

Е. А. ГАЛАШИН, М. В. ФОК

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 XII 1970)

Как известно, для создания центра скрытого изображения в микрокристалле современной высокочувствительной эмульсии достаточно поглощения всего нескольких квантов актиничного излучения ⁽¹⁾. Отсюда вытекает, что центр скрытого изображения состоит из нескольких атомов серебра ⁽²⁾; полагают, например, что он представляет собой тетраэдр Ag_4^+ ⁽³⁾. Однако внимательное рассмотрение известных экспериментальных фактов показывает, что центрам скрытого изображения следует приписать существенно большие размеры ⁽⁴⁾. В настоящее время можно считать твердо установленным, что на поверхности кристаллов $AgBr$ во время восстановительной сенсibilизации возникает значительное количество атомов серебра с заполнением более 10% поверхности ^(5,6). Столь же высокая степень заполнения поверхности достигается и при других видах химической сенсibilизации ⁽⁷⁾. Благодаря большой склонности галогенидов серебра к восстановлению ⁽⁸⁾, при любом способе сенсibilизации происходит образование свободного серебра, например, в виде центров смешанного состава Ag , Ag_2S или Ag , Au ⁽⁹⁾.

Для простоты мы будем рассматривать только случай восстановительной сенсibilизации, имея в виду, что полученные результаты могут быть распространены и на другие способы химической сенсibilизации. Простой подсчет (проведенный без учета взаимного притяжения атомов серебра) при помощи известного распределения Пуассона, показывает, что на поверхности микрокристаллов бромистого серебра сенсibilизированной эмульсии благодаря флуктуациям плотности постоянно присутствуют сгустки из 4—5 атомов серебра, а также возникают на короткое время и распадаются более крупные частицы. Например, при степени заполнения поверхности 0,1 за несколько час. в каждом кристаллике возникнет в среднем по одному сгустку, состоящему из 9—11 атомов серебра.

Если бы такие частицы были устойчивыми и обладали способностью инициировать фотографическое проявление, то эмульсия сильно вуалировалась бы за несколько часов. Однако, этого, как известно, не происходит; в то же время центры скрытого изображения сохраняются годами. Отсюда следует, что они состоят из значительно большего числа атомов. Это число можно оценить, если рассматривать сенсibilизированные кристаллы как пересыщенный раствор серебра в бромистом серебре. Критические размеры серебряных зародышей в зависимости от пересыщения можно определить, например, исходя из величины перенапряжения, которое необходимо для протекания процесса восстановления микрокристаллов бромистого серебра ⁽¹⁰⁾.

Расчет показывает, что при такой степени пересыщения, когда спонтанно начинает возникать вуаль, критические размеры зародышей составляют 12—14 атомов. В этих расчетах мы принимали, что степень заполнения поверхности кристаллика равна 0,2 и критическое перенапряжение, вызывающее спонтанное вуалирование, $\sim 0,3$ в. Очевидно, что в микрокристаллах эмульсии $AgBr$, которая еще не вуалирует, критические размеры зародышей должны быть еще больше, так как степень пересыщения в таких микрокристаллах меньше.

Термодинамический барьер зародышеобразования, который еще может быть преодолен благодаря тепловым флуктуациям, для большинства пересыщенных систем составляет примерно $75 kT$, т. е. при комнатной температуре ~ 2 эв ⁽¹¹⁾. Очевидно, что в случае обычной фотографической эмульсии, у которой спонтанное зародышеобразование серебра практически отсутствует, термодинамический барьер для создания зародыша новой фазы должен быть еще больше. Действительно, чем менее чувствительна эмульсия, тем меньше и степень пересыщения. Энергию для преодоления этого барьера и доставляют те несколько квантов, которые необходимы для создания центра скрытого изображения.

