

УДК 535.34

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. В. КАЛЬМАНСОН, член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛУБИННОГО СКРЫТОГО
ИЗОБРАЖЕНИЯ В ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ

Наиболее раннее указание на внутреннее скрытое изображение в микрокристаллах относится к 1894 г. ⁽¹⁾. Однако всерьез этот вопрос привлек к себе внимание значительно позднее (начиная с 1937 г.), причем подробное исследование свойств поверхностного и глубинного изображения принадлежит Бергу и его сотрудникам ⁽²⁾. Они разработали специальную методику для различения того и другого изображения, которая осталась в принципе неизменной до настоящего времени.

В работе ⁽³⁾ на основании опытов с эмульсиями разного типа было обобщено наблюдение, что во втором созревании происходит одновременное изменение поверхностной и глубинной светочувствительности. Это указывает на существование топохимических превращений во внутренних, изолированных от поверхности, дефектах за счет удержанной в них во время кристаллизационного процесса желатины ⁽⁴⁾. Поскольку химическая сенсibilизация проникает лишь на некоторую определенную глубину ⁽⁵⁾, то можно предполагать, что внутренняя светочувствительность сосредоточена в центральной части эмульсионных микрокристаллов, являющейся наиболее дефектной вследствие бурного в начальной стадии кристаллизационного процесса.

Хотя внутренние примесные центры, обуславливающие глубинную светочувствительность, изолированы от поверхностных, однако опыт показывает, что существует взаимодействие между ними, а именно окислительная обработка эмульсионного слоя, вызывающая разрушение поверхностных центров, оказывает также глубинную десенсибилизацию. Вместе с тем «регенерация» поверхностной светочувствительности после окисления путем дополнительной обработки в растворе триэтанолamina производит одновременно повышение и глубинной светочувствительности.

По поводу причины этого явления было высказано предположение об участии в образовании внутреннего скрытого изображения фотоэлектронов поверхностного фотохимического акта. Для доказательства представлялось необходимым провести опыт с эмульсией, совокупность микрокристаллов которой была бы лишена как поверхностной, так и глубинной светочувствительности, и выяснить, как будет действовать на последнюю «регенерация» поверхностной.

Из работ Берга ⁽⁷⁾, Стювенса ⁽⁸⁾ и др. было известно, что путем обработки эмульсионного слоя бромной водой можно разрушить все скрытое изображение, независимо от его локализации. Это средство и было использовано для полной десенсибилизации эмульсионных слоев, причем разработанная методика заключалась в следующем. Сначала производилось «бromирование» в 0,02 *N* бромной воде (15 мин.), затем слои последовательно промывались в проточной воде (15 мин.), в 1% растворе метабисульфита калия (5 мин.) и, наконец, 3 раза по 5 мин. в 5·10⁻³ *M* растворе бромистого калия. После такой обработки бромосеребряные нормальные и примитивные (липмановские) эмульсии полностью лишались светочувствительности в пределах фотографической широты исходной эмульсии. Это происходило, очевидно, по причине рекомбинации в соответствии с уравнением: $\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}^0 + e^-$ так как «бromирование», разрушая примесные центры, уничтожает также бромакцепторную способность желатины.

Чтобы подтвердить решающее значение связывания «положительных дырок» (фотолитического брома), на что указывалось в ряде работ, были поставлены опыты по «регенерации» поверхностной светочувствительности после «бромирования» и проведены наблюдения за изменением глубинной светочувствительности. На рис. 1 приведены результаты в виде характеристических кривых глубинного изображения нормальной (бромосеребряной) эмульсии, поверхностная светочувствительность которой «регенерировалась» обработкой (5 мин.) в 1% растворе триэтанолamina, триэтиламина и этилендиаминхлорида. На рис. 2 изображены результаты аналогичной обработки триэтанолamiном бромосеребряной липмановской эмульсии.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, обработка в растворах веществ, обладающих бромак-

