

Б.И.ШАПИРО

---

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ НАЧАЛА  
ФОТОГРАФИЧЕСКОГО  
ПРОЦЕССА

Эдиториал УРСС • Москва • 2000

---





Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-46015)

**Шапиро Борис Исаакович**

**Теоретические начала фотографического процесса**

М.: Эдиториал УРСС, 2000. 288 с. + 8 с. цв. вкл.

ISBN 5-8360-0070-0

Монография охватывает основные разделы теории фотографического процесса. В книге рассмотрены современные представления о химии и физике фотографических процессов на основе галогенидов серебра.

Книга предназначена для студентов, аспирантов, научных работников и инженеров, специализирующихся в области научной и прикладной фотографии.

Группа подготовки издания:

*Директор* — Доминго Марин Рикой

*Заместители директора* — Наталья Финогенова, Ирина Макеева

*Компьютерный дизайн* — Виктор Романов

*Верстка* — Наталья Бекетова

*Редакционно-корректурные работы* — Елена Кудряшова

*Обработка графики* — Елена Ефремова

*Обработка текста* — Евгений Макаров, Андрей Стулов, Анна Тюрина

*Техническая поддержка* — Наталья Аринчева

Издательство «Эдиториал УРСС». 113208, г. Москва, ул. Чертановская, д. 2/11, к. п.  
Лицензия ЛР № 064418 от 24.01.96 г. Гигиенический сертификат на выпуск книжной продукции № 77.ФЦ.8.953.П.270.3.99 от 30.03.99 г. Подписано к печати 15.02.2000 г.  
Формат 60×90/16. Тираж 1000 экз. Печ. л. 18 + 0,5 вкл. Зак. № 65

Отпечатано с готовых диапозитивов в типографии ГУП «Облиздат»,  
248640, Калуга, пл. Старый Торг, д. 5

ISBN 5-8360-0070-0

© Эдиториал УРСС, 2000



**Эдиториал УРСС**  
научная и учебная литература



Тел: 135-44-23, 135-42-46

E-mail: [urss@urss.ru](mailto:urss@urss.ru)

Каталог изданий в

Internet: <http://urss.ru>

## Предисловие

В глазах читателя, впервые взявшего в руки эту книгу, автор видит недоумение — для чего нужна еще одна книга по теории фотографического процесса? Ведь имеется замечательный труд «Теория фотографического процесса» под редакцией Т.Х. Джеймса [1], написанный ведущими специалистами фирмы Кодак. Ни в коей мере не умаляя исключительные достоинства упомянутого труда, автор все же рискнул представить на суд читателей свой вариант основ фотографического процесса. Каковы причины такого решения автора?

Во-первых, предлагаемая книга, прежде всего, учебное пособие для изучающих фотографические процессы. Жанр книги, естественно, диктует свои правила изложения материала. Такая книга не может быть слишком подробным и, тем более, исчерпывающим изложением всех известных экспериментальных и теоретических результатов. Более того, изложение некоторых вопросов ради доступности в значительной степени упрощено. Тем, кто хотел бы иметь более подробную картину фактов, явлений и их истолкований, можно рекомендовать наряду с упомянутой книгой [1] ряд обзоров ведущих специалистов в области научной фотографии [2-4]. Кроме того, жанр учебного пособия предполагает отбор весьма ограниченного и наиболее достоверного материала. В то же время за рамками книги остались некоторые вопросы, обычно включаемые в теорию фотографического процесса, и, прежде всего, вопросы сенситометрии и качества изображения, с которыми можно познакомиться в любой книге по научной и практической фотографии.

Во-вторых, для периода, прошедшего с момента выхода в свет вышеупомянутой книги по теории фотографического процесса, характерно интенсивное развитие исследований в ряде направлений фотографической науки. Новые результаты позволили утвердиться ряду ранее высказанных гипотез и, наоборот, некоторые представления потребовали корректировки. Это совершенно естественный процесс уже потому, что теория фотографического процесса, как научная дисциплина, сложилась на стыке ряда естественных наук и, прежде всего, физики, неорганической и органической химии, прикладной математики и др. Развитие этих областей знания постоянно питало и питает до настоящего времени научную фотографию, способствуя ее совершенствованию. Со своей стороны фотография способствовала развитию физики и химии, предоставляя все более совершенный инструмент — фотоматериал. Последние достижения научной фотографии нашли отражение в настоящей книге.

Наконец, нельзя не упомянуть еще одно важное обстоятельство, подтолкнувшее автора к работе над книгой. Эта книга рассчитана

прежде всего на студентов химического профиля. Автор, готовя курс лекций по теории фотографического процесса, который он должен был читать в Московском институте тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, постоянно ощущал некоторую неудовлетворенность имеющимися учебниками. Поэтому он дал себе слово попытаться написать более «удобный» курс. Возможно, это осталось лишь благим пожеланием автора, впрочем, об этом судить уже читателю. Автор будет весьма признателен всем, кто выскажет замечания и пожелания в связи с публикацией книги.

Автор искренне благодарен за помощь И. Н. Шапиро и Н. А. Смирновой. Автор благодарит Акционерное общество НИИХИМФОТОПРОЕКТ за участие в подготовке книги.

## Введение

Фотография, как область научного знания и как часть материальной культуры, немолода. Ей уже более 150 лет. В 1989 г. человечество отметило 150-летний юбилей со дня открытия фотографии. Впрочем, что значит немолода? Фотография почти ровесница двигателю внутреннего сгорания. Однако, никто не возьмет на себя смелость утверждать, что двигатель, ставший частью цивилизации, слишком стар. Пока человечество охотно использует и фотоаппарат, и автомобиль! Более того, и автомобиль, и фотографические процессы непрерывно совершенствуются и постоянно прогрессируют.

Тот факт, что фотографический процесс и двигатель внутреннего сгорания ровесники, отнюдь не случаен. Они оба были открыты, по существу, одним и тем же человеком. Имя его — Нисефор Ньепс, родина — Франция.

Об открытии фотографии написано много (см., например, [5–7]) и практически канонизированы три ее отца-первооткрывателя — Нисефор Ньепс, Луи Дагерр и Фокс Талбот. Считается, что фотография была открыта случайно. Позволим себе не согласиться с этим утверждением. Открытие фотографии было, по существу, предопределено рядом обстоятельств.

Во-первых, громадной потребностью общества в ней. В Европе, да и во всем мире, испытывался значительный «фотографический голод». Несмотря на колоссальную эволюцию рисунка, живописи, скульптуры, эти виды искусства оставались до начала XIX в. достоянием меньшинства привилегированных слоев общества, а подавляющее большинство человечества не могло удовлетворить свое стремление продолжаться во времени. Существовала глубокая потребность всех людей найти такую технику, которая позволила бы каждому зафиксировать проходящее мгновение и сохранить его в объективной памяти, которую время не могло бы уничтожить.

Другой важной предпосылкой для открытия фотографии следует считать тот высокий уровень химических знаний, который был накоплен в Европе к началу XIX в. Первые опыты по светочувствительности хлорида серебра относятся к 1727 г. и принадлежат И. Шульце (Германия), который впервые показал эффект светописи [6, с.186]. Позднее в 1777 г. К. Шееле (Швеция) также обнаружил действие лучей на AgCl. Опыты со светочувствительными серебряными солями проводили в 1802 г. Т. Веджвуд и Х. Дэви (Англия).

Однако, несмотря на все эти обстоятельства, делавшие рождение фотографии неизбежным, нельзя не видеть в этом событии исключитель-

ной роли таланта первооткрывателей. Они, по существу, послужили теми зародышами, вокруг которых началась бурная кристаллизация пересыщенного раствора человеческих интересов.

Первоначально фотография развивалась эмпирическим путем, ибо научные представления о процессах существенно отставали от практических разработок и реально не влияли на них. По сути это общий удел тех областей знаний, которые относятся к числу жизненно необходимых, т. е. удовлетворяющих какую-либо насущную потребность общества. В таких случаях на первый план выдвигается удовлетворение общественного спроса (в частности, утоление «фотографического голода») и лишь после этого наступает период более глубокого осмысления самого явления. В этот второй период развития особое значение приобретают научные исследования сути процессов, без которых дальнейшее совершенствование их либо замедляется, либо становится малоэффективным.

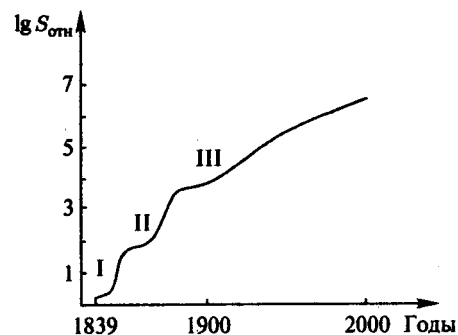


Рис. 1. Светочувствительность фотографических материалов на различных этапах развития фотографии. Кривая из работы [7] экстраполирована до 2000 г.

Не имея возможности подробно рассмотреть все этапы замечательной истории развития и совершенствования фотографического процесса, попытаемся проследить эволюцию фотографических процессов на весьма характерном примере увеличения светочувствительности фотослоев от начала открытия фотографии до наших дней. На рис. 1 показана кривая роста светочувствительности по годам [7, с. 15]. За первые 100 лет развития фотографии она выросла приблизительно в 10 тысяч раз, а за последние 50 лет увеличилась еще в 100 раз. Таким образом, общий рост светочувствительности составил миллион раз. Портретные съемки, проводившиеся в середине XIX в. на коллодионных слоях, продолжались минутами, поэтому «клиента» приходилось фиксировать с помощью штативов. Сейчас чувствительность такова, что можно легко фотографировать спринтера, получая совершенно резкие фотографии.

На кривой роста светочувствительности (рис. 1) можно выделить три характерных скачка светочувствительности фотоматериалов. Первый

приходится на середину 50-х гг. XIX столетия и связан с переходом от дагерротипного к мокрому коллодионному процессу, т. е. с совершенствованием самой галогенидосеребряной системы и методов ее химико-фотографической обработки. Второй скачок совпадает по времени с открытием Г. Фогелем спектральной сенсibilизации в 70-х гг. XIX в. и сухих желатиновых слоев. И, наконец, третий, более плавный подъем, происходящий на начало XX в. и сохраняющийся до наших дней, обусловлен, по-видимому, развитием способов химической сенсibilизации, совершенствованием структуры эмульсионных микрокристаллов  $AgHal$  и их спектральной сенсibilизации.

Если в первые два периода развития фотографических процессов увеличение чувствительности достигалось по большей мере чисто эмпирическим путем, то уже в последующие периоды широкое развитие получили научные исследования, результаты которых позволили осмыслить процессы и наметить пути целенаправленного совершенствования их. Известная мысль, что нет ничего практичнее, чем хорошая теория, приобрела особое значение после работ 80–90-х гг., когда ведущие фотографические фирмы сделали очередной шаг в совершенствовании цветных и черно-белых фотоматериалов. Это стало возможным благодаря глубоким исследованиям механизмов фотографических процессов. Естественно, что дальнейшее развитие фотографии просто невозможно без детального знания природы фотографических явлений.

## Глава 1

## Физико-химические свойства галогенидов серебра. Действие света на галогениды серебра

### § 1. Кристаллическая решетка AgHal

Основным светочувствительным элементом фотографических материалов являются кристаллы, вернее микрокристаллы, галогенидов серебра. Размер микрокристаллов изменяется от 0,02 до 2–3 микрометров. Уникальные свойства галогенидосеребряных материалов определяются физическими свойствами микрокристаллов (МК) AgHal, которые в значительной степени связаны со строением их кристаллической решетки. Среди четырех галогенидов серебра — AgF, AgCl, AgBr и AgI наибольший практический интерес представляют последние три соединения, так как AgF растворим в воде, а его светочувствительность мала. Сам по себе AgI также мало светочувствителен и в индивидуальном виде не применяется. Наибольшее применение нашли AgCl и AgBr, а также твердые растворы галогенидов AgCl(Br), AgCl(I), AgBr(I) и AgCl(Br, I), которые имеют ту же кристаллическую решетку, что AgCl и AgBr.

Как хлористое, так и бромистое серебро имеют кубическую гранецентрированную решетку типа решетки хлористого натрия (NaCl). Идеальная решетка AgBr показана на рис. 2, а. В вершинах кубов элементарной ячейки решетки попеременно расположены положительные ионы  $\text{Ag}^+$  и отрицательные ионы  $\text{Hal}^-$  (рис. 2, б). Согласно рис. 2, а ионы серебра расположены в вершинах куба и в центрах граней куба (кубическая, гранецентрированная). Ионы галогена расположены на середине ребер и в центре куба, причем образуемый ими куб смещен относительно куба из  $\text{Ag}^+$ . Кристалл в целом может быть представлен повторением структуры, изображенной на рис. 2, а, во всех трех направлениях, обозначенных стрелками. Координационное число в AgCl и AgBr, т. е. число ближайших ионов противоположного знака, равно 6 ( $\text{AgX}_6$ ,  $\text{XAg}_6$ ). Постоянные этих решеток  $d$ , т. е. расстояния между ближайшими одинаковыми ионами, многократно определялись [8, 9] методом рентгеноструктурного анализа.

