

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

О СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ПРИ ЗАМЕНЕ АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ

Известно, что фотографические слои как до, так и после экспонирования не представляют собой систему в устойчивом равновесии, что обнаруживается в явлениях «старения» фотоматериалов и регрессии скрытого изображения. Многие стороны обоих явлений остаются далеко не вполне ясными. В настоящем сообщении затронут вопрос о степени стойкости скрытого изображения при замене анионной подрешетки эмульсионных микрокристаллов. Для его выяснения было проведено сравнительное исследование теплового, фотохимического и химического воздействия на скрытое изображение с применением для замены подрешетки метода конвертирования⁽¹⁾. Последний основан на различии растворимости галогенида серебра исходной (например, AgCl-эмульсии), и вторичной, после обработки в растворе бромистого калия (AgBr-эмульсии). Так как можно было предполагать, что реакция замены будет вызывать разрушение микрокристаллов первичной эмульсии и изменение топографии скрытого изображения, то представлялось важным выяснить, как будут отражаться перечисленные воздействия, производимые до и после конвертирования, на свойствах эмульсий. Условия получения исходной AgCl-эмульсии и ее конвертирования в AgBr-эмульсию описаны в работе⁽²⁾.

Указанные воздействия на скрытое изображение производились при следующих условиях. Во всех случаях применялась исходная эмульсия при одночасовом втором созревании, когда достигалась $S_{\max}$. При этом были проведены три серии опытов: воздействие, во-первых, на скрытое изображение исходной эмульсии (I); во-вторых, на скрытое изображение конвертированной эмульсии после его получения в исходной (II) и, в-третьих, на скрытое изображение, полученное в самой конвертированной эмульсии (III).

Тепловому воздействию подвергались эмульсионные слои со скрытым изображением и изучалось изменение (регрессия) последнего. Слои выдерживались от 1 час. до 20 суток в термостате при 25° и 90% относительной влажности. Фотохимическое воздействие заключалось в облучении красным светом. При этом особое внимание было уделено подбору неактивного светофильтра. На основании соответствующих опытов была выбрана комбинация трех светофильтров: стеклянного, темно-красного (КС-18) и желатиновых: светло-зеленого (Агфа-115) и эскулинового.

При облучении AgCl-эмульсии в течение 25 час. световым потоком от лампы в 500 вт на расстоянии 35 см через такой комплексный светофильтр не наблюдалось никаких следов вуали. Для исключения теплового воздействия лампа помещалась в камеру с воздушным охлаждением. У конвертированных AgBr-эмульсий при длительном облучении все же наблюдалось появление вуали, поэтому такие слои со скрытым изображением перед облучением красным светом подвергались десенсибилизации (обработка в растворе пинакриптола зеленого $1:5 \cdot 10^4$; 5 мин.). Химическое воздействие заключалось в окислительной обработке пластинок в 0,25% растворе SrO_2 . После размачивания (2 раза по 5 мин.) в дистиллированной воде их выдерживали разное время в окислителе, промывали,

