

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. НЕСТЕРОВСКАЯ

**ВЫЦВЕТЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИ ОКРАШЕННОГО
ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 2 IV 1953)

Известно, что освещение фотохимически окрашенного галоидного серебра светом из области поглощения центров приводит к ослаблению окраски или выцветанию. Выцветание носит избирательный характер в области длин волн, действовавших при вторичном освещении, наблюдается «провал» спектральной кривой поглощения (¹, ²). Аналогичное явление разрушения центров скрытого изображения под действием красного или инфракрасного света, а при определенных условиях обработки и коротковолнового, известно в фотографии как эффект Гершеля.

Выцветание и эффект Гершеля, изучавшиеся до сих пор с точки зрения коллоидальной природы центров, объяснялись разрушением коллоидальных частиц под действием света, поглощаемого центрами определенного размера. Обнаружение в спектре фотохимически окрашенного галоидного серебра тонкой структуры и связанных с ней центров атомарно распределенного серебра (³) ставит вопрос о механизме избирательного выцветания в несколько иной плоскости. Становится необходимым выяснить роль центров, ответственных за тонкую структуру, в явлениях избирательного выцветания и связанного с ним эффекта Гершеля.

С этой целью было предпринято детальное спектрофотометрическое исследование процесса выцветания в области видимого спектра. Опыты производились на слабо окрашенных тонких слоях мелкозернистой хлоро- и бромосеребряной желатиновой эмульсии под действием синего, зеленого и красного монохроматического света, а также отдельных линий ртути. За меру эффекта принималось, как обычно, относительное изменение поглощения фотохимически окрашенного слоя, вызванное вторичной засветкой. Необходимая устойчивость интенсивностей полос тонкой структуры во времени и под действием измерительного света достигалась путем десенсибилизации препаратов после первого освещения в водном растворе зеленого пинакриптола.

Для измерения поглощения применялась методика, описанная в предыдущих работах Е. А. Кириллова и сотр. по тонкой структуре (⁴). В соответствии с этим был принят следующий порядок измерений: в препарате, проверенном предварительно на однородность, засвечивалась одна половина полным светом ртутной лампы до едва заметной окраски, затем препарат десенсибилизировался по всей площади и промерялось его поглощение. После первого промера засвеченная половина препарата подвергалась вторичному освещению через соответствующий светофильтр и производился второй промер.

На рис. 1 приведены две кривые: 1 представляет собой спектр поглощения AgCl перед второй засветкой, 2 — после второй засветки через синий фильтр, пропускающий область от 400 до 500 м μ .

По оси ординат отложены отношения интенсивностей света, прошедшего, соответственно, через незасвеченную и засвеченную половины того же препарата, принимавшиеся за меру поглощения в зависимости от длины волны.

Как видно из рис. 1, в результате вторичного освещения через синий фильтр происходит уменьшение поглощения в области прозрачности фильтра, причем интенсивности максимумов тонкой структуры в этой области заметно падают, т. е. происходит разрушение центров тонкой структуры под действием света из области их поглощения. Аналогичное явление обнаружено и при вторичном освещении красным и зеленым светом.

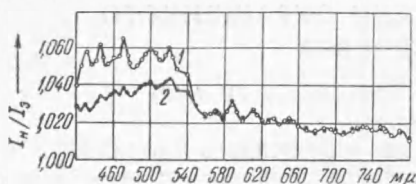


Рис. 1. Спектр поглощения центров окраски после первой и второй засветки. 1 — первая засветка, 2 — вторая засветка через синий фильтр (400—500 мμ)

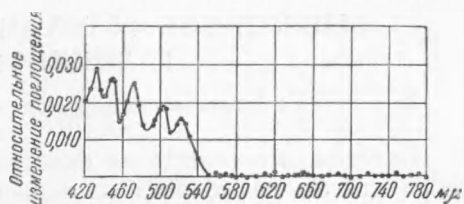


Рис. 2. Расчетная кривая выцветания после освещения через синий фильтр (400—500 мμ)

Расчетная кривая выцветания для того же препарата показана на рис. 2.

По оси ординат отложено относительное изменение поглощения. Из расчетных кривых выцветания видно, что спектральные положения максимумов выцветания в пределах точности измерений совпадают с максимумами поглощения центров фотохимической окраски.

