

Член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ, А. А. ТРУБНИКОВА

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДА, БРОМИДА И ИОДИДА СЕРЕБРА

Практика применения различных галогенидов серебра в фотографии показала, что наиболее выгодной серебряной солью для негативных эмульсий (а также часто и для высокочувствительных позитивных) является бромистое серебро. Однако отчетливая ясность физических причин преимуществ последнего до сего времени отсутствует. Наиболее интересным следует признать наблюдение П. Д. Данкова⁽¹⁾, указавшего на очень близкое совпадение постоянных у кристаллических решеток бромистого и металлического серебра в диагональных плоскостях соответственно ионов или атомов серебра.

У хлористого серебра такого совпадения не существует. В связи с этим П. Д. Данков высказал мнение, что, возможно, в этом и заключается выгодная особенность бромистого серебра, создающая более благоприятные условия формирования центров скрытого изображения.

Для уточнения этого вопроса представлялось целесообразным сравнить фотохимические свойства трех галогенидов серебра в виде эмульсионных слоев, применив для этого метод импульсного фотолиза, позволяющий проследить «судьбу» продуктов фотохимической реакции в течение очень короткой световой вспышки и последующего за нею времени. Исследование проводилось на спектрофотометрической установке со световым импульсным возбуждением и осциллографической регистрацией⁽²⁾. Длительность светового импульса 10^{-5} сек.; энергия вспышки 500 и 50 дж. Спектральный состав светового потока λ 380—600 м μ . Регистрация фотолитического серебра во времени осуществлялась по изменению спектрального поглощения при λ 660 м μ .

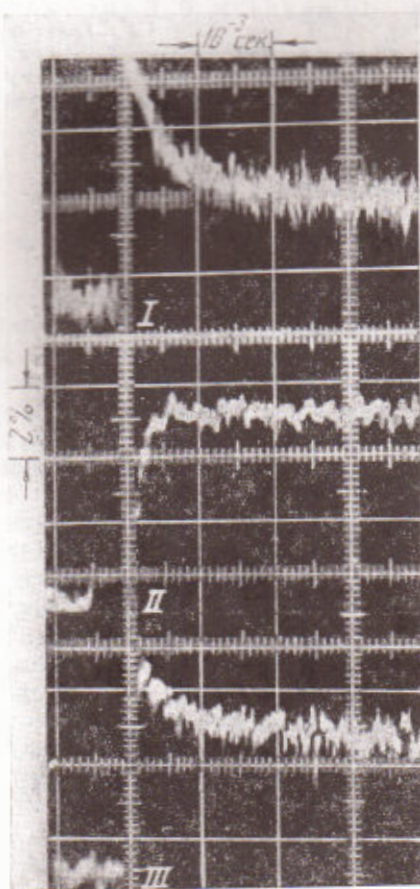


Рис. 1. Осциллограммы спектрального изменения (λ 660 м μ) при импульсном фотолизе AgCl (I), AgBr (II) и AgI (III) — слоев липмановской эмульсии

Во избежание сильного светорассеяния при измерении поглощения фотолизу подвергались слои высокодисперсных эмульсий (липмановского типа), содержавшие эквивалентные количества AgCl, AgBr, AgI. Кроме того, была изучена окислительная обработка бромистой и иодобромистой

Фотохимические свойства AgCl, AgBr, AgJ

	Энергия вспышки 500 дж.			Энергия вспышки 50 дж.		
	D_{\max}	$D_{\text{станд}}$	$\Delta D/D_{\max}$	D_{\max}	$D_{\text{станд}}$	$\Delta D/D_{\max}$
AgCl	0,040	0,015	0,63	0,012	0,004	0,67
AgBr	0,025	0,025	0	0,012	0,012	0
AgJ	0,030	0,020	0,33	0,019	0,012	0,37

эмульсии, а также свойства бромо- и иодосеребряных слоев, получившихся конвертированием (замена анионной подрешетки).