Для AgBr:  $d_{\text{AgBr}} = 5,7748 \text{ \AA}$  и для AgCl:  $d_{\text{AgCl}} = 5,5502 \text{ \AA}$ .

Для твердых растворов AgCl(Br), AgBr(I) и AgCl(Br, I) тип кристаллической решетки — кубической, гранецентрированной — сохраняется,

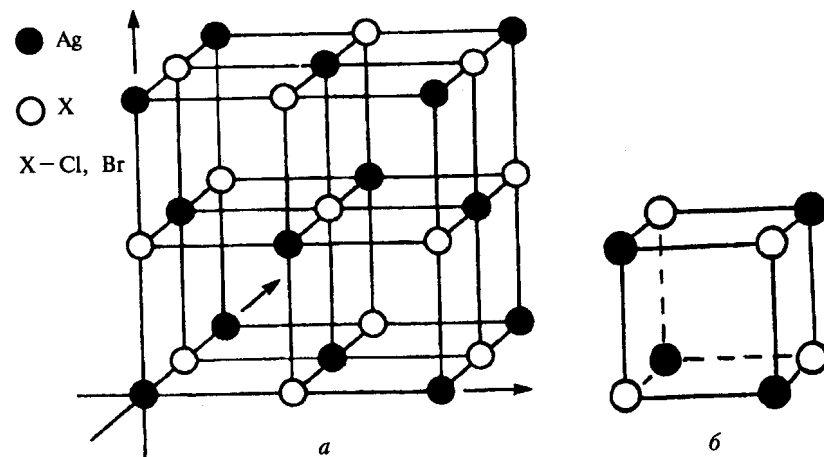


Рис. 2. Кристаллическая решетка хлористого и бромистого серебра (а) и элементарная ячейка решетки (б)

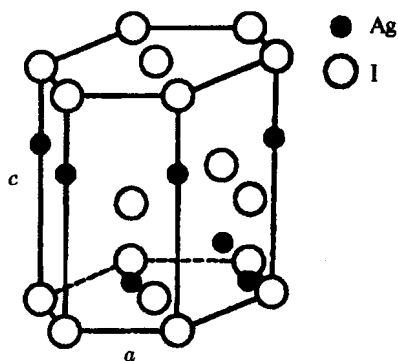
только в узлах ее попеременно находятся ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ . Постоянная решетки при этом изменяется. Например, для AgCl(Br) постоянная решетки меняется пропорционально содержанию бромид-ионов [9]:

$$d_{\text{AgCl(Br)}} = 5,5502 + 2,246 \cdot 10^{-3} [\text{Br}^-] \text{ \AA}.$$

Для AgBr(I):

$$d_{\text{AgBr(I)}} = 5,7748 + 3,68 \cdot 10^{-3} [\text{I}^-] \text{ \AA}.$$

Иодистое серебро имеет менее симметричную решетку и известно в 4-х модификациях —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Модификация  $\delta$  существует лишь при высоких давлениях,  $\alpha$  — AgI стабильно при температурах выше  $146^\circ\text{C}$  и имеет кубическую объемноцентрированную решетку. Модификации  $\beta$  и  $\gamma$  — AgI образуются при нормальных условиях синтеза AgI из растворов. AgI в  $\beta$  — модификации имеет гексагональную решетку, показанную на рис. 3, с параметрами  $a = 4,5923 \text{ \AA}$  и  $c = 7,5093 \text{ \AA}$ . Образуется при избытке ионов  $\text{I}^-$  в растворе. AgI в  $\gamma$  — модификации образуется при избытке ионов  $\text{Ag}^+$  и имеет кубическую решетку типа кристалла цинковой обманки с параметрами:  $a = 6,49 \text{ \AA}$  и  $d = 2,81 \text{ \AA}$ , где  $a$  — длина элементарного куба,  $d$  — расстояние между ближайшими ионами. Следует еще раз подчеркнуть, что AgI индивидуально не используется, а лишь в виде твердых растворов с AgCl и AgBr. Например, смешанные кристаллы AgCl(I) имеют кубическую решетку при концентрации AgI до 10,5 мол.%. Предельный состав твердых растворов AgBr(I) существенно зависит от температуры и условий образования кристаллов. Обычно это величина около 30 мол.% AgI.

Рис. 3. Кристаллическая решетка  $\beta$  — AgI (типа вюрцита ZnS)

Представления о том, что решетка AgCl и AgBr чисто ионная, т. е. построена из ионов, упакованных как твердые шары, являются упрощенными. Эти представления с разумной точностью применимы лишь к щелочно-галогидным кристаллам (ЩГК) типа NaCl. Для них постоянная решетки равна сумме радиусов ионов:  $d_{MeHal} = 2r_{Me^+} + 2r_{Hal^-}$ . Однако это равенство не соблюдается для AgHal. Так, для AgBr при  $r_{Ag^+} = 1,13 \text{ \AA}$  и  $r_{Br^-} = 1,96 \text{ \AA}$  постоянная решетки должна составить  $6,18 \text{ \AA}$  вместо наблюдаемых  $5,7748 \text{ \AA}$ . В AgHal связь не является чисто ионной, как в ЩГК, а частично ковалентной. То есть существуют обобщенные молекулярные орбитали (МО) ионов  $Ag^+$  и  $Hal^-$ . Следовательно, в решетке AgHal в пространстве между ионами  $Ag^+$  и  $Hal^-$  электронная плотность никогда не равна нулю, а имеет конечное значение. Доля ковалентности связи возрастает в ряду  $AgCl < AgBr < AgI$ .

## § 2. Дефекты кристаллической решетки. Точечные дефекты

Идеальной решетки не существует. Реальная кристаллическая решетка AgHal имеет ряд дефектов. Многие свойства AgHal, важные для фотографической теории, объясняются наличием структурных дефектов, т. е. отклонений от идеальной пространственной периодичности в расположении ионов в гранцентрированной кубической решетке [1]. Дефекты делятся на *точечные* и *протяженные*. Точечные дефекты касаются нарушений в периодичности расположения ионов в узлах решетки. Протяженные дефекты, к которым относятся одномерные линейные дефекты и двумерные плоские, представляют собой более значительные нарушения периодичности в решетке. Кроме того, различают *собственные дефекты* решетки, которые могут быть как точечными, так и протяжен-

ными, и дефекты, обусловленные инородными примесями. Рассмотрим собственные точечные дефекты решетки.

Вследствие колебаний решетки при любой температуре некоторое количество ионов в кристаллах AgHal срывается из узлов решетки. При этом доля таких ионов при комнатной температуре в решетке AgHal больше, чем у большинства других кристаллических веществ. Присутствие точечных дефектов такого рода имеет важное значение для фотографических свойств AgHal.

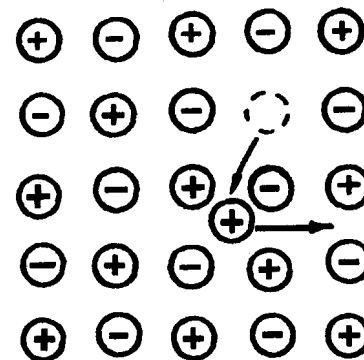


Рис. 4. Образование дефектов Френкеля в решетке AgHal

В ионных кристаллах могут образоваться точечные дефекты двух типов: *дефекты Френкеля* и *дефекты Шоттки*, получившие название по фамилиям ученых, впервые рассмотревших такие дефекты. Дефекты Френкеля образуются при переходе иона серебра из узла решетки в пространство между ионами решетки, как показано на рис. 4. Образовавшиеся, так называемые, межузельные ионы серебра  $Ag_i^+$  ( $i$  — interstitial, англ.), обладают подвижностью в кристалле (показано стрелкой), чем создают ионную проводимость в электрическом поле, возрастающую с повышением температуры. Электронейтральность кристалла при образовании точечных дефектов сохраняется благодаря тому, что дефекты образуются попарно с равными по величине и обратными по знаку зарядами. В случае дефектов Френкеля наряду с  $Ag_i^+$  возникает катионная вакансия, обозначаемая  $Ag_v^-$  (или  $V_{Ag}^-$ ). При этом существует термодинамическое равновесие, т. е. произведение концентрации межузельных ионов  $n_i$  и катионных вакансий  $n_v$  — величина постоянная при данной температуре:  $n_i \cdot n_v = K_F$ , где  $K_F$  — постоянная Френкеля. В принципе, катионные вакансии также могут передвигаться по кристаллу в электрическом поле, однако их подвижность значительно меньше, чем  $Ag_i^+$ . Опыты по переносу заряда в электрическом поле показали, что практически весь ток переносится  $Ag_i^+$  [10]. Катионная вакансия сама по себе не обладает

зарядом, однако, так как она окружена ионами  $\text{Br}^-$ , то в месте вакансии оказывается не компенсированным заряд, равный заряду ушедшего иона, но противоположный по знаку. Передвижение катионной вакансии происходит путем последовательного перехода на вакантное место ближайшего иона, одноименного по знаку с ушедшим, т. е.  $\text{Ag}^+$ .

Удельная ионная проводимость ионного проводника  $\sigma$  определяется концентрацией  $n$ , подвижностью  $\mu$  и зарядом  $e$  существующих в нем подвижных носителей. Дефекты Френкеля создают проводимость:  $\sigma = e(n_i \cdot \mu_i + n_{\square} \cdot \mu_{\square})$ , где индексы  $i$  и  $\square$  относятся к межузельным ионам и катионным вакансиям. Согласно [3] концентрация дефектов в кристаллах  $\text{AgBr}$  при комнатной температуре ( $n_i = n_{\square}$ ) равна приблизительно  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ , в  $\text{AgCl}$  —  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Подвижность ионов в [9, с. 72] оценена при комнатной температуре для кристаллов  $\text{AgBr}$  равной  $\mu_{\text{Ag}^+} \cong 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и  $\mu_{\text{Ag}^-} \cong 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

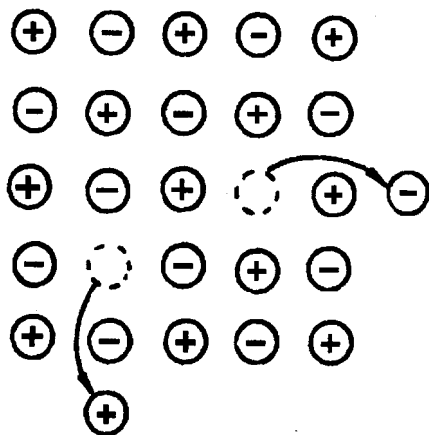


Рис. 5. Образование дефектов Шоттки в решетке  $\text{AgHal}$

Второй тип собственных точечных дефектов — дефекты Шоттки. Они образуются при отсутствии в своих узлах пары ионов, составляющих решетку. Это иллюстрируется рис. 5. Ионы, покинувшие узлы, переходят на поверхность кристалла. Так как при этом возникают две вакансии — катионная  $\text{Ag}_{\square}^+$  и анионная  $\text{Hal}_{\square}^-$ , то электронейтральность решетки в целом не нарушается. В настоящее время считается, что концентрация дефектов Шоттки существенно меньше, чем дефектов Френкеля, которые и определяют физические свойства решетки  $\text{AgHal}$ .

Точечные дефекты *несобственного типа* могут возникать при замещении ионов  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Hal}^-$  другими ионами с зарядом равным единице или больше. При замещении  $\text{Ag}^+$  однозарядным примесным катионом (например,  $\text{Cu}^+$  или  $\text{Na}^+$ ) в решетке  $\text{AgHal}$  не нарушается баланс дефектов

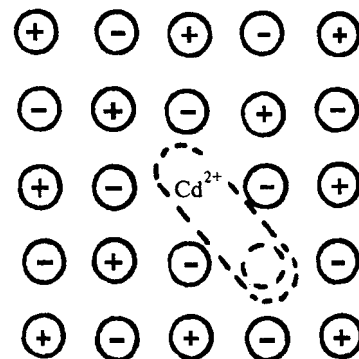


Рис. 6. Схема комплекса  $[\text{Cd}^{2+} \cdot \text{Ag}_{\square}^-]$

Френкеля. Напротив, примесные ионы с большими зарядами (например,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) нарушают баланс дефектов Френкеля. Рассмотрим это на примере  $\text{Cd}^{2+}$ . Ионы двухзарядных катионов имеют радиусы, близкие к иону серебра:  $\text{Ag}^+$  — 1,13 Å,  $\text{Cd}^{2+}$  — 1,03 Å,  $\text{Ca}^{2+}$  — 1,06 Å. Для сохранения электронейтральности по соседству с ионом  $\text{Cd}^{2+}$  образуется дополнительная вакансия иона серебра  $\text{Ag}_{\square}^-$  (рис. 6). Образование комплексов  $[\text{Cd}^{2+} \cdot \text{Ag}_{\square}^-]$  было подтверждено экспериментально (методом ЯМР) [9, с. 66].

