

УДК 535.37:771.53

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. БЕЛОУС, А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ, Т. Э. КЕХВА,  
Г. Г. МАРТЫШ, Б. Т. ПЛАЧЕНОВ, Л. И. ШУР

## ОБ ОДНОЙ НЕИЗВЕСТНОЙ ФУНКЦИИ ЖЕЛАТИНЫ В ФОТОГРАФИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 12 VII 1973)

Возможность передачи энергии в фотоэмульсиях от желатины к галогенному серебру обсуждалась в литературе, однако попытки обнаружить эту передачу не увенчались успехом <sup>(1)</sup>. Некоторые данные, полученные нами при изучении фото- и радиolumинесценции фотоэмульсий ядерного типа, прессованных таблеток порошков AgBr и AgBr(I), монокристаллов AgBr и AgBr(I), дали основание предположить существование переноса энергии от желатины к AgHal при экспонировании.

1. Были измерены спектры возбуждения и испускания фотолюминесценции желатины и AgHal по отдельности и в эмульсиях. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 1. Как можно видеть, имеет место перекрытие, с одной стороны, спектров возбуждения желатины и AgHal и, с другой стороны, спектров испускания желатины и возбуждения AgHal. Первое делает возможной передачу энергии от желатины к AgHal по резонансному механизму, а второе — по реабсорбционному. На рис. 1 видно также, что в спектре испускания монокристаллов AgBr (а также AgBr-эмульсий), наряду с известными ранее <sup>(2-4)</sup> максимумами, имеется максимум вблизи 740—760 мμ, интенсивность которого резко возрастает при введении в кристалл двухвалентных катионов Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и закалке образцов. Это дает основание связать указанную полосу свечения с катионными вакансиями. Как и следовало ожидать <sup>(4)</sup>, максимум возбуждения этой полосы (рис. 1, 3) лежит при длинах волн, соответствующих длинноволновому спаду фундаментального поглощения AgBr.

2. При измерении свечения образцов, облученных при 77° К β-излучением Sr<sup>90</sup>+Y<sup>90</sup> и затем медленно нагревавшихся, обнаружены два интенсивных максимума термовысвечивания при 160—180 и 250—270° К <sup>(5)</sup>. Такие максимумы свойственны как желатине, так и AgHal, хотя это совпадение, по-видимому, случайно. Были измерены светосуммы, запаасаемые в этих максимумах образцами ядерной AgBr(I)-эмульсии типа Р с разным объемным соотношением AgHal: желатина — от 52:48 в исходной эмульсии до 22:78 в максимально разбавленной; для регистрации свечения использовался фотоумножитель с приблизительно одинаковой чувствительностью в области излучения желатины и AgBr(I)-микрористаллов (450—550 мμ). Найден (рис. 2А) немонотонный ход светосуммы Σ эмульсии с концентрацией желатины C<sub>ж</sub>. Между тем, если бы Σ просто складывалась из парциальных светосумм желатины Σ<sub>ж</sub>C<sub>ж</sub> и микрористаллов Σ<sub>мк</sub>(1—C<sub>ж</sub>), этот ход был бы монотонным и линейным. Следовательно, должна существовать передача энергии от желатины к AgHal с эффективностью, зависящей от расстояния между микрористаллами. В наших опытах охвачен диапазон расстояний от практически нулевого в исходной эмульсии до ~0,1 μ в наиболее разбавленной, а максимуму соответствует расстояние ~0,03 μ. Поскольку значения C<sub>ж</sub> и расстояния между

микрокристаллами даже в максимально разбавленных образцах малы по сравнению с типичными для эмульсий неядерных, естественно, что сообщаемые здесь факты не были замечены до сих пор в других эмульсиях. Заслуживает внимания также то, что до созревания эмульсии типа Р зависимость  $\Sigma$  от  $C_{ж}$  была монотонной, хотя и не вполне линейной (кривая 3 на рис. 2А).

3. Были проведены сенситометрические испытания эмульсии типа Р с различным разбавлением. Толщина слоев ( $>50 \mu$ ) при всех разбавлениях была достаточной для полного поглощения всего экспонирующего излучения (360—510 м $\mu$ ). Обнаружен немонотонный ход светочувствительности  $S$  с  $C_{ж}$  (рис. 2Б); он особенно отчетлив при дополнительном