Большая величина критического зародыша свидетельствует о том, что центры скрытого изображения не могут возникать только благодаря фотолу бромистого серебра. Ясно, что механизм возникновения центра скрытого изображения не может быть ограничен законом квантовой эквивалентности, так как в противном случае для создания центра скрытого изображения в высокочувствительной эмульсии просто не хватило бы возникающих в результате фотолу атомов серебра. По-видимому, под влиянием квантов актиничного света происходит перераспределение атомов серебра или других продуктов химической сенсibilизации.

Как известно, на изопоке имеется минимум, расположенный при $1-10^{-2}$ сек. ⁽¹²⁾ в зависимости от светочувствительности эмульсии. Отсюда следует, что попадание на центр чувствительности нескольких квантов одновременно менее эффективно, чем последовательное попадание тех же квантов, с интервалом в несколько миллисекунд ⁽¹³⁾. Это значит, что каждый поглощенный квант вызывает некоторый процесс, продолжительностью порядка 10^{-3} сек.

Согласно нашим предположениям, процесс заключается в следующем. Вначале фотозлектрон локализуется на центре чувствительности, состоящем из нескольких атомов серебра, сообщая ему отрицательный заряд. Этот заряд вызывает поляризацию окружающих атомов серебра, в результате чего возникает притяжение между заряженным центром и нейтральными атомами и они начинают дрейфовать по направлению к этому центру. Их дрейф продолжается до тех пор, пока отрицательный заряд не будет скомпенсирован подошедшим межузельным ионом серебра. Это время составляет порядка 10^{-3} сек. ⁽¹²⁾.

В результате такого дрейфа атомы серебра будут присоединяться к центру, их концентрация вблизи центра будет уменьшаться (так как скорость дрейфа наведенных диполей резко возрастает по мере приближения к вызвавшему их точечному заряду), а подошедшие до центра атомы серебра не успевают оторваться от него за то время, пока на нем сохраняется отрицательный заряд. После нейтрализации заряда рост центра прекратится, но зато вследствие диффузии будет возрастать концентрация атомов серебра вблизи него. Одновременно будет, конечно, постепенно разрушаться и центральный сгусток атомов серебра, но вначале этот процесс будет идти медленнее, чем диффузия. Второй квант будет наиболее эффективен, если он попадет в центр в тот момент, когда прилегающая к нему обедненная серебром область вновь заполнится, а центральный сгусток еще не распадется. В этом случае рост сгустка возобновится в наилучших условиях.

Исходя из рассмотренного механизма образования центра скрытого изображения также можно оценить величину термодинамического барьера, который необходимо преодолеть при создании этого центра. Величина барьера равна той дополнительной энергии, которая выделяется благодаря существованию центрального отрицательного заряда при образовании соответствующего сгустка атомов серебра. Эта энергия равна:

$$W_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \frac{ae^2}{er_i^4}, \quad (1)$$

где α — поляризуемость атома серебра, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая постоянная и r_i — расстояние каждого атома серебра до центра. В этом выражении не известно только отношение α/ϵ , так как все r_i можно вычислить из кристаллографических соображений. Величину α/ϵ можно оценить, сопоставив сродство атома серебра к электрону (1,1 эв) и работу выхода электрона из массивного металла (4,7 эв). Разница между ними равна сумме (1), но при $k \rightarrow \infty$. Найдя отсюда α/ϵ и считая $k = 20-25$, мы получим $W_k = 2,7$ эв, что хорошо соответствует величине термодинамического барьера, полученной из совершенно других соображений⁽¹⁰⁾.

Рассмотренный механизм осуществляется в том случае, когда химическая сенсibilизация происходит не при помощи атомов серебра, а, например, Ag_2S . Очевидно, что дрейфовый механизм не имеет места при очень коротких временах освещения ($\sim 10^{-5}$ сек), когда резко уменьшается средний интервал времени между актами поглощения отдельных квантов света. В этом случае для образования центров скрытого изображения необходимо, чтобы общее количество освобожденного при фотолизе серебра обеспечило бы совместно с исходными продуктами химической сенсibilизации возникновение критического пересыщения. Зародышеобразование может происходить тогда по обычному флуктуационному механизму. Возможность подобного «спонтанного» возникновения центров скрытого изображения в литературе уже обсуждалась⁽¹⁴⁾.