Согласно термодинамическому равновесию в кристаллической решетке  $\text{AgHal}$  при постоянной температуре произведение концентраций  $\text{Ag}_{\square}^+$  и  $\text{Ag}_{\square}^-$  постоянно [1, с. 21]:

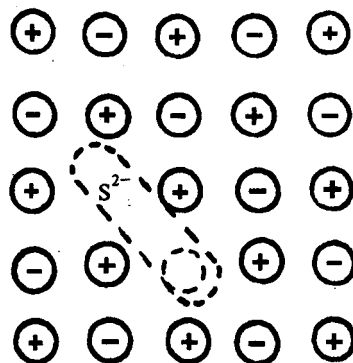
$$n_i \cdot n_{\square} = K_F. \quad (1)$$

Постоянная Френкеля ( $K_F$ ) дается следующим термодинамическим выражением:

$$K_F = n_i \cdot n_{\square} = 2n_0^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{kT}\right) \quad (2)$$

для  $2n_0$  межузельных положений и  $n_0$  вакантных мест. Это выражение следует из минимизации свободной энергии кристалла, содержащего дефекты, причем  $\Delta G_F$  — свободная энергия образования пары дефектов Френкеля.

При введении  $\text{Cd}^{2+}$  растет количество катионных вакансий, т. е.  $n_{\square}$ , и согласно уравнению (1) уменьшается  $n_i$ , т. е.  $[\text{Ag}_{\square}^+]$ . В результате этого при концентрациях  $\text{Cd}^{2+}$  меньше 0,1 ат. % электропроводность  $\text{AgHal}$ , определяемая концентрацией  $\text{Ag}_{\square}^+$ , уменьшается. Однако при больших концентрациях  $\text{Cd}^{2+}$  электропроводность возрастает, так как определяется уже подвижностью катионных вакансий, число которых  $n_{\square}$  растет пропорционально концентрации  $\text{Cd}^{2+}$ . При встраивании в решетку  $\text{AgHal}$

Рис. 7. Схема комплекса  $[S^{2-} \cdot NaCl]$ 

многозарядного аниона, например,  $S^{2-}$ , образуются анионные вакансии  $NaCl^-$  и комплекс  $[S^{2-} \cdot NaCl]$  (рис. 7). Кроме того, что реальнее, образуются комплексы между  $S^{2-}$  и  $Ag^+$  —  $[S^{2-} \cdot Ag^+]$ . Увеличение концентрации  $Ag^+$  ведет к снижению концентрации катионных вакансий и к росту электропроводности.

### § 3. Поверхностные свойства AgHal

Поверхность кристаллов AgHal можно рассматривать в качестве протяженного дефекта кристаллической решетки, так как силы межионного взаимодействия на поверхности иные, чем в объеме. Поэтому свойства поверхности микрокристаллов (МК) оказывают большое, а часто определяющее, влияние на фотографические характеристики AgHal-эмульсий. Дефекты поверхности, адсорбция различных соединений и химические реакции на поверхности МК, как будет показано дальше, определяют фотопроцессы в микрокристаллах. Рассмотрим, прежде всего, некоторые поверхностные дефекты, показанные на рис. 8. Они образуются при сплошном росте кристаллов. При этом возникают ступени и изломы между ступенями. Под ступенью (jog, англ.) понимают такую непрерывную линию, на которой уровни полуплоскостей отличаются на одно межионное расстояние. Вторым видом дефектов является излом (kink-site) между двумя ступенями. Излом может состоять из иона  $Vr^-$ , тогда его избыточный заряд будет равен  $q = -e/2$ , или из иона  $Ag^+$  с  $q = +e/2$  (рис. 8).

Сама поверхность из-за нескомпенсированности зарядов ионов на ней имеет избыточную энергию по отношению к объему кристалла. Дефекты же поверхности обладают еще большей избыточной энергией. Например, известна избыточная энергия, выделяющаяся при встраивании иона в различные места поверхности, для кристалла NaCl (рис. 9).

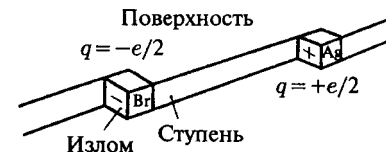


Рис. 8. Поверхность кристалла со ступенькой и изломом

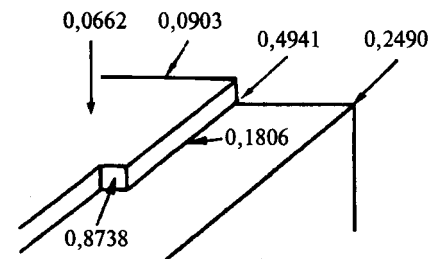


Рис. 9. Значения энергии, выделяемой при встраивании иона в различные места кристалла NaCl

Приведенные значения являются расчетными. За единицу принята энергия, выделяющаяся при сближении двух ионов до нормального состояния. Из рисунка следует, что наибольшая избыточная энергия наблюдается на изломе (0,8738), далее на краю ступени (0,4941), на вершине куба (0,2490) и на самой ступени (0,1806). Минимальная избыточная энергия (0,0662) наблюдается на самой поверхности [11].

Выше мы рассмотрели, что при выходе иона из узла решетки одновременно образуются два точечных дефекта —  $Ag_i^+$  и катионная вакансия  $Ag_{\square}^-$ , причем через  $\Delta G_F$  была обозначена свободная энергия этого процесса. На поверхности AgHal ситуация осложняется: образование  $Ag_i^+$  и  $Ag_{\square}^-$  может происходить независимо согласно схеме рис. 10. При этом ион серебра с излома с зарядом  $q = +e/2$  может уходить в объем кристалла в виде межузельного иона  $Ag_i^+$  и, наоборот, ион  $Ag^+$  из кристаллической решетки переходит на поверхность на излом с зарядом  $q = -e/2$  с образованием катионной вакансии  $Ag_{\square}^-$  (рис. 10).

Переход  $Ag^+$  с поверхности в междоузлие требует энергии  $\Delta G_i$ , а переход иона из узла решетки на поверхность  $\Delta G_{\square}$ , причем  $\Delta G_F = \Delta G_i + \Delta G_{\square}$ . Если  $\Delta G_i \neq \Delta G_{\square}$ , то поверхность кристалла приобретает электрический заряд, а под поверхностью образуется объемный заряд противоположного знака. Действительно, если  $\Delta G_i < \Delta G_{\square}$ , как это имеет место для AgBr [9, с. 74], то концентрация межузельных ионов под поверхностью оказывается больше, чем на самой поверхности, и возникает электрическое поле, направленное изнутри кристалла к поверхности, а под поверхностью образуется объемный положительный заряд. Толщина слоя объемного заряда составляет  $\sim 500 - 1000 \text{ \AA}$ . Согласно оценкам [9, с. 75]



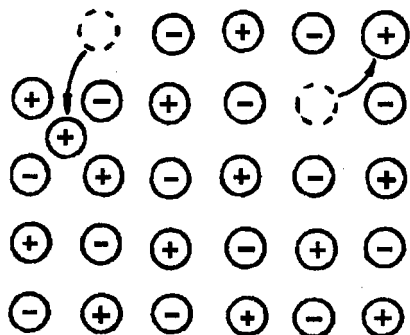


Рис. 10. Образование дефектов Френкеля на поверхности AgHal

напряженность поля у поверхности кристаллов AgBr достигает величин порядка  $10^4$  В/см. По данным Траутвайлера [9, с. 75]  $\Delta G_i = 0,32$  эВ и  $\Delta G_{\square} = 0,60$  эВ. По другим данным [1, с. 25] для AgBr с октаэдрической огранкой (см. ниже)  $\Delta G_i = 0,21$  эВ и  $\Delta G_{\square} = 0,85$  эВ. Отметим, что  $\Delta G_F$  для образования дефектов Френкеля в объеме монокристалла AgBr порядка 1,1 эВ, а энергия активации передвижения  $Ag_i^+ \cong 0,15$  эВ [9, с. 71]. Величина потенциала на поверхности была оценена в  $-140 \pm 50$  мВ [9, с. 75].

Благодаря вкладу поверхности в образование  $Ag_i^+$  оказалось, что темновая проводимость эмульсионных микрокристаллов на два порядка выше, чем для крупных кристаллов. Это очень важно для фотографического процесса, который, как будет показано впоследствии, идет с участием  $Ag_i^+$ . Кроме того, поле подповерхностного заряда способствует уменьшению рекомбинации фотоэлектронов и дырок, их разделению в пространстве, поскольку их движение в электрическом поле противоположно.

#### § 4. Свойства границы раздела AgHal/раствор

Растворимость AgHal в воде растет с температурой и уменьшается в ряду  $AgCl > AgBr > AgI$ . Она выражается произведением растворимости  $Pr = [Ag^+] \cdot [Hal^-]$  или  $-\lg Pr = pK_{Pr}$ . Величины  $pK_{Pr}$  приведены в табл. 1. Характерно, что при контакте с водой с поверхности кристалла в раствор переходят ионы  $Ag^+$  и  $Hal^-$ , при этом ионов серебра переходит больше, чем  $Hal^-$  [1, с. 31]. Это связано с большей растворимостью  $Ag^+$  и соответственно с большей адсорбируемостью  $Hal^-$ . Поэтому половина величины произведения растворимости (точка эквивалентности) и точка нулевого заряда (ТНЗ) не совпадают. Величины  $pK_{Pr}$  для AgHal и точки нулевого заряда в величинах  $pAg = -\lg [Ag^+]$  представлены в табл. 1. Поверхностный заряд адсорбированного избытка  $Hal^-$  создает электрическое поле в прилегающем слое раствора, которое компенсируется ио-

Таблица 1. Растворимость AgHal и точка нулевого заряда в водном растворе при 25°C [1, с. 33]

AgHal	$-\lg Pr = pK_{Pr}$	$pAg$	
		точка эквивалентности	точка нулевого заряда
AgCl	9,8	4,9	4,6
AgBr	12,3	6,15	$5,3 \pm 0,2$
AgI	16,1	8,05	$5,6 \pm 0,3$

нами противоположного заряда. Строение двойного электрического слоя на межфазной границе AgHal/раствор показано на рис. 11. Он состоит из слоя Штерна, в который входят прочно адсорбированные противоионы в непосредственном контакте с поверхностью, и внешнего диффузного слоя. Естественно, что поверхностный потенциал  $\psi$  и электрокинетический (или диффузионный)  $\zeta$ -потенциал зависят от величины  $pAg$  раствора, в котором находится МК.

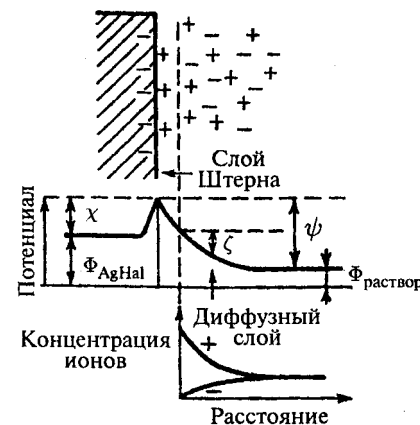


Рис. 11. Распределение потенциала и ионов на межфазной границе AgHal/раствор

Микрокристаллы AgHal представляют собой коллоидную систему золь, стабильность которой зависит от величины и знака поверхностного заряда. Коагуляция наиболее вероятна в точке нулевого заряда, когда отсутствуют силы кулоновского отталкивания. Нулевой заряд достигается либо изменением  $pAg$  (введение ионов  $Ag^+$ ), либо введением электролитов, способствующих перезарядке золь. В соответствии с правилом Гофмейстера величина критической концентрации посторонних ионов, необходимая для коагуляции золь  $AgBr/Br^-$ , уменьшается в последовательности однозарядных ионов  $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ , а в соответствии

с правилом Шульце—Харди для многозарядных ионов в ряду  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $La^{3+}$  и  $Th^{4+}$  [1, с. 35]. Адсорбция решеточных ионов зависит от их концентрации в растворе и от состояния поверхности (в том числе от ее огранки). При избытке  $Ag^+$  в растворе на поверхности  $AgHal$  также имеется избыток адсорбированных ионов серебра; при избытке  $Bg^-(Hal^-)$  — отрицательный заряд, связанный с избыточной поверхностной концентрацией ионов  $Bg^-$ . Кроме того, заряд поверхности связан с рН (адсорбция ионов  $H^+$ ). Избыточные ионы  $Bg^-$  могут занимать только небольшую часть поверхности  $AgBg$  — даже при насыщении раствора ионами  $Bg^-$  они занимают  $\sim 20\%$  площади поверхности [1, с. 32].

Как правило, фотографические золи  $AgHal$  содержат желатину и другие поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбирующиеся на  $AgHal$  и придающие дополнительную коллоидную стабильность золям. Такие золи в фотографической технологии неправильно называют «фотографическими эмульсиями». Эта неточность сложилась исторически и, несмотря на несоответствие терминологии коллоидной химии, прижилась. Подробнее на влиянии желатины и ПАВ на коллоидные свойства зелей  $AgHal$  мы остановимся в специальном разделе, посвященном желатине.

## § 5. Протяженные дефекты. Дислокации. Плоскости двойникования

Протяженные дефекты делятся на линейные, поверхностные и объемные.

*Линейные дефекты* — одномерные, т. е. протяженные в одном измерении; нарушения периодичности в одном измерении простираются на расстояния, сравнимые с размером кристалла, а в двух других направлениях не превышают нескольких параметров решетки. Специфические линейные дефекты — *дислокации*. Кроме того, неустойчивые линейные дефекты могут возникать из цепочек точечных дефектов.