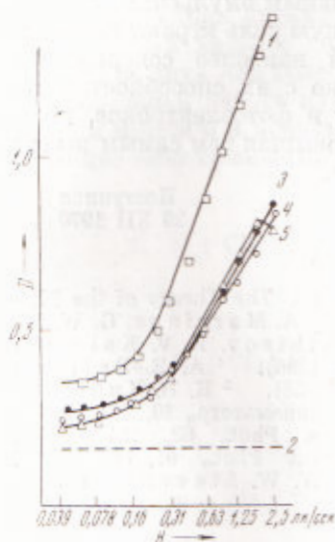


Рис. 1

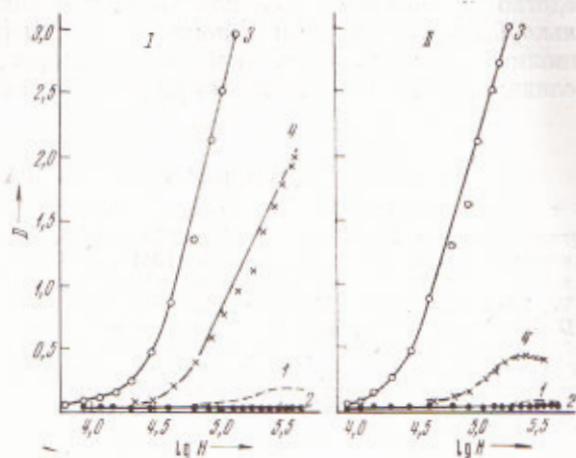


Рис. 2

Рис. 1. Характеристические кривые слоев нормальной AgBr-эмульсии при глубинном проявлении. 1 — контроль; 2 — после обработки бромной водой (0,02 N, 15 мин.); 3—5 — дополнительная обработка триэтанолamiном (3), триэтиламина (4) и этилендиаминхлоридом (5) (1% раствор, 5 мин.)

Рис. 2. Характеристические кривые слоев липмановской AgBr-эмульсии при поверхностном (I) и глубинном (II) проявлении. 1 — контроль; 2 — после обработки бромной водой (0,02 N, 15 мин.); 3 — дополнительная обработка триэтанолamiном (1% раствор, 5 мин.); 4 — обработка (предшествующая 3) в растворе метабисульфата калия (1%, 5 мин.)

цепторной и центрообразующей способностью, вызывает появление вновь как поверхностной, так и глубинной светочувствительности, причем одинаковый эффект всех (трех) веществ свидетельствует о том, что это связано именно с устранением обратной реакции восстановления атомов брома. Во-вторых, глубинное скрытое изображение действительно может образоваться за счет поверхностной светочувствительности, т. е. электроны в зоне проводимости, принадлежащие всему кристаллу, могут образовать серебро в любом дефекте, имеющем межузельные ионы серебра; поэтому глубинная светочувствительность может со своей стороны создавать также поверхностное скрытое изображение. В-третьих, у нормальных относительно низкодисперсных эмульсий дополнительно созданное скрытое изображение составляет только часть глубинного изображения, тогда как у примитивных эмульсий его образование в объеме происходит в основном под действием фотоэлектронов поверхностного фотохимического акта. В-четвертых, характерное для примитивных (высокодисперсных) эмульсий повышение (по сравнению с исходной эмульсией) светочувствительности по-

сле бромирования и последующей регенерации связано, по-видимому, с тем, что примесные центры и адсорбированные молекулы — акцепторы брома эффективнее взаимодействуют с положительными дырками, чем желатиновая оболочка микрокристаллов с выделяющимся фотолитическим бромом. К сказанному следует добавить, что смешанные иодбромистые эмульсии ведут себя несколько иначе в отношении регенерации после бромирования: последняя не всегда восстанавливает их светочувствительность. Это зависит, по-видимому, от характера распределения ионов иода в объеме микрокристаллов.

В заключение следует заметить, что химические сенсibilизаторы (восстановители и сернистые соединения), являясь также акцепторами брома, должны этой своей функцией оказывать известное влияние на эффект сенсibilизации, — особенно это относится к примитивным эмульсиям. У нормальных (негативных) эмульсий, напротив, основную роль играют серебряные примесные центры, представляющие собой наиболее совершенное средство химической сенсibilизации. Это связано с их способностью не только быть акцепторами положительных дырок и фотоэлектронов, но и выполнять также электропроводящую функцию, повышая тем самым выход последних в зону проводимости при действии света.

Поступило
29 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Kogelmann, Dissert., Graz., 1894; C. E. K. Mees, *The Theory of the Photographic Process*, Revised Ed. 1954, p. 240. ² W. F. Berg, A. Marriage, G. W. W. Stevens, *J. Opt. Soc. Am.*, **31**, 385 (1941). ³ K. V. Chibisov, E. V. Kalmanson, B. G. Varshaver, *Sci. Ind. phot.* (2), **37**, 71 (1966). ⁴ A. E. Ballard, C. W. Zuehlka, R. S. Miller, *Phot. Sci. Eng.*, **2**, 186 (1958). ⁵ К. В. Чибисов, Э. В. Кальмансон, *Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **10**, 292 (1965); K. W. Tschibissow, E. W. Kalmanson, *Zs. wiss. Phot.*, **62**, 154 (1968). ⁶ K. W. Tschibissow, E. W. Kalmanson, *Zs. wiss. Phot.*, **61**, 111 (1967). ⁷ W. F. Berg, *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 783 (1948). ⁸ G. W. W. Stevens, *Phot. J.*, **82**, 42 (1942).