При очень малых интенсивностях и, соответственно, больших выдержках интервал времени между последовательными актами поглощения фотонов становится слишком большим. Возникающие серебряные кластеры в большинстве случаев распадаются раньше, чем происходит локализация последующих фотоэлектронов. Зародышеобразование наблюдается в тех весьма редких случаях, когда поглощение немногих квантов одним центром светочувствительности происходит через оптимальные промежутки времени, несмотря на большие средние интервалы. Поэтому предельный наклон изопаки в области малых интенсивностей света позволяет определить лишь минимальное число фотонов, необходимых для построения одного центра скрытого изображения, а не число атомов серебра в последнем. Во многих работах было показано, что это число изменяется в пределах от 2 до 4 в зависимости от исходной светочувствительности эмульсии⁽¹⁵⁻¹⁶⁾.

Если энергия фотонов начинает превышать 8—10 эв, то отклонения от взаимозаместимости исчезают⁽¹⁷⁾. Объяснение этого факта с точки зрения представлений о центре скрытого изображения как малоатомной серебряной частице не выдерживает критики, так как одновременное появление 2—3 электронов в зоне проводимости отвечает предельному случаю отклонений от взаимозаместимости при больших интенсивностях, когда наблюдается резкое падение светочувствительности микрокристаллов. Предложенный нами механизм образования скрытого изображения позволяет понять это явление, если предположить, что поглощение кванта с энергией 8—10 эв и выше приводит к образованию и локализации поблизости нескольких фотоэлектронов. В этом случае дрейф диполей может привести к возникновению центра скрытого изображения в результате поглощения «областью» светочувствительности всего лишь одного фотона коротковолнового излучения.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР К. В. Чибисову за внимание и интерес к данной работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. C. Farnell, J. B. Chanter, J. Photogr. Sci., 9, 73 (1961); A. Marriage, *ibid.*, 9, 93 (1961).
- ² А. Л. Картужанский, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 9, 414 (1964).
- ³ J. W. Mitchell, J. Phys. Chem., 66, 2359 (1962).
- ⁴ Е. А. Галашин, ЖФХ, 42, 1161 (1968).
- ⁵ Е. А. Галашин, К. В. Чибисов, ДАН, 178, 627 (1968).
- ⁶ J. W. Mitchell, Photogr. Sensitivity, Tokyo, 3, 3 (1963).
- ⁷ J. W. Mitchell, J. Photogr. Sci., 5, 49 (1957); H. Frieser, E. Ranz, Ber. Bunsenges., 68, 389 (1964).
- ⁸ П. В. Мейкляр, ДАН, 77, 391 (1951).
- ⁹ A. Hautot, H. Sauvenier, Sci. et ind. fotogr., 28, 1, 57 (1957).
- ¹⁰ Е. А. Галашин, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 4, 263 (1969).
- ¹¹ A. E. Nielsen, Kinetics of Precipitation, N. Y., 1964; V. E. Sundquist, R. A. Oriani, J. Chem. Phys., 36, 2604 (1962).
- ¹² А. Л. Картужанский, УФН, 51, 161 (1953).
- ¹³ G. C. Farnell, P. G. Powell, J. Phot. Sci., 10, 261 (1962).
- ¹⁴ R. Matejes, Zs. Elektrochem., 66, 459 (1962).
- ¹⁵ А. Л. Картужанский, Журн. научн. прикл. фотогр. и кинематогр., 9, 414 (1964).
- ¹⁶ K. Krober, E. Gerth, Zs. Wiss. Photogr., 63, 119 (1969).
- ¹⁷ А. И. Рябцев, Н. К. Суходрев, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 167 (1970).