*Поверхностные или двумерные дефекты* простираются в двух измерениях на расстояния, сравнимые с размером кристалла, а в третьем — составляют несколько параметров решетки. Таковы плоскости двойникования, границы зерен и блоков, стенки доменов, дефекты упаковки и, наконец, сама поверхность кристалла.

*Объемные или трехмерные дефекты* — это пустоты, поры, частицы другой фазы, включения.

К числу протяженных линейных дефектов в  $AgHal$  относятся *дислокации*. Дислокациями называют искажения кристаллической решетки, при которых ионы (или атомы) в некоторой области решетки смещены со своего нормального положения на различные расстояния, в результате чего расположение соседних элементов решетки неодинаково и не соответствует нормальному. В отличие от точечных дефектов, дислокации

не обусловлены термодинамическими причинами и поэтому кристаллы с дислокациями не находятся в состоянии с минимальной свободной энергией. Дислокации могут возникать как следствия нарушений, вызванных примесями, либо как результат флуктуаций состава растворов или температуры при росте МК. Дислокации являются областями кристаллов с повышенной энергией и реакционной способностью. Они играют важную роль в образовании внутреннего скрытого изображения (СИ), рассмотренного далее. Считается, что дислокации возникают при росте смешанных МК  $AgBg(I)$ , что приводит к росту электропроводности и светочувствительности таких кристаллов. Электропроводность возрастает при увеличении содержания  $AgI$  до 3 мол.%. Рост электропроводности  $\sim$  в 100 раз сопровождается ростом светочувствительности. Увеличение электропроводности при введении  $AgI$  в  $AgBg$ , по-видимому, связано с повышением концентрации  $Ag^+$ , генерируемых на дислокациях. На рис. 12, а схематически показана так называемая краевая дислокация, вызванная внедрением постороннего иона. Это приводит к искажению порядка в расположении соседних ионов. В результате этого сверху образуется  $n+1$  атомная плоскость, снизу на том же отрезке длины  $n$ -атомная плоскость. При последующем росте кристаллов краевые дислокации могут перерасти в ступеньки на поверхности и в винтовые дислокации, когда ступенька закручивается в спираль (рис. 12, б). В старых работах дислокации назывались «внутренними трещинами».

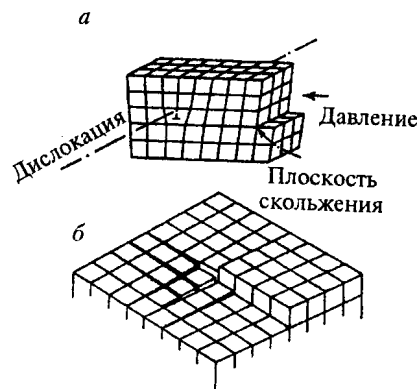


Рис. 12. Модели краевой (а) и винтовой (б) дислокаций в кристалле [1, с. 26]

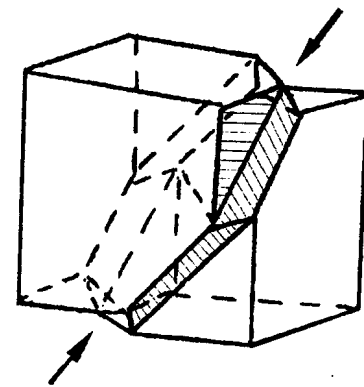


Рис. 13. Кристалл  $AgBg$  с двойниковой структурой

Поверхностными двумерными дефектами являются наряду с уже рассмотренными поверхностями кристаллов границы соприкосновения между отдельными кристаллами — плоскости двойникования или между отдельными кристаллическими блоками в мозаичных кристаллах. Двойникование при росте кристаллов  $AgHal$  может быть случайным, но оно может

играть, как мы покажем дальше, очень важную роль в росте МК AgHal необычной формы. Как правило, двойникование происходит не по кубическим граням МК, а по октаэдрическим, как это показано на рис. 13.

Блочная структура кристаллов характерна скорее для крупных кристаллов AgHal, чем для фотоэмульсионных микрокристаллов. Поэтому она не рассматривается подробнее.

## § 6. Основные типы огранок микрокристаллов AgHal

Вновь вернемся к поверхности микрокристаллов AgHal. Это необходимо по той причине, что, как уже указывалось, процессы на поверхности МК играют чрезвычайно важную роль в формировании фотографических свойств. Несмотря на то, что кристаллическая решетка AgBr и AgCl является кубической, форма или огранка (или габитус) микрокристаллов может быть существенно различной. Для кубической гранецентрированной решетки возможны семь основных форм огранки кристаллов. Простейшими основными формами являются куб и октаэдр, показанные на рис. 14. В кристаллографии принято называть кристаллы по числу граней. Грань по-гречески — эдра ( $\epsilon\delta\rho\alpha$ ). Поэтому куб называют гексаэдром (6 граней). В октаэдре 8 граней. Как видно на том же рисунке, октаэдр легко получается из куба, если соединить центры граней (рис. 14,  $\sigma$ ).

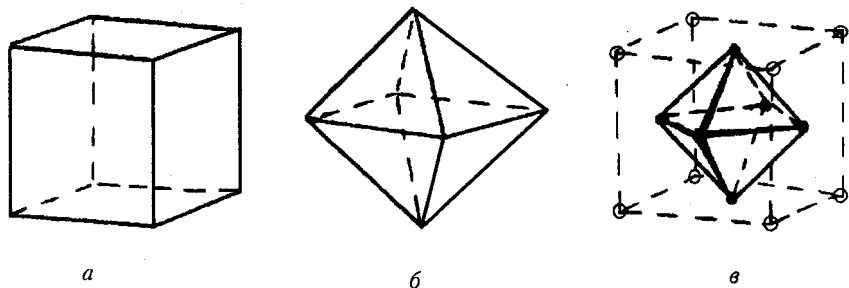


Рис. 14. Простые формы — гексаэдр (а) и октаэдр (б); образование октаэдра из гексаэдра (с)

Формами производными от куба и октаэдра, поэтому уже не простыми формами, являются кубооктаэдры, которые получаются из куба или из октаэдра при срезании вершин. Это показано на рис. 15.

Следующей простой формой кубической гранецентрированной решетки является ромбододекаэдр (рис. 16, а) с 12 гранями (додэка — по-гречески двенадцать). Остальные четыре основные формы — суть производные гексаэдра (куба) и октаэдра. Они показаны на рис. 16, б–д.

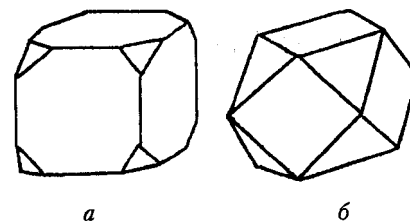


Рис. 15. Кристаллические формы кубооктаэдров

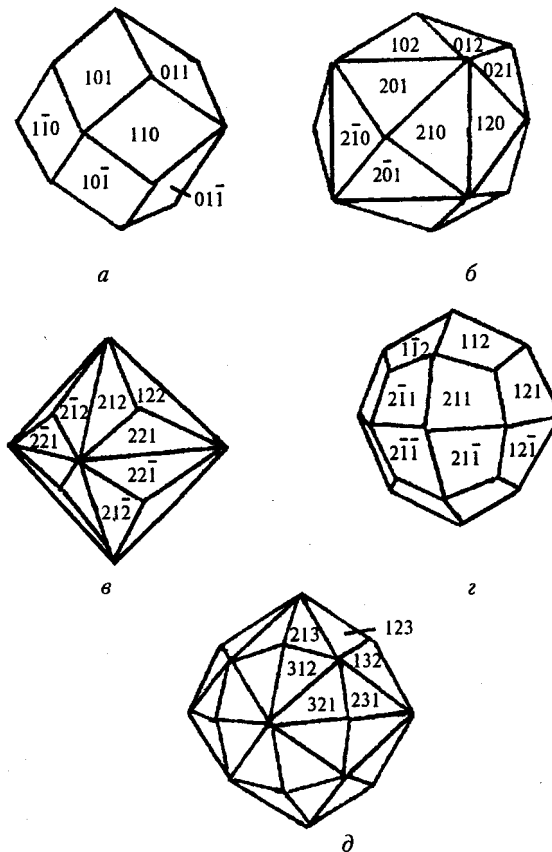


Рис. 16. Ромбододекаэдр (а), тетрагексаэдр (б), тригонтриоктаэдр (с), тетрагонтриоктаэдр (д) и гексоктаэдр (е)

Название таких кристаллов включает в себя название многоугольника элементарной грани, количество многоугольников на одной грани формирующего (материнского) полиэдра и название формирующего полиэдра (гексаэдр или октаэдр). Например многогранник на рис. 16, б про-

исходит от гексаэдра (куба) и содержит на каждой грани куба по четыре треугольника. Треугольник по-гречески тригон (от гониа — угла,  $\gamma\omega\nu\iota\alpha$ ), поэтому полное название тригонтетрагексаэдр или в сокращенной форме тетрагексаэдр (tetrahexahedral). Следующая форма (рис. 16, в) — тригонтриоктаэдр — производная от октаэдра (или сокращенно трисоктаэдр, trisostahedral). Наконец, две оставшиеся формы называются тетрагонтриоктаэдр (или икоситетраэдр, icositetrahedral) (рис. 16, г) и тригонгексоктаэдр или гексоктаэдр (hexooktahedral) (рис. 16, д). В настоящее время получены все семь форм огранок AgBr [12]. На рис. 17 показаны кристаллы AgBr, выращенные из раствора по методу Маскаски [12].

Для различения огранок кристаллов, а следовательно форм кристаллов, для каждой грани введена система индексов Миллера. В чем суть системы индексации Миллера? Индексы Миллера представляют собой величины, обратно пропорциональные отрезкам, отсекаемым плоскостью на осях координат [13]. Оси координат и начало координат выбирают согласно международным правилам. За оси выбирают направления в элементарной ячейке (см. рис. 18). В принятой системе координат передняя грань куба отсекает на оси  $X$  отрезок, который принимается за единичный (1), и параллельна осям  $Y$  и  $Z$  (00). Поэтому индекс грани, записываемый в круглых скобках единичными отрезками, отсекаемыми на осях  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , будет (100). Индекс боковой грани куба выразится в виде (010), а верхней (001). Индекс грани, рассекающей куб по диагонали, будет соответственно (110). Грани, наклоненные ко всем трем осям, уже не имеют нулевых индексов. Грань, равнонаклоненная к трем осям, имеет индекс (111), а более наклоненная к оси  $Z$  (112), так как отрезок, отсекаемый гранью на этой оси, равен половине единичного отрезка (рис. 18).

Для индексации всех граней кубической решетки центр пересечения трех взаимно перпендикулярных осей помещают в центр многогранника. Главную ось I (или  $X$ ) направляют к наблюдателю, вторую ось II ( $Y$ ) параллельно наблюдателю и третью III ( $Z$ ) перпендикулярно двум первым осям вверх [14]. Оси имеют положительные и отрицательные значения

( $\bar{1}$  и  $\bar{1}$ ). Проиллюстрируем индексацию шести граней на примере куба (рис. 19). В принятой системе координат передняя грань куба будет (100). Индекс задней грани куба будет, соответственно, ( $\bar{1}$ 00), верхней (001), нижней (00 $\bar{1}$ ). Индексация всех шести граней куба приведена на рис. 19.

Индексация граней октаэдра показана на рис. 20. Грани октаэдра отсекают единичные отрезки на всех трех осях, поэтому индексы будут содержать три единицы. Например, две верхние передние грани имеют индексы (111) и ( $\bar{1}\bar{1}$ 1), а нижние (11 $\bar{1}$ ) и (1 $\bar{1}\bar{1}$ ), соответственно. Нетрудно показать, что индексы граней третьей простой формы кристаллов AgBr — ромбододекаэдра (рис. 16, а) будут содержать две единицы и нуль. Например, индекс передней грани (110).

