

Ц. С. АРНОЛЬД

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ОТДЕЛЬНЫМИ СТАДИЯМИ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 14 XI 1952)

Накопленные фотографической наукой данные и в особенности исследования последних лет привели к выводу о химическом единстве всех стадий фотографического процесса (1). Это положение нашло убедительное подтверждение в данных проводившейся нами работы. Вычисленные в ней значения экспериментальной энергии активации для отдельных стадий фотографического процесса (2) свидетельствуют о том, что фотографический процесс в целом есть процесс восстановления галоидного серебра эмульсионных микрокристаллов до металлического. Это справедливо как для процесса образования изображения на всех его стадиях, предполагающего обязательное действие света на фотографический слой, так и для вуалеобразования, не являющегося собственно фотографическим процессом, но неизбежно его сопровождающего.

Из представления о фотографическом процессе как о процессе возникновения и роста на поверхности эмульсионных микрокристаллов каталитически активных центров и данных работы вытекает, что центрами светочувствительности и центрами скрытой вуали служат центры одной и той же природы, а именно: серебряно-металлические центры.

При помощи денситометрического метода оценки количественных изменений, происходящих в фотографическом слое (2), путем сопоставления кинетики протекания отдельных стадий фотографического процесса (образования изображения и вуали) в работе показано, что все они подчиняются закону автокаталитических реакций, по крайней мере в начальных своих периодах.

На рис. 1 приводятся кинетические кривые изменения светочувствительности (1), образования и роста скрытого (2) и видимого (3) изображения в процессах, соответственно, второго созревания, действия света и действия проявителя и роста скрытой (4) и видимой (5) вуали в процессах созревания и проявления фотографической эмульсии. По оси абсцисс отложена продолжительность процессов, по оси ординат — значения оптических плотностей, характеризующих соответствующие оцениваемые величины.

Ход кривых свидетельствует о наличии для всех рассматриваемых стадий фотографического процесса последовательных периодов, характерных для протекания автокаталитических реакций, а именно: индукционного периода и периодов возрастающей и затухающей скоростей. При этом интенсивность автокаталитического процесса восстановления галоидного серебра возрастает с каждой последующей стадией фотографического процесса.

Аналогия в ходе кривых, однако, наблюдается неполностью. Значение светочувствительности, оцениваемой по разности оптических плотностей экспонированного и неэкспонированного участков фотографического слоя, проходит через максимум на известной стадии процесса, тогда как для вуали мы этого не наблюдаем. При этом особенно важным представляется тот факт, что светочувствительность имеет максимальное значение именно в том интервале созревания, в котором скорость вуалеобразования минимальна.

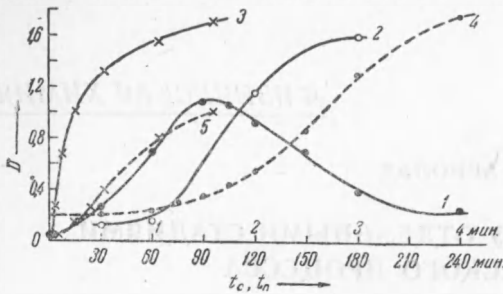


Рис. 1

Представляя, что действие света заключается в укрупнении среднего размера серебряных центров и что скорость фотографического процесса на любой его стадии непосредственно связана с размером этих центров, можно сказать, что свет ускоряет протекание процесса в целом. Иначе говоря, действие света выражается в смещении кинетических кривых светочувствительности по отношению к кривым вуали ближе к началу координат и в соответствующем уменьшении протяженности всех характеристических участков кривых. Благодаря этому прохождение кривой светочувствительности через максимум можно наблюдать через сравнительно непродолжительное время от начала созревания, тогда как для кривых вуали это явление наблюдается лишь при очень большой продолжительности созревания (явление инверсии вуали).

Из представления об единстве фотографического процесса логически вытекает вывод о взаимозаместимости отдельных его стадий. Это означает, что один и тот же фотографический эффект может быть достигнут за счет любой стадии фотографического процесса. Так, оценивая фотографический эффект по величине оптической плотности проявленного слоя, можно сказать, что одного и того же значения оптической плотности можно достигнуть как за счет увеличения продолжительности созревания эмульсии, так и за счет увеличения продолжительности проявления или продолжительности действия света.

Можно также представить, что, совершенно исключив действие света, можно получить такое же значение оптической плотности, соответствующим образом удлинив продолжительность созревания и проявления эмульсии.

В этом случае оптическая плотность будет представлять плотность фотографической вуали, что вполне согласуется с представлением об одинаковой физико-химической природе центров скрытой вуали и центров светочувствительности.

В проведенной работе было установлено, что при известных условиях проявления между продолжительностями созревания и проявления наблюдается простая зависимость, выражаемая следующим уравнением:

$$t_c t_n + \delta(t_c - t_n) = c,$$

Рис. 2. Температура проявления 5°. 1 — экспериментальные точки, 2 — вычисленные точки

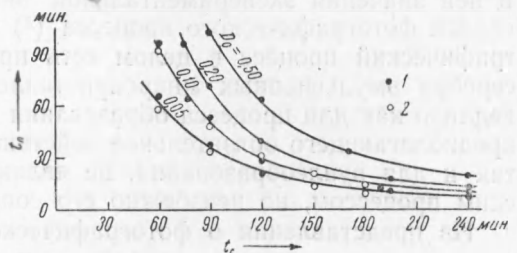


Рис. 2. Температура проявления 5°. 1 — экспериментальные точки, 2 — вычисленные точки

где t_c и t_n — продолжительности, соответственно, созревания и проявления фотографической эмульсии; δ и c — постоянные, зависящие от условий созревания и проявления эмульсии, а также от значения плотности вуали. Кривые (t_c, t_n) имеют форму гипербол, различным образом смещенных относительно осей координат, которыми являются асимптоты (рис. 2).

Зависимость усложняется при условиях проявления, благоприятствующих протеканию побочных процессов растворения галоидосеребряных эмульсионных микрокристаллов и неселективного восстановления ионов серебра из раствора. Так, при повышении температуры проявления кривые (t_c, t_n) изменяют свою форму, в некоторых случаях вырождаясь в прямые.

Протекание процессов созревания и проявления эмульсии в одних и тех же условиях должно было привести к взаимозаместимости этих процессов.

Однако то обстоятельство, что созревание протекает в жидкой эмульсии, где различные микрокристаллы находятся в среднем в одинаковых условиях, а проявление в застуденном слое, в котором те же галоидосеребряные микрокристаллы расположены на разных строго фиксированных глубинах, создает существенное различие в условиях протекания обоих окислительно-восстановительных процессов, что и приводит к несоблюдению взаимозаместимости между продолжительностью созревания и продолжительностью проявления.

В заключение автор приносит глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР К. В. Чибисову за интерес, проявленный к работе.

Поступило
30 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Чибисов, А. А. Михайлова, Кинофотохим. пром., 6, № 6, 24 (1940); К. В. Чибисов, А. А. Титов, Тр. НИКФИ, в. 8, 101 (1948). ² Ц. С. Арнольд, А. А. Титов, ДАН, 73, 1213 (1950).