На рис. 1 приведены соответствующие осциллограммы, на которых видна сильная релаксация после достижения максимального поглощения у хлоросеребряных слоев, более слабая у иодосеребряных и отсутствие релаксации у бромосеребряных слоев. В табл. 1 эти особенности галогенидов серебра иллюстрируются значениями оптических плотностей, измеренных на осциллограмме (точность $\sim 5\%$).

Сильно выраженная у AgCl-эмульсии релаксация, наблюдаемая в течение 10^{-3} сек., свидетельствует об окислении за это время серебра, т. е. о существовании обратимого процесса — взаимодействия положительных дырок и атомов серебра. У бромистого серебра такого явления не наблюдалось. Неодинаковое поведение этих галогенидов, можно предполагать, является следствием двух причин: во-первых, различия у них коэффициентов диффузии положительных дырок и, во-вторых, неодинаковых условий образования частиц серебра.

Если судить по подвижности положительных дырок хлора и брома в электрическом поле, которая у хлористого серебра на порядок величины меньше, чем у бромистого (у AgCl $0,1 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ (³), у AgBr $1,2 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ (⁴)), то в соответствии с уравнением Планка — Эйнштейна коэффициент диффузии дырок у хлористого серебра должен быть также меньше, чем у бромистого.

Таблица 2

Фотохимические свойства окисленных и конвертированных эмульсий

	D_{\max}	$D_{\text{станд}}$	$\Delta D/D_{\max}$
Окисленные			
AgBr _{контр}	0,022	0,022	0
AgBr _{окисл}	0,006	0,006	0
Ag (Br,J) _{контр}	0,15	0,12	0,20
Ag (Br,J) _{окисл}	0,13	0,10	0,23
Конвертированные			
AgCl → AgBr	0,075	0,075	0
AgBr → AgJ	0,13	0,09	0,30

Вторая причина вытекает из наблюдения Данкова — при наличии особой структуры кристаллической решетки AgBr, возможно, в процессе его фотолиза и более быстрого удаления положительных дырок будут легче возникать и сохраняться, в отличие от хлористого серебра, двумерные частицы свободного серебра. Для этого требуется лишь небольшая перестройка решетки типа NaCl в кубическую градиентированную решетку без изменения ее постоянной. Можно предполагать, что эта особенность

AgBr благоприятно сказывается также и на процессе центрообразования при химической сенсibilизации. Что же касается поведения иодистого серебра, то здесь можно только предполагать существование некоей качественной аналогии с хлористым серебром.

Свойства окисленных и конвертированных эмульсий при фотолизе показаны в табл. 2, где приведены соответствующие значения оптических плотностей.

Окислительная обработка вызывала понижение светочувствительности бромосеребряных слоев, но не оказывала заметного влияния на фотолиз подбромосеребряной эмульсии. Такое различие связано, по всей вероятности, с тем, что окисление ухудшает бромакценторную способность желатинны. В случае бромосеребряных эмульсий это ведет к уменьшению выхода фотоэлектронов, а следовательно, и свободного серебра. В случае же Ag(Br, J)-эмульсий обратимость первичного фотохимического акта устраняется способностью ионов иода связывать положительные дырки брома, что было доказано люминесцентными исследованиями в работе (6).

Наблюдавшееся повышение светочувствительности конвертированных подосеребряных слоев при импульсном фотолизе вызвано, вероятно, остаточным бромидом. Увеличение светочувствительности подосеребряной эмульсии при введении в нее ионов брома показано в работе (6).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Д. Данков, ДАН, 24, 773 (1939); ЖФХ, 23, 1025 (1949). ² А. К. Чибисов, А. В. Карякин, Оптика и спектроскопия, 15, 636 (1963). ³ J. Kluge, A. Stasiw, P. Süptitz, Zs. Phys., 160, 363 (1960). ⁴ R. C. Hanson, F. C. Brown, J. Appl. Phys., 31, 210 (1960); R. C. Hanson, J. Phys. Chem., 66, 2376 (1962). ⁵ В. М. Белоус, Л. П. Мельничук, К. В. Чибисов, ДАН, 177, 1367 (1967). ⁶ A. P. N. Trivelli, W. F. Smith, Photogr. J., 78, 644 (1938).