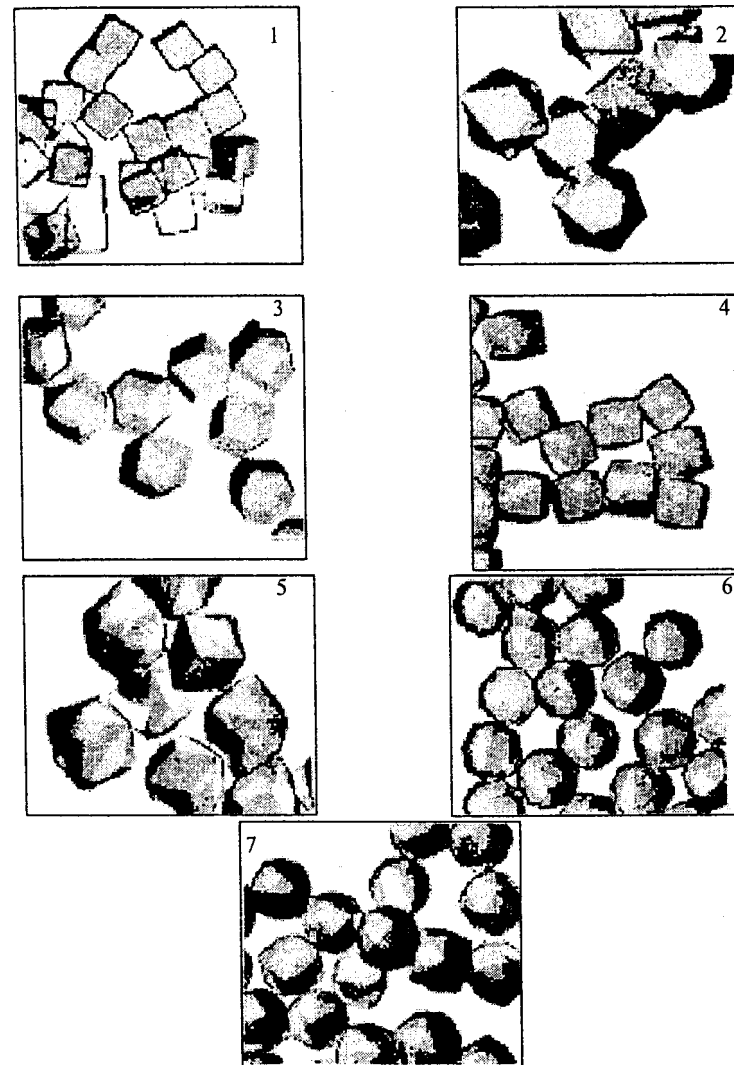


Рис. 17. Семь форм огранок микрокристаллов AgBr [12]. 1 — кубы, 2 — октаэдры, 3 — ромбододекаэдры, 4 — тетрагексаэдры, 5 — тригонтриоктаэдры, 6 — тетрагонтриоктаэдры и 7 — гексоктаэдры

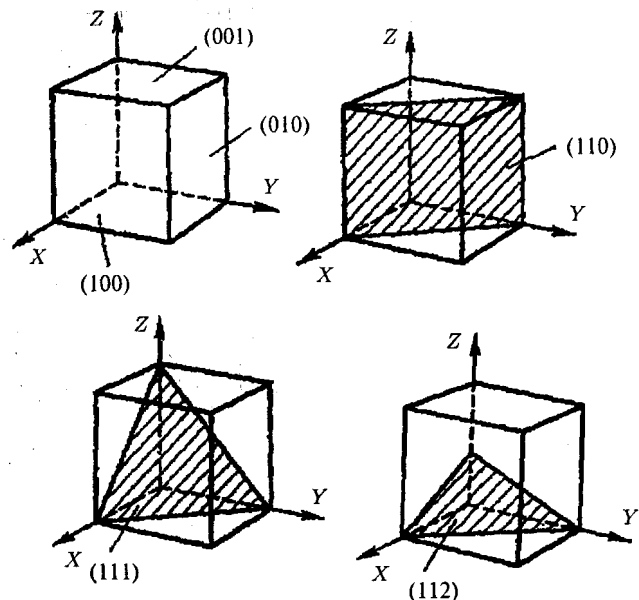


Рис. 18. Символы некоторых плоскостей в кубической ячейке

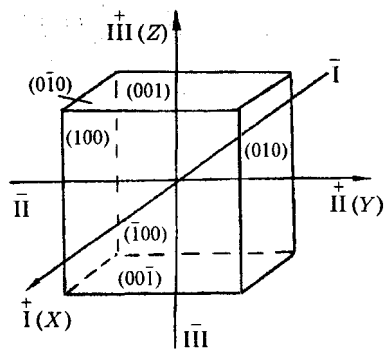


Рис. 19. Индексация граней куба

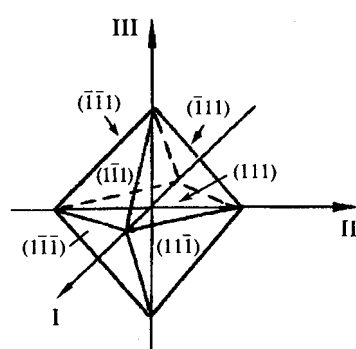


Рис. 20. Индексация граней октаэдра

Более высокие индексы у граней четырех производных форм — у тетрагексаэдра (210), ( $2\bar{1}0$ ), (102) и т. д., у тригонтриоктаэдра (221), ( $2\bar{2}1$ ), (212) и т. д., у тетрагонтриоктаэдра (211), ( $2\bar{1}1$ ), (112) и т. д. и у гексоктаэдра (321), (231), ( $32\bar{1}$ ) и т. д. Примеры индексации приведены на рис. 16.

Если желательно обозначить одним символом всю форму кристалла, то символ ставится в фигурные скобки. Так символ куба будет {100}. Под этим символом подразумеваются все шесть вышеприведенных символов. Символом октаэдра будет {111}, ромбододекаэдра {110}, а тетрагексаэдра {210}.

Характерным свойством граней с отличающимися индексами является существенное различие в расстояниях между рядами ионов и в количестве ионов каждого знака на единице поверхности. Если на грани (100) это расстояние между соседними рядами ионов равно приблизительно  $2,9 \text{ \AA}$ , то на грани (111) оно различно в различных направлениях и увеличивается до  $3,5 \text{ \AA}$  и  $4,1 \text{ \AA}$ , что иллюстрируется рис. 21. Другим важным различием этих граней является то, что если на грани (100) чередуются ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$ , то на грани (111) оказываются ряды лишь одноименных ионов (либо  $\text{Ag}^+$ , либо  $\text{Br}^-$ ). Хотя на грани (011) ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  чередуются, однако расстояния между рядами ионов отличаются (наряду с расстоянием  $2,9 \text{ \AA}$  имеется расстояние  $4,1 \text{ \AA}$ ) (рис. 21). Естественно, что это определяет различие свойств поверхностей с соответствующими индексами, в чем мы сможем убедиться впоследствии.

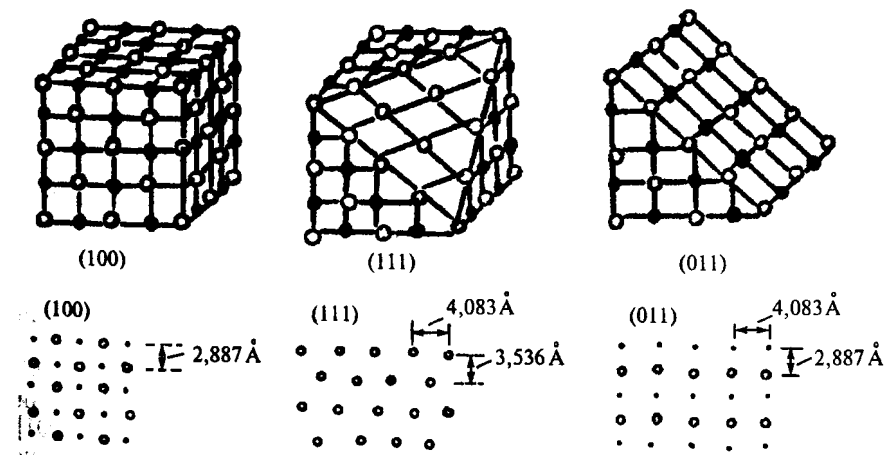


Рис. 21. Расположение ионов на гранях (100), (111) и (011) AgBr

В более общем смысле специфичность свойств различных граней определяется анизотропией кристаллов в различных направлениях. Для характеристики свойств кристаллов в различных направлениях

в кристаллографии введена система индексации направлений. Эти направления соответствуют направлениям главных осей ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ) и перпендикулярны граням с определенными индексами. Они обозначаются индексами граней в квадратных скобках. Символы направлений показаны на рис. 22.

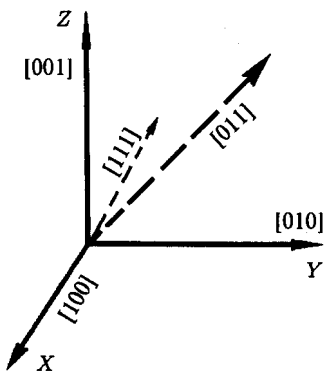


Рис. 22. Символы осей и направлений

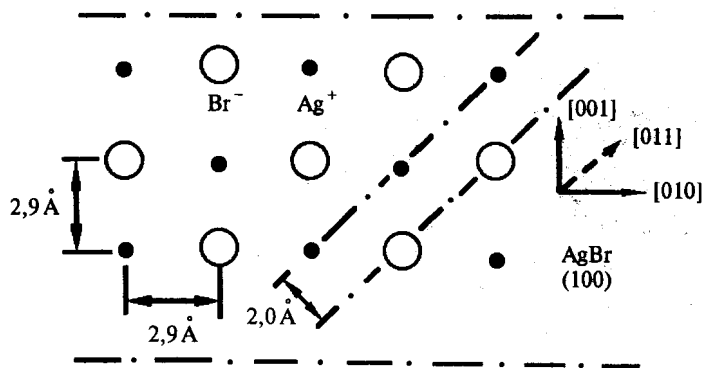


Рис. 23. Расстояние между ионами в различных направлениях на грани (100) AgBr

Возьмем грань куба (100) и изобразим расположение ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  в плоскости этой грани (рис. 23). На рис. 23 в плоскости грани (100) показаны направления  $[001]$ ,  $[010]$  и  $[011]$  (под  $45^\circ$  к осям  $[001]$  и  $[010]$ ). Из рисунка можно легко видеть, что расстояния между рядами ионов в направлениях  $[001]$  и  $[010]$  одинаковы и равны  $\sim 2,9 \text{ \AA}$ . В то же время в направлении  $[011]$  это расстояние другое —  $\sim 2,0 \text{ \AA}$ . Особенно много различных межионных расстояний в решетке  $\text{Ag}_2\text{S}$ , напыленного на грань (111) AgBr, что показано на рис. 24 [15].

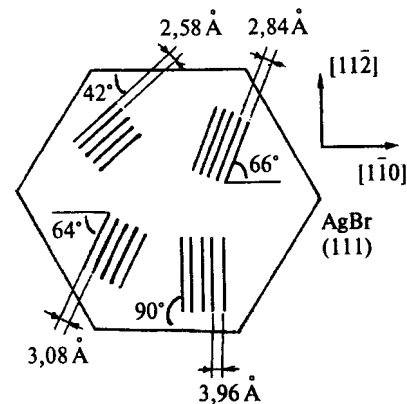


Рис. 24. Расстояния между рядами ионов в  $\text{Ag}_2\text{S}$  в различных направлениях.  $\text{Ag}_2\text{S}$  осажден на грани (111) AgBr

## § 7. Зонная структура электронных уровней решетки AgHal

Оптические и электронные свойства AgHal целесообразно рассмотреть в рамках зонной теории твердого тела, которая первоначально была разработана для металлов, а затем распространена на кристаллы полупроводников, к которым относятся кристаллы AgHal. Суть подхода состоит в рассмотрении электронных уровней изолированных атомов или ионов в периодическом электрическом поле, образованном решеткой. Систему электронных уровней атомов Ag и Br условно можно выразить в виде:

$$\text{для Ag: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1;$$

$$\text{для Br: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5.$$

Таким образом, у атома серебра имеется заполненная  $4d$ -оболочка ( $4d^{10}$ ) и один электрон на  $5s$ -уровне ( $5s^1$ ), а у брома — заполненная  $3d$ -оболочка ( $3d^{10}$ ) и на  $4p$ -уровнях пять электронов ( $4p^5$ ). При образовании молекулы AgBr  $5s$ -электрон Ag переходит на  $4p$ -уровень Br с заполнением  $4p$ -оболочки до  $4p^6$ .

Для одиночного атома (или иона) диаграмму потенциальной энергии системы ядро—электрон в упрощенном виде можно представить следующим образом (рис. 25). По оси абсцисс отложено расстояние электрона от ядра, а по оси ординат — энергия, необходимая, чтобы оторвать электрон от ядра и удалить в вакуум (0 — уровень электрона в вакууме). Энергия электронов квантуется, т. е. является дискретной величиной. Это условно изображено уровнями, соответствующими электронным оболочкам. Так как  $5s$ -уровни серебра находятся выше  $4p$ -уровней брома, электрон с  $5s$ -уровня переходит на  $4p$ -уровень, образуя  $4p^6$  заполненную  $2^*$

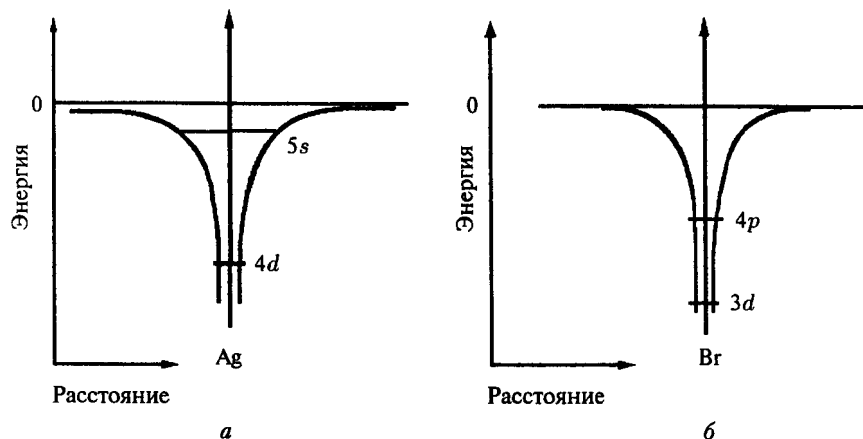


Рис. 25. Диаграммы потенциальной энергии для атома серебра (а) и брома (б)

оболочку иона  $\text{Br}^-$  и ион  $\text{Ag}^+$  со свободным  $5s$ -уровнем. Необходимо обратить внимание, что  $4p$ -электроны брома имеют более высокую энергию, чем  $4d$ -электроны серебра (ср. рис. 25 а и б).

