

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Г. ВАРШАВЕР и А. А. ТИТОВ

**О НЕКОТОРОМ СХОДСТВЕ И РАЗЛИЧИИ ПРОЦЕССОВ,
ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ФОТОЛИЗЕ И ВТОРОМ СОЗРЕВАНИИ
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 8 V 1953)

Ранее было показано (¹), что изменение фотографических свойств эмульсии в процессе второго созревания обусловлено протеканием на поверхности галоидо-серебряных микрокристаллов окислительно-восстановительной автокаталитической реакции роста серебряных (металлических) центров. На этом основании можно предположить, что наблюдаемое во втором созревании изменение фотографических свойств эмульсии может осуществляться не только в результате химических реакций взаимодействия галоидного серебра с микрокомпонентами желатины, но и путем его фотолитического разложения, при условии, что распределение поглощаемых слоев квантов света между галоидо-серебряными микрокристаллами будет происходить по такому же закону, что и распределение молекул восстановителя.

Для проверки высказанного предположения было проведено несколько серий опытов, заключавшихся в наблюдении за изменением фотографических свойств практически монодисперсной эмульсии в процессе ее второго созревания с помощью исследования тонких слоев, в которых все галоидо-серебряные микрокристаллы были расположены практически в одной плоскости.

В процессе второго созревания через определенные промежутки времени от эмульсии отбирались пробы (в количестве 1 мл), которые после разбавления в 50 раз 2% раствором желатины наносились в количестве 2 мл в виде ровного слоя на стеклянную пластинку размером 9 × 12 см.

Для построения характеристической кривой одноярусного слоя последний подвергался экспонированию монохроматическим светом с длиной волны $\lambda = 436$ м μ с применением дискового девятипольного модулятора экспозиций.

После экспозиции одноярусный слой подвергался специальной обработке (²), заключавшейся в последовательном проведении проявления, водной промывки, купания в кислом растворе бихромата калия, повторной водной промывки и сушки. Затем слой исследовался при помощи микроскопа: в различных определенного размера (78 μ^2) участках каждого поля «сенситограммы» подсчитывалось число оставшихся, непроявленных галоидо-серебряных микрокристаллов; восстановленные проявителем микрокристаллы покидали слой, растворяясь в кислом растворе бихромата.

За число непроявленных микрокристаллов N_i в участке размером 78 μ^2 i -го поля сенситограммы принималась средняя арифметическая величина из результатов 100 отсчетов, а за соответствующее число проявленных микрокристаллов U_i принималась разность $U_i = N - N_i$, где

N — число микрокристаллов в участке слоя того же размера до его обработки; определение N проводилось таким же способом, как и N_i .

На рис. 1 приведена кривая распределения участков необработанного одноярусного слоя по числу x содержащихся на них микрокристаллов, построенная на основании $n = 1500$ произведенных отсчетов.

Практически симметричная форма кривой, а также близость вычисленных значений математического ожидания ($a = \sum x/n = 8,67$) и дисперсии ($b = \frac{\sum (x-a)^2}{n} = 9,78$) указывают на то, что распределение микро-

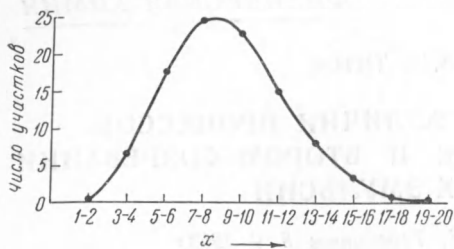


Рис. 1. Кривая распределения участков необработанного одноярусного фотографического слоя по числу x содержащихся в них микрокристаллов

кристаллов по поверхности одноярусного фотографического слоя близко к нормальному закону распределения вероятностей.

Таким образом, применявшиеся в наших опытах фотографические слои состояли из микрокристаллов одинакового размера, расположенных практически в одной плоскости и распределенных по поверхности случайно и взаимно независимо.

Указанное обстоятельство позволяло предположить, что и распределение квантов света между микрокристаллами при экспозиции таких

слоев будет происходить аналогично распределению молекул восстановителя при созревании. Подобное распределение квантов света, конечно, не может иметь места в обычных многоярусных слоях.

На рис. 2 приведены характеристические кривые одноярусных фотографических слоев. Каждая характеристическая кривая отвечает определенной продолжительности второго созреваания одной и той же эмульсии; по оси абсцисс отложены значения логарифмов экспозиций ($\lg H$), измеренных в условных единицах; по оси ординат — относительное количество проявленных зерен

$$R = \frac{U_i}{N} \cdot 100 = \frac{N - N_i}{N} \cdot 100.$$

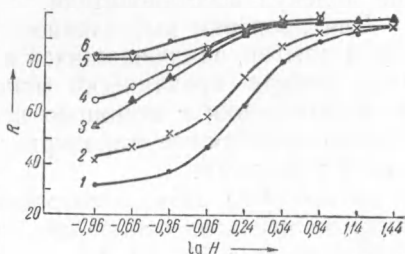


Рис. 2. Характеристические кривые одноярусных слоев при различной продолжительности второго созреваания (первая серия опытов). 1 — 1 час, 2 — 1 ч. 45 м., 3 — 2 ч., 4 — 2 ч. 15 м., 5 — 2 ч. 30 м., 6 — 2 ч. 45 м.