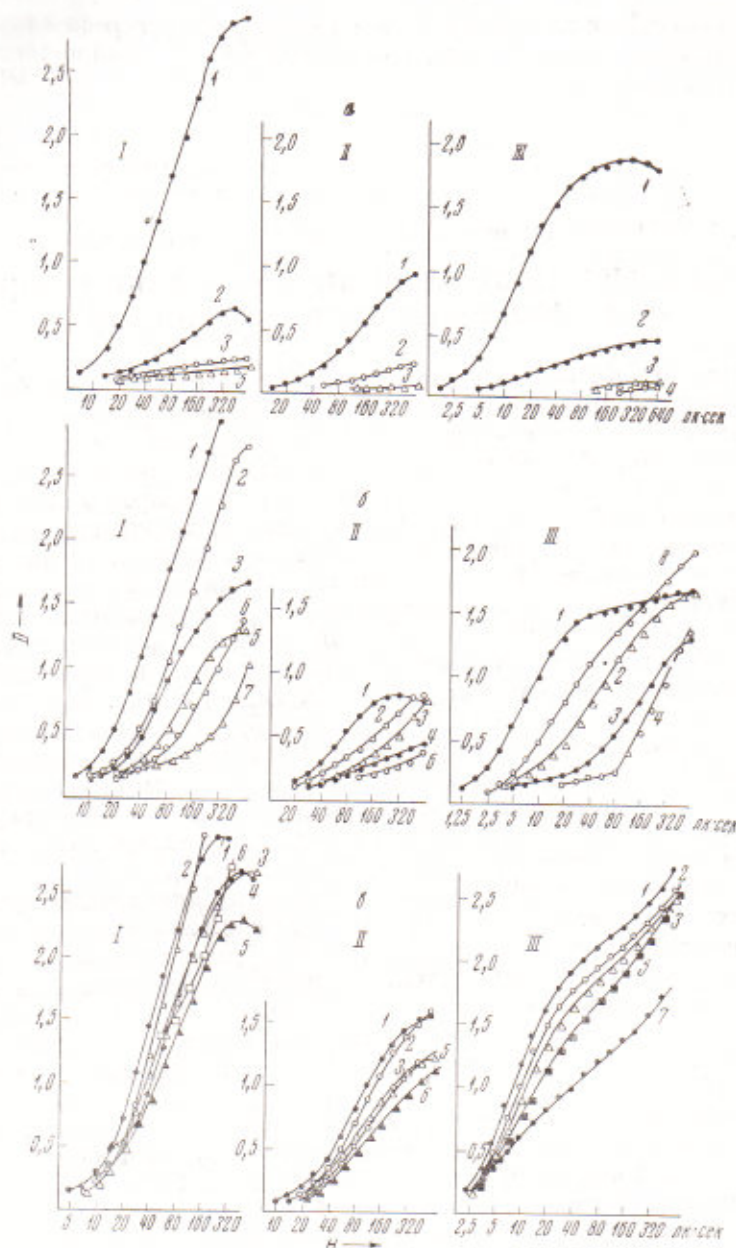


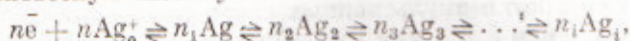
Рис. 1. «Разрушение» скрытого изображения: I — первичная AgCl-эмульсия, II — конвертированная AgBr-эмульсия после экспонирования первичной, III — конвертированная AgBr-эмульсия до экспонирования первичной. Окисление (а) при времени обработки: 1 — контрольной, 2 — 30 сек.; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 16 мин. Облучение красным светом (б) при времени экспозиции: 1 — контрольный, 2 — 1; 3 — 2; 4 — 4; 5 — 6; 6 — 10; 7 — 25 час.; 8 — 30 сек. Тепловая регрессия (в) при времени обработки: 1 — контрольный, 2 — 1 час; 3 — 2; 4 — 7; 5 — 10; 6 — 20; 7 — 24 суток

затем погружали в 1% раствор метабисульфита калия (на 5 мин.) и, наконец, в $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л раствор хлористого или бромистого калия соответственно анионной подрешетке эмульсии.

Полученные результаты изображены в виде семейств характеристических кривых, получавшихся в одинаковых стандартных условиях

(рис. 1). Как видно, разные способы разрушения скрытого изображения отличаются по своей эффективности: наиболее сильным средством является окисление, самым слабым — термическое разрушение. При этом эффект Гершеля (красное облучение) особенно интенсивно проявляется в нижних областях, тогда как при регрессии наблюдается более заметное уменьшение оптических плотностей в верхней части характеристических кривых.

Для истолкования механизма разрушения скрытого изображения целесообразно воспользоваться термодинамической теорией фотографического процесса⁽³⁾, согласно которой образующиеся при созревании в каждом эмульсионном микрокристалле примесные центры можно рассмотреть как квазиравновесную систему

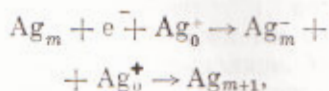


составляющую твердый раствор в галогениде серебра. При увеличении концентрации такого раствора выше некоторого предела может наступить фазовое превращение, т. е. образование зародышей металлического серебра критического размера, способных расти с выделением свободной энергии. Сформировавшиеся элементарные кристаллики серебра и являются центрами скрытого изображения, способными инициировать проявление.