Если атомы или ионы расположены близко друг к другу, как в кристаллической решетке, то потенциальные кривые соседних ионов сливаются, что изображено на рис. 26. Это означает, что электрон, удалившийся на некоторое расстояние от своего иона, попадает в сферу влияния соседнего иона. Благодаря этому из  $5s$ -уровней ионов серебра формируется непрерывная система уровней (зона) с более высокой энергией, чем система уровней (зона) из  $4p$ -уровней  $\text{Br}^-$ . Полоса  $5s$  лежит так высоко, что перекрывает максимумы потенциальных кривых (рис. 26). Это означает, что электрон, находящийся в ней, может без затраты энергии переме-

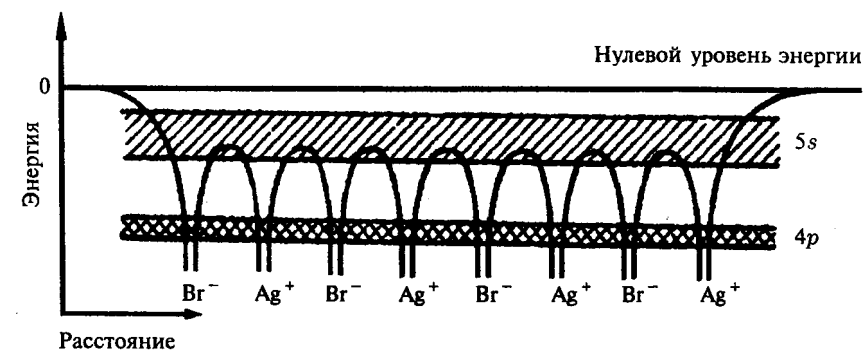


Рис. 26. Образование электронных зон в решетке AgBr

щаться между ионами, образующими решетку. В обычном состоянии решетки AgBr эта полоса не заполнена электронами  $5s$ , так как все они при образовании AgBr перешли на  $4p$ -уровни брома. Наоборот, полоса уровней, образуемая из наиболее высоколежащих занятых  $4p$ -уровней брома, полностью заполнена электронами от Ag и Br. Переход электронов из заполненной полосы в свободную может происходить при действии кванта света, достаточного для покрытия разности энергии между электронными зонами. Электроны, попавшие в  $5s$ -полосу, легко движутся под влиянием незначительного внешнего электрического поля, обуславливая тем *фотопроводимость* AgBr. Поэтому незаполненная полоса или зона называется *зоной (полосой) проводимости*. Заполненная зона называется также *валентной зоной* [9, с. 82]. Зона проводимости отделена от валентной зоны областью запрещенных энергетических состояний, так называемой *запрещенной зоной*. В случае небольшой ширины запрещенной зоны часть электронов может термически возбуждаться и переходить в зону проводимости. Такое вещество называется полупроводником. AgBr относится к числу так называемых широкозонных полупроводников, так как его ширина запрещенной зоны, равная 2,6 эВ, практически исключает термический перенос электронов. В случае AgHal освобождение электронов возможно только под влиянием внешних воздействий — поглощения света, действия ионизирующих излучений и т. п.

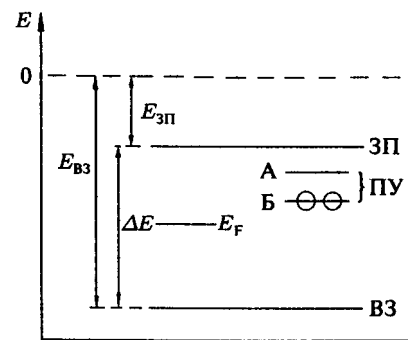


Рис. 27. Схематическое изображение электронных уровней в зонной теории

В литературе распространен более простой вариант представления уровней в зонной модели, приведенный на рис. 27. В шкале энергий (эВ) показывают нижний уровень зоны проводимости (дно зоны проводимости) и верхний уровень валентной зоны (потолок валентной зоны) относительно нулевого уровня — уровня электрона в вакууме. Эти уровни обозначают как ЗП (или СВ — conduction band, англ.) и ВЗ (VB — valence band). Запрещенная зона (forbidden band) равна расстоянию между ЗП и ВЗ. Для AgBr при комнатной температуре энергия дна ЗП ( $E_{зп}$ )

оценивается равной  $-3,3$  эВ, энергия потолка ВЗ ( $E_{ВЗ}$ )  $-5,9$  эВ, а ширина запрещенной зоны  $\Delta E = 2,6$  эВ [9, с. 93]. Для AgCl величины  $E_{ЗП} = -3,4$  эВ,  $E_{ВЗ} = -6,5$  эВ и  $\Delta E = 3,1$  эВ [9, с. 93].

Энергию электронов в полупроводнике характеризуют также с помощью уровня Ферми ( $E_F$ ). Уровень Ферми для AgBr равен  $E_F = -4,75$  эВ (рис. 27). Уровень Ферми представляет собой максимальную энергию (кинетическую) электрона в случае, когда твердое тело находится в основном состоянии, т. е. когда все электроны находятся в наименее возможных одноэлектронных состояниях, допустимых принципом Паули.

При оптическом или ином возбуждении после переноса электрона из ВЗ в ЗП в валентной зоне остается вакантное состояние, которое обозначают в виде положительной дырки ( $p^+$ , hole, англ.). Дырка ведет себя как положительно заряженная частица с массой, определяемой свойствами валентной зоны. Дырки также вносят вклад в фотопроводимость.

В запрещенной зоне AgHal могут создаваться локальные уровни, которые могут захватывать либо электроны (вакантные, электроноакцепторные уровни А), либо дырки (заполненные, дыркоакцепторные уровни Б), а также служить центрами рекомбинации электронов и дырок ( $e^-$  и  $p^+$ , в дальнейшем для простоты обозначаемых  $e$  и  $p$ ) (рис. 27). Эти уровни, называемые примесными (ПУ), как правило, создаются примесями, либо дефектами кристаллической решетки. Если такие уровни расположены на поверхности кристалла AgHal, то они называются *поверхностными* уровнями. Поверхностные уровни (кроме поверхностных дефектов) могут создаваться адсорбированными на поверхности кристалла AgHal ионами или молекулами.

Уже отмечалось, что электроны и дырки, образующиеся в AgHal, могут двигаться в электрическом поле, обуславливая тем самым электронную проводимость. Средняя скорость движения — дрейфа носителей заряда — при единичной напряженности поля называется *дрейфовой* подвижностью. Дрейфовая подвижность определяется числом и глубиной ловушек для электронов или дырок. Ловушки, создаваемые примесными или поверхностными уровнями, обычно сокращают пробег носителей заряда. Следует различать глубокие и мелкие ловушки. Мелкие ловушки захватывают носители на времена, малые в сравнении с интересующими нас процессами, а глубокие — на времена, превышающие длительность изучаемого явления. Такое определение, естественно, зависит от изучаемого процесса. Время захвата также зависит от температуры  $T$ . Средний промежуток времени между образованием носителя и захватом его на глубокой ловушке называется *временем жизни носителя* и зависит от структуры кристалла и  $T$ .

Кроме дрейфовой подвижности существует микроскопическая подвижность в идеальной решетке. Так как ее определяют по измерениям эффекта Холла, то ее называют *холловской* подвижностью. Естественно,

Таблица 2. Дрейфовые подвижности  $\mu_d$  электронных носителей в AgHal при комнатной температуре ( $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) [3, с. 391]

Носитель заряда	Дрейфовая подвижность	
	AgBr	AgCl
Электрон	60	50
Дырка	1	$10^{-2}$

но, что холловская подвижность существенно превосходит дрейфовую в реальных кристаллах.

Необходимо отметить, что подвижности электронов и дырок существенно различаются. Например, дрейфовые подвижности электронов и дырок в монокристаллах AgBr и AgCl приведены в табл. 2 [3, с. 391]. Из таблицы следует, что подвижность электрона существенно превосходит подвижность дырок, особенно в случае AgCl (в 60 раз для AgBr и 5000 раз для AgCl). Измерения для эмульсионных кристаллов AgBr привели к значениям  $\mu_e = 0,2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и  $\mu_p = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , что существенно меньше дрейфовых подвижностей электронов и дырок в крупных кристаллах AgBr [9, с. 152]. Малые величины  $\mu_e$  и  $\mu_p$  в эмульсионных кристаллах в значительной степени определяются малыми размерами кристаллов и, следовательно, большой ролью двумерных дефектов — поверхности, а также наличием на их поверхности акцепторов электронов и дырок.

## § 8. Поглощение света галогенидами серебра

Кристаллы галогенидов серебра характеризуются широкими полосами поглощения, простирающимися от сине-фиолетовой области спектра в УФ-область. Длинноволновая граница этих полос при комнатной температуре расположена около 430 нм для AgCl, 500 нм для AgBr и 540 нм для AgI. Введение AgBr в AgCl и AgI в AgBr удлиняет край поглощения кристаллов (рис. 28).

Оптическое поглощение AgHal находит объяснение в рамках зонной теории электронных уровней. При прямых переходах электронов из ВЗ в ЗП под действием поглощаемых квантов света ( $h\nu$ ) наблюдается значительное поглощение с коэффициентами поглощения  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Кроме прямых (или вертикальных) межзонных переходов электронов возможны также не прямые переходы по механизму с участием колебаний решетки кристалла. Недостаток энергии кванта восполняется колебательной энергией. Кванты колебаний решетки, называемые *фононами*, поглощаются одновременно с поглощением излучения. Такие переходы являются частично запрещенными (из-за изменения момента) и приводят к появлению слабого краевого поглощения твердых тел, причем показатели поглощения в этой области сильно зависят от  $T$ .



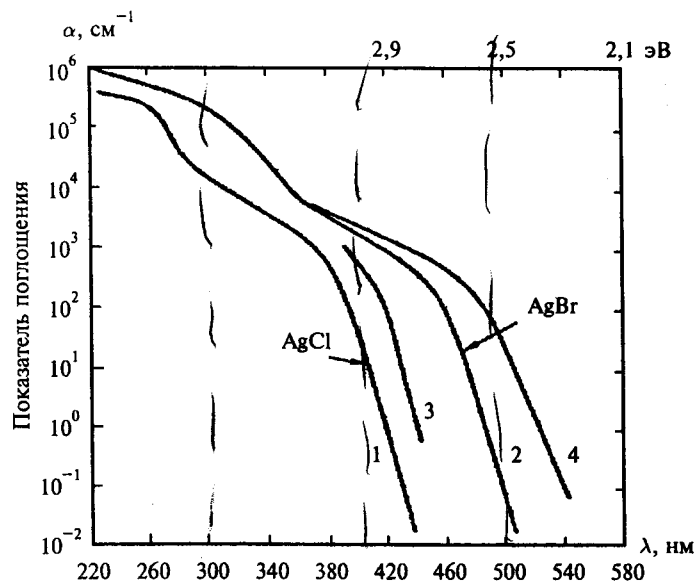


Рис. 28. Спектры поглощения чистых и смешанных кристаллов AgHal при 293 К [1, с. 44]; 1 — чистый AgCl, 2 — чистый AgBr, 3 — AgCl с 10 мол.% AgBr, 4 — AgBr с 3 мол.% AgI

Если принять ширину запрещенной зоны AgBr  $\Delta E = 2,64$  эВ, то край спектра при прямых переходах должен соответствовать  $\sim 470$  нм ( $1,24 = E$  (эВ)  $\cdot \lambda$  (мкм)), а для AgCl —  $\Delta E = 3,1$  эВ и  $\lambda \cong 400$  нм. Как следует из рис. 28, удлинение края поглощения на  $\sim 30$  нм обусловлено участием фононов.

В галогенидах серебра наряду с межзонными переходами, приводящими к полному разделению зарядов между электронами и дырками, наблюдается так называемое *экситонное* возбуждение. *Экситоном* называется местное возбуждение кристаллической решетки, способное передвигаться внутри нее. Иногда его называют волной возбуждения. Понятие экситона было введено в физику твердого тела Я. И. Френкелем. По представлениям Френкеля экситон представляет собой связанную пару «электрон—дырка», находящихся на расстоянии нескольких постоянных решеток. Так как в экситоне электрон и дырка связаны, то при передвижении экситона не наблюдается появления электропроводности. Экситонное поглощение также находится на краю основного (или фундаментального) поглощения AgHal и хорошо выделяется (с тонкой структурой) при низких температурах [9, с. 96]. Таким образом, поглощение света на краю спектра поглощения AgHal может сопровождаться как разделением зарядов между ВЗ и ЗП, так и возникновением связанных

зарядов — экситонов. Считается [1, с. 44], что область сильного поглощения ( $\alpha \geq 10^4$  см $^{-1}$ ) (рис. 28) обусловлена прямыми электронными переходами и экситонами, а область слабого поглощения ( $\alpha < 10^4$  см $^{-1}$ ) обусловлена непрямыми переходами с участием фононов.