Очевидно, что для каждой характеристической кривой рис. 2 можно найти величину экспозиции H , отвечающую тому или иному относительному количеству проявленных микрокристаллов. При этом нетрудно убедиться в том, что экспозиции почти всех точек кривой, отвечающей продолжительности второго созреваания 1 час 45 мин., отличаются от экспозиций, соответствующих тем же значениям ординат R характеристической кривой 1 часа созреваания на некоторую постоянную величину ΔH , т. е.

$$H_{1\text{ ч. } 45\text{ м.}} - H_{1\text{ ч.}} = \Delta H = \text{const.}$$

Установленное соотношение означает, что если одноярусный слой, полученный из эмульсии, созревавшей в течение 1 часа, подвергнуть предварительной экспозиции, равной ΔH условных единиц, то построенная после этого характеристическая кривая должна совпасть с характеристической кривой одноярусного слоя, полученного из эмульсии с продолжительностью созреваания 1 час 45 мин.

На основании изложенного можно прийти к выводу, что фотографические свойства эмульсии могут быть подвергнуты дальнейшему определенному изменению не только путем продолжения процесса созревания, но и посредством равномерного и строго дозированного фотолиза совокупности содержащихся в эмульсии галоидо-серебряных микрокристаллов.

В приведенном примере, отвечающем некоторым конкретным условиям опыта, $\frac{3}{4}$ часа второго созревания ($\Delta\tau$) оказались по своему действию эквивалентными приблизительно 0,6 условной единицы экспозиции (ΔH) одноярусного слоя. Отношение $\Delta H/\Delta\tau$, названное нами «фотолитическим эквивалентом созревания», остается постоянным, однако, лишь для областей, соответствующих сравнительно небольшому числу проявленных микрокристаллов. Из рис. 3, на котором приведены кривые двух серий, относящихся к различным условиям созревания эмульсии (различная концентрация Вг-ионов), видно, что после достижения некоторого критического значения «плотности» одноярусного слоя (70—80%) фотолитический эквивалент созревания резко возрастает.

Непостоянство фотолитического эквивалента созревания даже для одних и тех же условий опыта указывает на существование принципиального различия в механизме роста серебряных центров, протекающего во время второго созревания и во время фотолиза.

В процессе второго созревания для перехода электрона с молекулы восстановителя (компонента желатины) в кристаллическую решетку галоидо-серебряного микрокристалла требуется некоторая величина энергии активации. Поэтому в этом процессе переход электрона с молекулы восстановителя осуществляется преимущественно непосредственно на один из поверхностных каталитически активных центров, где электрон «застревает», разряжая затем подошедший к нему ион серебра кристаллической решетки.

Поглощение кванта света галоидо-серебряным микрокристаллом осуществляется с одинаковой вероятностью практически в любом месте кристаллической решетки и приводит к возникновению в кристалле подвижного (перешедшего в зону проводимости) электрона. Последний может «застрять» и затем разрядить ион серебра, вообще говоря, на любом из центров, находящихся как на поверхности, так и внутри кристаллической решетки.

Таким образом, следует полагать, что в процессе второго созревания происходит рост преимущественно поверхностных центров, тогда как при фотолизе металлическое серебро может, вообще говоря, с одинаковой вероятностью откладываться как на поверхности, так и внутри кристалла.

Высказанные представления объясняют наблюдаемое непостоянство фотолитического эквивалента созревания. В области больших экспозиций наряду с высокочувствительными микрокристаллами в образовании фотографического почернения начинают принимать участие и сравнительно

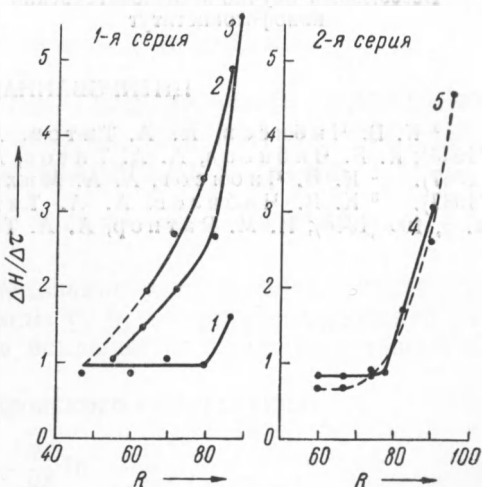


Рис. 3. Зависимость фотолитического эквивалента созревания от относительного количества микрокристаллов, получивших способность к проявлению. 1-я серия: 1 — для характеристических кривых 1 ч. — 1 ч. 15 м.; 2 — 1 — 2 ч.; 3 — 1 ч. 45 м. — 2 ч. 15 м.; 2-я серия: 4 — для характеристических кривых 2—3 ч.; 5 — 2 ч. — 3 ч. 30 м.

малочувствительные микрокристаллы с относительно высокой концентрацией активных внутренних центров. Как было показано ранее (3), присутствие этих центров в микрокристалле снижает его фотографическую светочувствительность вследствие конкуренции с внешними центрами за обладание фотоэлектронами. Поэтому следует ожидать, что именно в верхних участках характеристических кривых действие фотолиза на рост поверхностных центров должно становиться менее эффективным, чем действие восстановителей в процессе созревания. Это и находит свое выражение (рис. 3) в наблюдаемом росте отношения $\Delta H/\Delta t$ с увеличением R .

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
28 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, ДАН, 50, № 8, 713 (1946); К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, ЖФХ, 21, в. 6, 643 (1947). ² К. В. Чибисов, А. А. Михайлова, Кино-фото-хим. пром., № 3, 24 (1937). ³ К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, Тр. НИКФИ, в. 8, 105 (1948); И. М. Ратнер, А. А. Титов, ДАН, 80, № 2, 217 (1951).