Поскольку примесные центры составляют квазиравновесную систему, то основную стадию разрушения скрытого изображения можно, по всей вероятности, представить следующей схемой:



где Ag_n — примесные центры, которые под влиянием тепловой, лучистой или химической энергии будут претерпевать указанное превращение. Явление термической регрессии не следует, по-видимому, понимать как разрушение центров скрытого изображения, — здесь, скорее, происходит рост этих центров за счет «рассасывания» первичных, которые обладают большей лабильностью. Иными словами, за первым процессом появляется второй



где Ag_m — простейшие центры скрытого изображения. По мере их роста должна уменьшаться во время проявления освобождаемая энергия, т. е. причиной регрессии является понижение фотографической активности центров скрытого изображения вследствие их укрупнения. Такой механизм подтверждается сенситометрической картиной регрессии (см. рис. 1а).

При облучении красным светом, наряду с процессом как при регрессии, может происходить также «рассасывание» простейших центров критического размера. Удаление от них атомов серебра должно сопровождаться выделением свободной энергии, т. е. вызывать их дальнейший самопроизвольный распад и, следовательно, потерю свойств скрытого изображе-

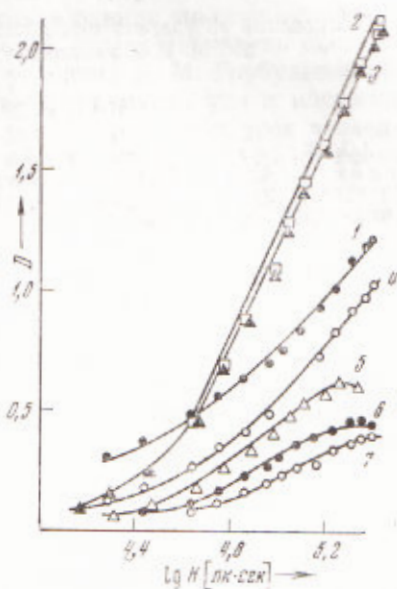


Рис. 2. Влияние времени обработки в 0,1 N растворе КВг экспонированных слоев липмановской AgCl-эмульсии. Время обработки: 1 — контрольный; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 8; 6 — 16; 7 — 32 мин.

ния. Это также согласуется с сенситометрической картиной эффекта Гершеля (см. рис. 1б). Окислительная обработка вызывает ионизацию атомов серебра, т. е. действительно полное разрушение центров скрытого изображения, расположенных в околоповерхностном слое микрокристаллов (см. рис. 1а).

Приведенные наблюдения показывают, что замена анионной подрешетки не вызывает дезактивации центров скрытого изображения, хотя и производит своеобразные изменения характеристических кривых, если совершать конвертирование AgCl-эмульсии со скрытым изображением (см. рис. 1, II). Свойства такой конвертированной эмульсии показывают, что здесь произошла некоторая потеря центров скрытого изображения. Это подтверждается опытами на липмановских эмульсиях (см. рис. 2): увеличение времени обработки эмульсионных слоев со скрытым изображением вызывает вначале (при 2 и 4 мин.) повышение, а затем резкое понижение характеристических кривых. Это происходит, по-видимому, вследствие «вскрытия» центров скрытого изображения, а затем их «зарастания» бромистым серебром, что и вызывает сначала ускорение, а позже замедление процесса проявления.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Eggert, H. Fischer, Zs. Elektrochem., 62, 230, 393 (1968). ² К. В. Чибисов, А. А. Трубникова, Журн. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 10, 453 (1965); Zs. wiss. Photogr., 61, 103 (1967). ³ Е. А. Галашин, ДАН, 171, 366 (1966); ЖФХ, 42, 11 (1968).