При концентрациях  $\sim 10^{-4}$  мол.% многие примеси создают уровни в запрещенной зоне и резко изменяют оптические, электрические и ионные свойства кристаллов. Оптическое поглощение многих примесей проявляется в виде хвоста области фундаментального поглощения AgHal (рис. 29, а) [1, с. 47]. В таких случаях возможны переходы электронов с примесных центров в ЗП или из ВЗ на примесные центры согласно схеме (рис. 29, б).

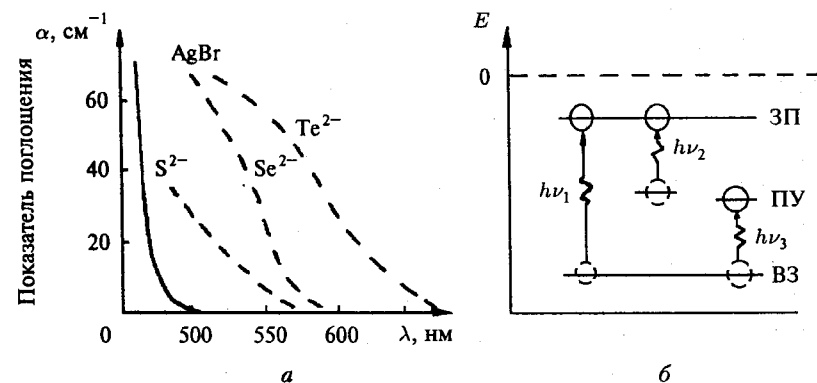


Рис. 29. Спектры поглощения AgBr с примесями, при комнатной температуре (а) и схема спектральных переходов с участием уровней примесей (б). Концентрация примесей  $\sim 10^{19}$  ионов/см $^3$  [1, с. 48]

## § 9. Электронно-дырочные процессы при действии света

Уже упоминалось, что при действии света на AgHal образуются фотоэлектроны ( $e$ ) и фотодырки ( $p$ ), а также экситоны. Освобождение фотоэлектронов приводит к внутреннему *фотоэффекту*, сопровождающемуся изменением проводимости и появлению фото-ЭДС. Свободные электроны ( $n$ ) перемещаются по ЗП, т.е. по 5s-состояниям ионов серебра. При удалении внешних электронов в узлах решетки остаются атомы галогена — положительные дырки ( $p$ ), которые перемещаются путем эстафетного движения электронов с ионов галогена на соседние дырки по 3p-состояниям для AgCl и 4p-состояниям для AgBr (если не учитывать частичного перекрытия электронных оболочек). Число образующихся

под действием света в 1 секунду пар «электрон—дырка» равно произведению  $N_{\text{погл}} \cdot \eta$ , где  $N_{\text{погл}}$  — число поглощаемых в 1 с фотонов,  $\eta$  — квантовый выход фотоэффекта, т.е. отношение числа освобожденных электронов к числу поглощенных фотонов. Если интенсивность падающего света составляет  $I_0$  эрг  $\cdot$  см $^{-2}$   $\cdot$  с $^{-1}$ , а коэффициент отражения  $R$ , то интенсивность входящего в кристалл света равна  $I_0(1-R)$  и в соответствии с законом Бугера интенсивность света, доходящего до задней поверхности кристалла, равна  $I_0(1-R)e^{-\alpha d}$ , где  $\alpha$  — показатель поглощения и  $d$  — толщина кристалла. Энергия, поглощаемая кристаллом, деленная на энергию фотона, есть число поглощаемых фотонов  $N_{\text{погл}}$ , следовательно,

$$N_{\text{погл}} = \frac{I_0(1-R)(1-e^{-\alpha d})}{h\nu}$$

и число свободных электронов, освобождаемых в 1 с,

$$n = N_{\text{погл}} \cdot \eta = \frac{I_0(1-R)(1-e^{-\alpha d})}{h\nu} \cdot \eta \quad [9, \text{с. 118}].$$

Свободные электроны и дырки захватываются различными нарушениями решетки, ионами и атомами примесей, а также частицами примесей. Эти центры захвата электронов и дырок создают, как уже отмечалось, в запрещенной зоне локальные уровни на разном расстоянии от нижней границы ЗП или верхней границы ВЗ (рис. 27). Для освобождения захваченных электронов и дырок с разных центров обратно в ЗП или ВЗ требуется различная энергия активации  $\Delta E$ . Если  $\Delta E$  невелика, порядка энергии теплового движения  $kT$ , то электроны и дырки короткое время проводят на центрах этого типа и быстро термически переводятся в ЗП или соответственно в ВЗ. Время жизни ( $\tau$ ) электрона в ловушке глубиной  $\Delta E$  под ЗП определяется соотношением  $\Delta E = \ln \nu \tau \cdot kT$ , где  $\nu$  — частота колебаний электрона в ловушке, приблизительно равная  $10^{12}$  для электрона, захваченного в кристалле. На рис. 30 дана оценка  $\tau$  в зависимости от глубины ловушки  $\Delta E$  для электронов. Аналогичная картина наблюдается для дырок, правда с другим частотным фактором  $\nu$  ( $\sim 10^{14}$ ). Если же  $\Delta E \gg kT$ , то прежде, чем электрон будет термически освобожден, он может быть вовлечен в другие процессы: к нему может подойти дырка и произойдет рекомбинация электрона с дыркой, или к нему присоединится ион серебра, в том числе межзельный  $\text{Ag}_i^+$ , с образованием атома серебра. Возможно также, что свободный электрон будет захвачен центром, на котором ранее была локализована дырка, что также приведет к рекомбинации электрона с дыркой. Таким образом, рекомбинация на глубоких центрах может происходить в результате как захвата свободных дырок локализованными электронами, так и захвата свободных электронов локализованными дырками. Следует отметить, что к локализованной дырке может до захвата электрона подойти вакансия

иона серебра с образованием комплекса  $[p \cdot \text{Ag}_i^-]$ . С образованием таких комплексов связывают меньшую подвижность дырок по сравнению с электронами (по Малиновскому) [1, с. 127].

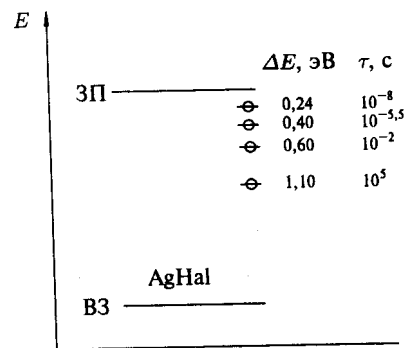


Рис. 30. Зависимость времени жизни электронов ( $\tau$ ) в ловушках при комнатной температуре от глубины ловушек электронов ( $\Delta E$ ) в запрещенной зоне AgBr

Время пребывания электрона в зоне проводимости, считая от момента его освобождения до захвата глубокой ловушкой или рекомбинации с дыркой на центре рекомбинации, называется *временем жизни электрона*  $\tau_e$ . Аналогично для дырки  $\tau_p$ . Естественно, что  $\tau_e$  (и  $\tau_p$ ) существенно зависит от дефектности кристаллов и наличия в них примесей. В AgBr кристаллах  $\tau_e = 10^{-5} - 10^{-8}$  с [9, с. 142],  $\tau_p = 10^{-5} - 10^{-6}$  с [9, с. 147]. В микрокристаллах AgBr это время зависит от размера, огранки МК и наличия примесей на поверхности МК.

Перемещение фотоэлектронов и положительных дырок было экспериментально показано в кристаллах AgBr фотографических слоев [15]. С этой целью эмульсионные кристаллы AgBr кратковременно засвечивались при одновременном наложении импульсного электрического поля. Как показали снимки кристаллов, полученные на электронном микроскопе, после засветки кристаллов в электрическом поле частицы серебра выделялись главным образом в той части кристалла, куда перемещались фотоэлектроны в электрическом поле (рис. 31). С противоположной стороны кристалла, т.е. по направлению поля  $E$ , появились следы выделения дырок (атомов брома) в виде потемнения на желатине в результате связывания брома желатиной. На изображениях кристаллов, засвеченных без поля, фотографическое серебро выделялось равномерно по всему кристаллу и потемнение с одной стороны за счет брома не наблюдалось.

При освещении кристалла AgHal освобождающиеся электроны и дырки диффундируют в менее освещенную (или неосвещенную) часть кристалла, что приводит к возникновению разности потенциалов — фото-ЭДС. Речь идет о так называемом эффекте Дембера. Так как подвижность электронов  $\mu_e$  существенно превосходит подвижность дырок  $\mu_p$ , то на освещаемой поверхности возникает положительный заряд за счет дрейфа электронов вглубь МК (рис. 32).

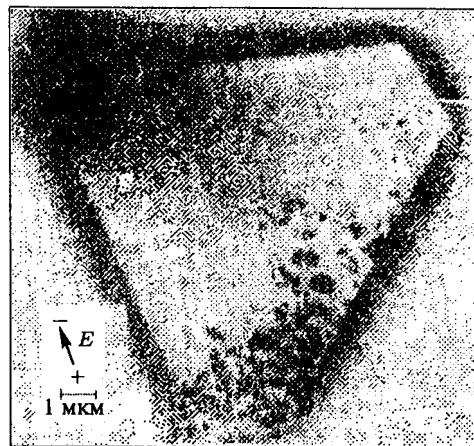


Рис. 31. Электронная фотография эмульсионного кристалла AgBr после одновременного действия импульсов света и электрического поля (частичное проявление)

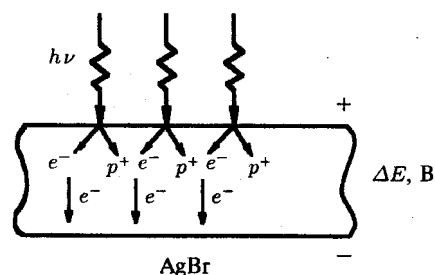


Рис. 32. Схема возникновения фото-ЭДС при освещении AgBr (эффект Дембера)

Процессы рекомбинации электронов и дырок в кристаллах AgHal могут происходить как без излучения света (безизлучательная рекомбинация), так и с излучением (излучательная рекомбинация). В последнем случае наблюдается люминесценция, которая носит бимолекулярный характер, в отличие от мономолекулярной люминесценции, при которой не происходит разделения электронов и дырок, а имеет место только возбуждение электронов и их обратный переход в исходное состояние в пределах атома или иона. Различают два механизма люминесценции — механизм Шёна—Класенса и механизм Лэмба—Клика. Они иллюстрируются схемой (рис. 33). Излучение одних полос свечения возникает в результате рекомбинации квазисвободных электронов с локализованными дырками (механизм Шёна—Класенса), других — при рекомбинации квазисвободных дырок с локализованными электронами (механизм Лэмба—Клика) [17]. В галогенидах серебра люминесценция наблюдается только при пониженных температурах. Возбуждение AgHal осуществля-

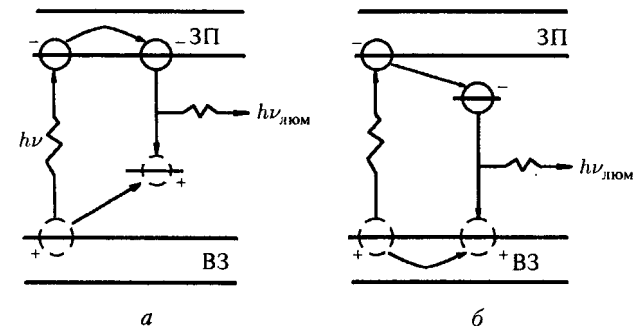


Рис. 33. Механизмы люминесценции AgHal; механизм Шёна—Класенса (а) и механизм Лэмба—Клика (б)

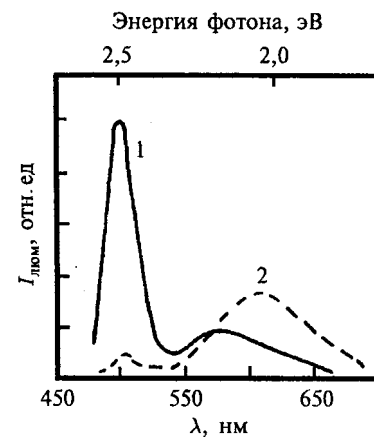


Рис. 34. Спектры свечения кристаллов AgBr при возбуждении в области 350–450 нм; 1 — при 4,2 К, 2 — при 45 К; масштаб интенсивности уменьшен в 10 раз [1, с. 49]

ется излучением, поглощаемым кристаллом. Для AgCl и AgBr область возбуждения люминесценции лежит в УФ- и синей областях спектра, причем максимальное возбуждение наблюдается при  $\lambda = 365$  нм. Характер спектра возбуждения МК AgHal и спектра люминесценции в очень сильной степени зависит от температуры, дефектности кристаллов и примесей в них (рис. 34). Люминесцентный метод является очень важным в исследованиях фотографических процессов, так как по существу, люминесценция, являющаяся следствием рекомбинации  $e$  и  $p$ , свидетельствует о процессах, конкурирующих с образованием скрытого фотографического изображения. По спектрам люминесценции можно судить о типе, количестве и глубине примесных уровней.

