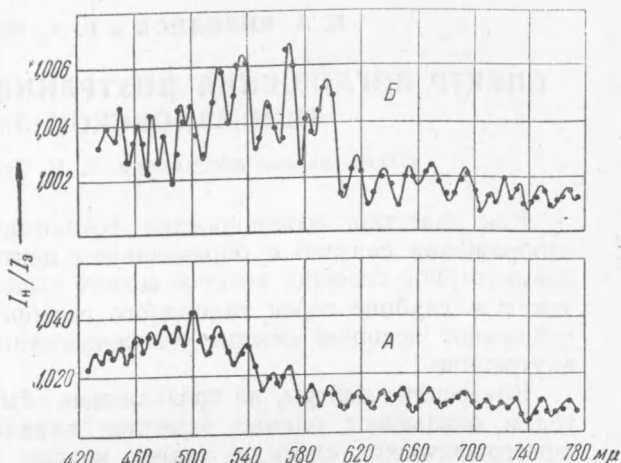


Рис. 2. Спектр поглощения внутренних и внешних центров в AgCl , измеренный в интервале 420—780 мμ.

В одной из серий опытов к двуххромовокислому раствору было добавлено 0,01% бромистого калия; этим имелось в виду устранить полностью не только поверхностные, но и подповерхностные центры (6). Однако заметного влияния этой добавки на характер спектральных кривых обнаружено не было.

Представление о получающихся при этих условиях кривых могут дать рис. 1—4, из которых рис. 1 и 2 относятся к одной из серий измерений для хлористого серебра, рис. 3 и 4 — для бромистого; А — кривые, полученные до обработки, Б — после удаления внешних центров.

На оси абсцисс отложены длины волн в миллимикронах, на оси ординат — отношения светового потока, прошедшего через незасвеченную половину препарата, к потоку, прошедшему через засвеченную половину того же препарата.

Как показывают эти рисунки, спектральные кривые внутренних центров характеризуются системой максимумов, расположенных на тех же местах, что и в обычном спектре фотохимической окраски, но с другим распределением интенсивностей; так, в ультрафиолете центр тяжести в распределении интенсивностей сдвигается в сторону более коротких волн; в видимом спектре выделяются группы максимумов в средней части измеренного участка, интенсивности которых значительно повышены по сравнению с соседними.

Характер спектра внутренних центров не зависит, в пределах измерений, от плотности первоначальной окраски, изменявшейся в наших опытах от более значительной, при которой, однако, можно было еще с

уверенностью проследить тонкую структуру спектра, вплоть до едва уловимой.

Во всех случаях тонкая структура в спектре внутренних центров выступает отчетливее, чем для внешних, вероятно, благодаря значительному уменьшению числа поглощающих центров.

Средние положения максимума до и после удаления поверхностных центров в хлористом и бромистом серебре сведены в табл. 1.

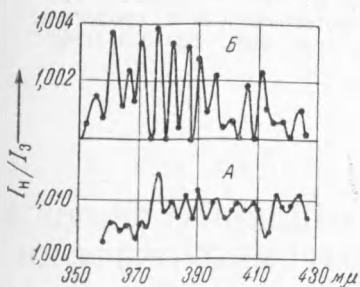


Рис. 3. Спектр поглощения внутренних и внешних центров в AgBr, измеренный в интервале 350—425 мк.

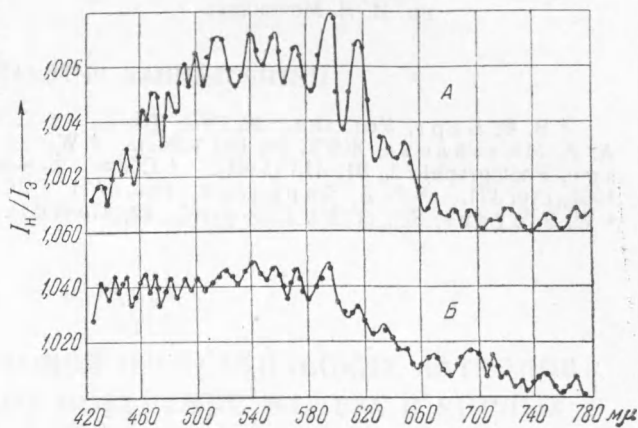


Рис. 4. Спектр поглощения внутренних и внешних центров в AgBr, измеренный в интервале 420—780 мк.

Легко видеть, что в спектре внутренних центров максимумы занимают те же, в пределах точности измерений, места, что и в обычном

Таблица 1

Максимумы поглощения внешних и внутренних центров в мелкозернистых эмульсиях* (спектральные положения максимумов в мк)

Внешние **	355	360	365	370	375	380	385	390	395	402	409	416	422
Внутренние	355	360	365	370	375	380	385	390	395	402	409	416	422
Внешние	430	440	450	461	470	480	490	501	520	540	556	570	
Внутренние	430	440	451	462	470	480	490	500	520	540	555	570	
Внешние	585	596	617	635	650	670	694	710	720	732	750	770	
Внутренние	585	596	616	635	650	670	694	710	720	731	750	770	

* Положения максимумов поглощения для хлоро-бромосеребряных эмульсий совпадают в пределах точности измерений.

** До обработки спектр поглощения обусловлен суммарным действием внешних и внутренних центров с подавляющим преобладанием внешних.

спектре, в котором подавляющую роль играют поверхностные центры; иные максимумы при нашей методике не наблюдаются.

Таким образом, описанные здесь опыты не дают оснований приписывать внутренним центрам природу, существенно отличную от внешних; можно поэтому думать, что особое поведение внутренних центров в фотографическом процессе, резко отличающее их от внешних, обусловлено в основном топографией центров; наблюдавшееся нами перераспределение интенсивностей максимумов может быть, скорее всего, связано с изменением распределения частиц по размерам, также обусловленным различием в топографии.

Эти выводы относятся непосредственно к центрам видимой окраски; однако, как было показано в другой работе, одни и те же частицы играют основную роль в абсорбции зерен как при интенсивной окраске, так и при невидимой; с другой стороны, как было отмечено выше, характер спектра внутренних центров остается неизменным при переходе от

более интенсивной первоначальной окраски до едва заметной. Можно поэтому думать, что аналогичные результаты должны получиться и в предельном случае скрытого изображения.

Научно-исследовательский институт физики
Одесского государственного университета
им. И. И. Мечникова

Поступило
11 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Берг, Усп. хим., **18**, 578 (1949). ² К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, ЖФХ, **21**, 643 (1947). ³ W. Berg, W. Stevens, A. Marriage, Photographic J., **81**, 413 (1941). ⁴ Сborn. Химия фотографических процессов, 1951, стр. 171. ⁵ Е. А. Кириллов, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 533 (1948). ⁶ W. Stevens, Sci. et Ind. Photograph., **22**, 175 (1951).