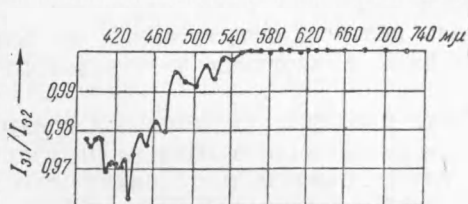


Рис. 3. Спектр выцветания. Засветка ртутной линией $\lambda = 436$ мμ

Однако значительно проще можно получить спектральную кривую выцветания путем изменения методики засветки. Препарат равномерно засвечивается по всей площади, десенсибилизируется, и затем половина его подвергается вторичному освещению через светофильтр. Тогда отношение интенсивностей света, прошедшего, соответственно, через один и два раза засвеченную половины препарата, дает непосредственно спектральную кривую выцветания в результате только одного промера (см. рис. 3). Построенная таким образом кривая представляет собой зеркальное изображение расчетной кривой (рис. 2), при этом минимумы обращенной кривой соответствуют максимумам выцветания.

На рис. 3 показана кривая выцветания, полученная по этому методу при монохроматической вторичной засветке линией ртути 436 мμ. Здесь особенно резко проявляется избирательный характер выцветания; обращает на себя внимание также и распространение его за пределы прозрачности фильтра, наблюдавшееся нами также при освещении красным и зеленым светом.

Это явление в несколько иной форме можно проследить на кривых Чердынцева, Гильша и Поля (1, 2); оно свидетельствует о более сложном характере выцветания, чем это предполагалось до сих пор.

Существенной особенностью выцветания тонкой структуры является совпадение, в пределах точности измерений, положений максимумов поглощения и выцветания (см. табл. 1). Эта закономерность свидетельствует о том, что поглощение света в центрах тонкой структуры является фотохимически активным и ведет к разрушению их.

Таблица 1

Сопоставление спектральных положений максимумов поглощения и выцветания в хлоро- и бромосеребряной эмульсии*

Бромистое серебро		Хлористое серебро	
поглощение	выцветание	поглощение	выцветание
Максимумы в м μ		Максимумы в м μ	
410	410	410	408
422	422	421	422
430	432	431	431
440	441	443	441
450	450	452	452
472	471	471	473
500	499	498	500
521	520	520	519
542	540	542	541
570	570	570	570
596	597	596	596
618	618	617	615
635	635	634	634
651	651	650	650
671	670	671	672
696	697	696	695
721	720	722	720
750	750	750	750
		770	770

* Средние положения максимумов выцветания рассчитаны из кривых относительного изменения поглощения и из кривых выцветания.

Естественно предположить, что те же центры играют основную роль и в эффекте Гершеля.

Механизм явления находится в согласии со схемой Герни и Мотта (5), применение которой к центрам тонкой структуры более естественно, чем к коллоидальным частицам, состоящим из миллионов атомов и обладающих устойчивостью нормального металла. В основе элементарного акта разрушения центра лежит отщепление электрона и последующий переход его в полосу проводимости кристалла; вследствие этого нарушается устойчивость частицы, что приводит к ее распаду. Отсюда следует, что явление разрушения центра тонкой структуры должно сопровождаться внутренним фотоэффектом. С этим выводом согласуется совпадение максимумов кривых поглощения и внутреннего фотоэффекта, установленное Е. А. Кирилловым и сотр. (6, 7).

Таким образом, механизм избирательного выцветания получает простое объяснение, усложняющееся, однако, тем, что выцветание распространяется и за пределы прозрачности фильтра, т. е. разрушаются

не только центры, поглощающие свет данной длины волны, но и соседние. Это явление, связанное, возможно, с взаимодействием центров тонкой структуры между собой или с кристаллической решеткой, заслуживает особого внимания и дальнейшего подробного исследования.

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с представлениями, сложившимися на основе работ Е. А. Кириллова и сотр.: тонкая структура спектра поглощения связана с атомарно распределенным серебром в виде отдельных атомов или небольших групп, еще не обладающих устойчивостью нормального металла, слабо связанных с кристаллом и расположенных, главным образом, на его поверхности (3, 4).

В заключение приношу глубокую благодарность проф. Е. А. Кириллову за постоянный интерес к работе и ценные указания.

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

Поступило
26 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Чердынцев, ЖФХ, 7, 265 (1936). ² R. Nilsch, R. Pohl, Z. f. Phys., 64, 606 (1930). ³ Е. А. Кириллов, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 533 (1948); 14, 525 (1950). ⁴ Е. А. Кириллов и др., Тр. Одесск. гос. ун-та, 13 (69) (1951). ⁵ Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, гл. VII, 1950. ⁶ Е. А. Кириллов, А. С. Фоменко, Тр. Одесск. гос. ун-та, 13 (69), 7 (1951). ⁷ Н. М. Зайдман, ЖФХ, 26, 1791 (1952).