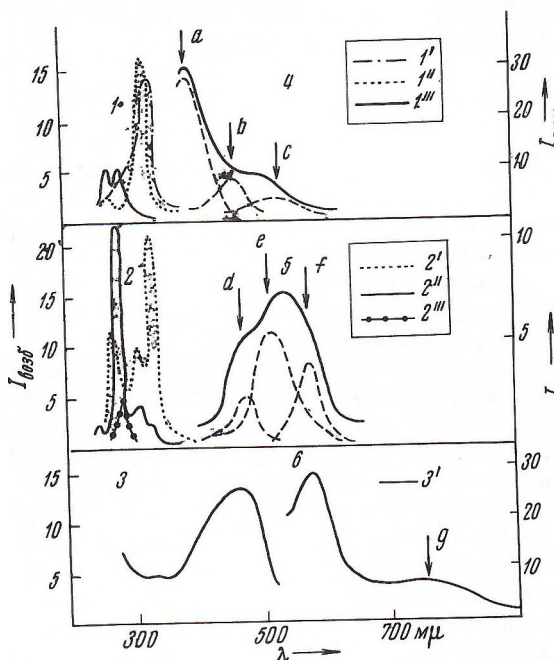


Рис. 1

Рис. 1. Спектры возбуждения  $I_{\text{возб}}$ . (1, 2, 3) и свечения  $I_{\text{л}}$ , (4, 5, 6) желатины (1, 4), прессованной таблетки порошка  $\text{AgBr}+0.1 \text{ мол. \% AgI}$  (2, 5) и монокристалла  $\text{AgBr}$  (3, 6). Спектры возбуждения  $I'$ ,  $I''$ ,  $I'''$ ,  $2'$ ,  $2''$ ,  $2'''$ ,  $3'$  -- в полосах с максимумами в точках  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$  соответственно. В спектрах свечения пунктиром показано предполагаемое разложение экспериментальных кривых на отдельные полосы, полученное с помощью ЭВМ

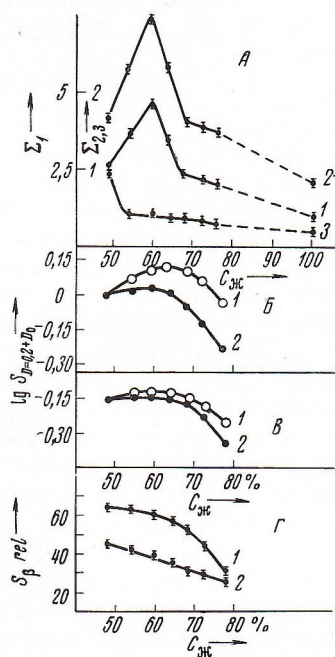


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость от разбавления эмульсии типа Р запасаемой светосуммы в максимуме 250—270° К для созревшей эмульсии (1), то же в максимуме 160—180° К (2), то же для несозревшей эмульсии (3) (А), светочувствительности  $S_{0.2}$  для созревшей эмульсии за фильтром УФС-4 (1) и фильтром ЖС-2 (2) (Б), светочувствительности  $S_{0.2}$  для несозревшей эмульсии за теми же фильтрами (В) и зависимость чувствительности  $S_0$  от разбавления эмульсии типа Р для созревшей (1) и несозревшей (2) эмульсии (Г)

введении фильтра УФС-4, полностью срезающего видимое излучение в исследуемом диапазоне, и почти отсутствует при введении фильтра ЖС-2, пропускающего только излучение, не поглощаемое желатиной. Этот факт, а также совпадение положения максимумов для  $\Sigma$  на рис. 2А и для  $S$  на рис. 2Б, легко объяснить поглощением энергии желатиной с последующей передачей этой энергии микрокристаллам, причем эффективность передачи зависит от расстояния между ними. Следует отметить, что до созревания эмульсии поведение ее в области поглощения желатины и в об-



ласти поглощения  $\text{AgHal}$  почти одинаково (рис. 2B), т. е. передача энергии отсутствует или неэффективна.

4. Нетривиальное изменение чувствительности с  $C_{\text{ж}}$  обнаружено и при экспонировании эмульсии типа Р  $\beta$ -излучением  $\text{C}^{14}$  на сенситометре с фольговым клином <sup>(6)</sup>. Эффективная глубина проникновения частиц при данном сочетании источника и исходной эмульсии составляет  $\sim 35 \mu$ , а для наибольшего разбавления  $\sim 50 \mu$ , т. е. не превышает толщины использованных нами слоев. Поэтому плотность почернения  $D$  при данной экспозиции  $H$  и пропорциональная ей чувствительность  $S_p$  (согласно <sup>(7)</sup>), она есть просто  $D/H$  для не слишком больших  $D$ ) должны линейно убывать с ростом  $C_{\text{ж}}$  или, что то же самое, с уменьшением числа микрокристаллов, встречаемых каждой частицей. Однако на опыте (рис. 2B) изменение  $S_p$  с  $C_{\text{ж}}$  нелинейно: оно сначала сильно отстает от линейного, а затем обгоняет его, причем максимальное отставание наблюдается при том значении  $C_{\text{ж}}$ , при котором  $\Sigma$  на рис. 2A максимальна. Представляет интерес и тот факт, что до созревания эмульсии зависимость  $S_p$  от  $C_{\text{ж}}$  была именно линейной (рис. 2Г, 2).

Закономерности, указанные в п. 3, могли бы возникнуть вследствие зависимости рассеяния света в эмульсии от ее разбавления, тем более, что теория рассеяния света в столь концентрированных мутных средах отсутствует, и зависимость  $D$ , а значит и  $S$ , от  $C_{\text{ж}}$  не может быть предсказана теоретически. Однако свести наблюдаемые закономерности к рассеянию нельзя: ход  $S$  с  $C_{\text{ж}}$  несозревающей эмульсии (рис. 2B) в ультрафиолете совсем иной, чем созревающей (рис. 2Б), хотя дисперсность  $\text{AgHal}$  от химического созревания не зависит и поэтому рассеяние в обоих случаях одинаково. Совпадение кривых рис. 2Б и 2В существует только в той части спектра, где желатина практически не поглощает вовсе и ход кривых, по-видимому, действительно определяется рассеянием. Появление максимума в ультрафиолете на рис. 2Б и его отсутствие на рис. 2В означает также, что передача энергии от желатины к  $\text{AgHal}$  сама по себе еще не определяет чувствительности: необходимо, кроме того, эффективно использовать электроны, генерируемые в  $\text{AgHal}$  за счет переданной энергии, а это как раз достигается созданием центров чувствительности при созревании. Этим же можно объяснить линейный ход  $S_p$  с  $C_{\text{ж}}$  в несозревающей эмульсии (рис. 2В), без максимума, свойственного созревающей.

Говоря о различиях хода  $\Sigma$  с  $C_{\text{ж}}$  для созревающей и несозревающей эмульсий (рис. 2А), необходимо иметь в виду существенное различие самой желатины до и после созревания: перед химическим созреванием эмульсии типа Р в желатину добавляют <sup>(8)</sup> тиосульфат натрия, который оказывает значительное влияние на формирование в ней уровней, участвующих в запасании светосуммы <sup>(9)</sup>. Поэтому осуществление эффективной передачи требует, очевидно, не только наличия центров чувствительности в микрокристаллах  $\text{AgHal}$ , но и наличия мест запасания энергии в макромолекулах желатины.

Все сказанное позволяет считать, что кроме разнообразных уже известных функций желатины в фотоэмульсиях <sup>(10)</sup> есть еще и функция запасания и передачи энергии во время экспонирования фотоэмульсионного слоя. Этот вывод хорошо согласуется с данными <sup>(9)</sup> о кинетике затухания свечения желатиновых слоев при  $77^\circ \text{K}$ : для разнообразных типов желатин найдена немонотонная зависимость интенсивности фосфоресценции от времени после прекращения возбуждения, причем введение некоторых веществ (в том числе тиосульфата натрия) в желатину значительно изменяет кинетику. Указанные эффекты известны для неорганических кристаллофосфоров, но не встречались среди органических люминофоров. Вероятно, желатину можно рассматривать как органический полупроводник и в ней могут создаваться уровни локализации электронов, чем и определяются запасание энергии и передача ее микрокристаллам  $\text{AgHal}$ .

Ясно, что такой процесс, каков бы ни был его детальный механизм, осуществляется эффективно только если микрокристаллы расположены не вплотную друг к другу.

Хотя обсуждаемая функция желатины слабо выражена в обычных фотоэмульсиях, ее всегда надо учитывать в высококонцентрированных ядерных фотоэмульсиях. Кроме того, из приведенных результатов следует также, что изменения свойств высококонцентрированных эмульсий можно достичь путем не только влияния на процессы в микрокристаллах  $\text{AgHal}$ , но и изменения тех свойств желатины, которые определяют запасаение ею энергии и передачу последней галогениду серебра.

Авторы благодарны К. М. Романовской за предоставление образцов одной и той же эмульсии типа Р до и после созревания и И. К. Азизову, ознакомившему нас с полученными им результатами до опубликования.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило  
25 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Y. Okamoto, Intern. Congr. of Photograph. Sci., Tokyo, Sec. II, 1969. <sup>2</sup> В. М. Белоус, В. И. Бугриенко, С. И. Голуб, Оптика и спектроскопия, 17, 406 (1964). <sup>3</sup> В. М. Белоус, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 12, 297, 358 (1967). <sup>4</sup> В. М. Белоус, Э. Р. Ильмас, Н. С. Роозе, ФТТ, 11, 606 (1969). <sup>5</sup> В. М. Белоус, А. Л. Картужанский и др., Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 17, 454 (1972). <sup>6</sup> А. Л. Картужанский, Б. П. Солтицкий, там же, 2, 167 (1957). <sup>7</sup> R. H. Herz, The Photographic Action of Ionizing Radiations, London — N. Y., 1969. <sup>8</sup> К. С. Богомолов, А. А. Сиротинская и др., Тр. Всесоюзн. н.-н. кинофотоинст., в. 11 (21), 73 (1957). <sup>9</sup> И. К. Азизов, Автореф. кандидатской диссертации, Нальчик, 1972. <sup>10</sup> В. Л. Зеликман, С. М. Леви, Основы синтеза и полива фотографических эмульсий, М., 1960, § 7.