## Глава 2

## Фотографические эмульсии

## § 1. Зародышеобразование и рост кристаллов AgHal

Процесс изготовления фотографической эмульсии включает в себя несколько стадий, важнейшей из которых является *кристаллизация* AgHal или, по фотографической терминологии, *эмульсификация*. Именно на этой стадии формируются микрокристаллы AgHal нужного размера и габитуса. Образование AgHal происходит в результате взаимодействия растворов галогенидов щелочных металлов (или иона  $\text{NH}_4^+$ ) и соли серебра (как правило,  $\text{AgNO}_3$ ) в присутствии защитного коллоида — обычно желатины. Смешение растворов проводят при строго фиксированных условиях (температура, концентрация реагентов, последовательность и скорость сливания растворов). Используются две основных схемы кристаллизации: 1) при *одноструйном методе* все галогениды с самого начала находятся в сосуде для смешения, а раствор  $\text{AgNO}_3$  вводится постепенно; 2) при *двухструйном методе* растворы галогенидов металлов и  $\text{AgNO}_3$  одновременно вливаются в раствор желатины, находящейся в сосуде для смешения (рис. 35). Для получения крупных МК AgHal ( $d \cong 1$  мкм и  $>$ ) с повышенной светочувствительностью применяют *аммиачный метод* синтеза, когда в раствор  $\text{AgNO}_3$  добавляют аммиак, образующий комплексы с  $\text{Ag}^+$  (аммирование серебра). Часто кристаллизацию сводят к двум основным процессам — *зародышеобразованию и росту микрокристаллов*. Кроме этих основных процессов имеют место два дополнительных процесса — *остывающее созревание и перекристаллизация*.

*Зародышеобразование* — процесс, при котором начинается формирование твердой фазы. Экспериментально установлено, что размер стабильного зародыша AgCl равен 5 молекулам [1, с. 94]. Для ряда других неорганических солей критический диаметр зародышей лежит в пределах 9–15 Å, причем для AgCl и AgBr он наибольший [1, с. 95]. Хотя зародышеобразование часто называют «гомогенным», в действительности оно таковым не является. Истинно гомогенное образование зародышей происходит за счет случайных флуктуаций концентраций реагентов, что создает достаточную степень пересыщения. Одной из первых теорий зародышеобразования является теория Веймарна [18]. Согласно качественной

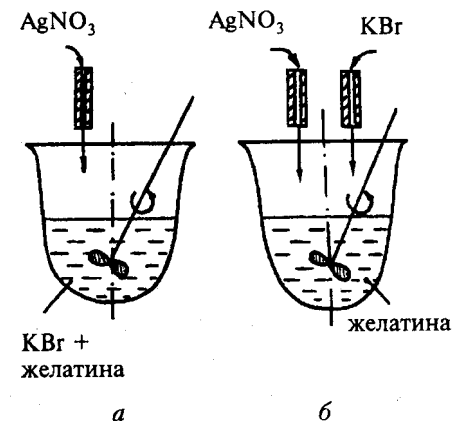


Рис. 35. Принципиальная схема синтеза фотографической эмульсии: а — одноструйный метод, б — двухструйный метод

теории Веймарна скорость образования кристаллических зародышей  $W$  определяется пересыщением раствора:

$$W = k \cdot \frac{Q - L}{L} = k \cdot \frac{P}{L}, \quad (3)$$

где  $k$  — константа,  $Q$  — концентрация вещества в растворе,  $L$  — растворимость,  $Q - L = P$  — пересыщение.

Однако классическая теория скорости зародышеобразования неприемима к осаждению фотографических эмульсий, так как точные концентрации реагентов неизвестны из-за не вполне эффективного перемешивания, не исключая временные локальные высокие концентрации реагентов. Данные о размерах зародышей, образующихся в первые секунды при двухструйном осаждении AgBr [1, с. 95], свидетельствуют о довольно больших размерах (сотни Å по диаметру), что связано с протеканием не только зародышеобразования, но и роста зародышей. Если при одноструйной эмульсификации зародышеобразование происходит практически в течение всего процесса, то в какой-то момент двухструйного осаждения число микрокристаллов становится постоянным, что указывает на окончание зародышеобразования. Это происходит потому, что пересыщение реагентов становится слишком малым для дальнейшего образования зародышей, так как все поступающее в раствор вещество идет на рост уже образовавшихся кристаллов. Среднее число микрокристаллов AgBr при двухструйном осаждении составляет при 50°C  $10^{12}$ – $10^{13}$  мл<sup>-1</sup> или  $10^{15}$ – $10^{16}$  л<sup>-1</sup>.

За стадией зародышеобразования следует *рост* кристаллов, т. е. образование новых слоев вещества на зародыше. Образовавшийся кристаллический зародыш растет сначала за счет вещества, выделяющегося

из раствора. В дальнейшем рост может продолжаться за счет растворения мелких кристаллов, так называемого остwaldовского созревания. Для понимания некоторых явлений, сопровождающих рост кристаллов, рассмотрим рост идеальной кристаллической решетки по Косселю и Странскому [18, с. 218]. Согласно этой теории рост решетки осуществляется послойно и включает в себя зарождение нового слоя на вершинах и гранях и его рост вдоль поверхности.

Рассмотрим, какое количество энергии выделяется при присоединении нового иона к кристаллу. Эти данные уже приводились на рис. 9. Расчет был выполнен Маделунгом для кристалла NaCl. Если принять энергию, выделяющуюся при сближении двух ионов до нормального состояния, за единицу, то энергия, выделяющаяся при осаждении иона на поверхность кристалла, составляет 0,0662. На рис. 9 показан схематически растущий кристалл NaCl, причем количество энергии, выделяющееся при притяжении иона к местам, указанным стрелками, дано в упомянутых выше единицах. Согласно цифрам легче всего происходит оседание иона на изломе ступени во входящий трехгранный угол (0,8738). Таким образом, у растущей грани прежде всего дорастает до конца незавершенный ряд ионов, и наиболее вероятным становится притяжение иона к ступени во входящий двухгранный угол у ее края (0,4941). Когда вся грань вырастет, первый ион, образующий новую грань, скорее всего будет притянут к одной из вершин (0,2490). Эти цифры объясняют также тот общеизвестный факт, что если кристалл имеет повреждения, трещины, несовершенства (и т. д.), то прежде всего будут зарастать поврежденные места. Этим же объясняется и то, что адсорбция соединений легче происходит на вершинах и ребрах. До того момента, пока частица, притянутая поверхностью (0,0662), попадет в нужное место растущего кристалла, она движется вдоль поверхности.

Современная теория роста кристаллов отличается от теории Косселя и Странского признанием большой роли нарушений решетки — дислокаций в зарождении и росте новых слоев решетки. Теория Косселя и Странского испытывала трудности при объяснении начального момента образования новой грани. Из приведенных величин энергии (рис. 9) следует, что после завершения роста слоя величина энергии, выделяющейся при присоединении следующей частицы, резко уменьшается. Это означает, что новый слой ионов может начать расти лишь при большом пересыщении, чем требуется для роста того же слоя. Наличие рассмотренных выше дислокаций, в том числе винтовых, способствует более легкому зарождению новых слоев при росте. Рис. 12 иллюстрирует возможную роль винтовых дислокаций при росте кристаллов.

Большую роль при росте кристаллов играют входящие двугранные углы. Рост в направлении плоскостей двойникования обуславливает образование плоских кристаллов AgHal. Этот вопрос рассмотрим подробнее несколько позже.

В общем виде увеличение линейного размера микрокристалла  $dx$  можно выразить в виде  $\frac{dx}{dt} = k \cdot x^n$ , где  $n = -1, 0, +1$  или  $+2$ . В широко распространенном в настоящее время двухструйном методе синтеза с контролируемой скоростью подачи реагентов рост микрокристаллов может осуществляться по простому закону:  $\frac{dx}{dt} = k$  [1, с. 97]. Характерно, что при этом образовывались структурно совершенные микрокристаллы при сбалансированном поступлении раствора  $AgNO_3$  и  $KBr$ , чем исключалось образование дислокаций и плоскостей двойникования, способных изменить механизм роста МК. В результате получают фотографические эмульсии с узким распределением микрокристаллов по размерам, так называемые *монодисперсные* эмульсии. Метод двухструйной эмульсификации, впрочем, позволяет в широких интервалах изменять величину  $\frac{dx}{dt}$ , варьируя скорость подачи реагентов.

## § 2. Оствальдовское созревание и перекристаллизация

*Оствальдовское созревание* (или первое созревание эмульсии) происходит в основном при повышенных температурах, в присутствии растворителей  $AgHal$  и при наличии широкого распределения микрокристаллов по размерам (полидисперсные). В этих условиях растворяются мелкие и растут крупные МК, что обусловлено уменьшением энергии системы с уменьшением общей площади поверхности МК. Отношение растворимости  $S_r$  сферического микрокристалла радиуса  $r$  к растворимости  $S_\infty$  крупного кристалла определяется формулой Оствальда:

$$\ln \left( \frac{S_r}{S_\infty} \right) = \frac{2M\gamma}{RT\rho r}, \quad (4)$$

где  $M$  — молекулярная масса МК,  $\rho$  — его плотность,  $\gamma$  — поверхностная энергия твердой фазы на границе с жидкой. Хотя это уравнение лишь приближенно применимо к твердым фазам и к несферическим частицам, оно объясняет, почему в полидисперсной системе более крупные МК растут за счет более мелких. Оствальдовское созревание включает три стадии: растворение, диффузию и отложение вещества. Другой возможный способ роста МК — *коалесценция*. В этом случае происходит резкое изменение размера МК, причиной которого является образование парных или более крупных агрегатов МК путем прямого контакта и объединения ранее разделенных МК. Оба вида созревания — и остwaldовское, и коалесценция могут протекать как во время эмульсификации, так и после ее прекращения. При нормальных условиях двухструйного осаждения коалесценция полностью отсутствует. Коалесценция наблюдается при быстрой эмульсификации в одноструйном методе, а также при росте плоских кристаллов на стадии формирования плоскостей двойникования.

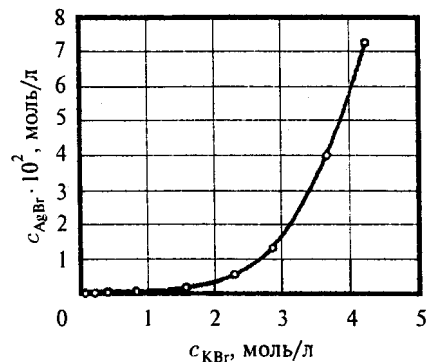


Рис. 36. Растворимость AgBr в растворах KBr при 20°C

Установлено, что скорость оствальдовского созревания существенно зависит от огранки МК. Для октаэдрических МК энергия активации определена в 8 ккал/моль, для кубических 66 ккал/моль [1, с. 99]. Найдено хорошее качественное соответствие между скоростью созревания и растворимостью AgHal. Растворимость AgHal в существенной степени зависит от концентрации  $[\text{Hal}^-]$  и  $[\text{Ag}^+]$ . Например, растворимость AgBr возрастает при увеличении  $[\text{Br}^-]$  (уменьшение  $p\text{Br}$ ) за счет образования комплексных ионов  $\text{AgBr}_2^-$  и  $\text{AgBr}_3^{2-}$  ( $pK_{12} = 7,4$ ;  $pK_{13} = 8,5$  при  $t = 20^\circ\text{C}$ ) [1, с. 16]. Это иллюстрируется рис. 36 [18, с. 238]. В области очень малых концентраций  $\text{Br}^-$ , т. е. в избытке  $\text{Ag}^+$ , растворимость AgBr также возрастает. Минимум растворимости в воде находится при концентрации  $\text{Br}^-$  около  $10^{-3}$  М (рис. 37).

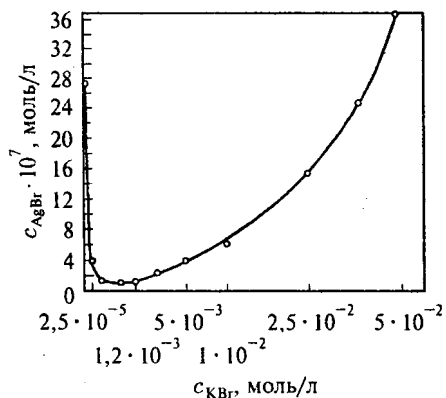


Рис. 37. Растворимость AgBr в растворах KBr при 50°C [18, с. 239]

Растворимость AgBr в избытке ионов серебра растет за счет образования комплексов типа  $\text{Ag}_2\text{Br}^+$ ,  $\text{Ag}_3\text{Br}^{2+}$  и т. д. Особое влияние на растворимость AgHal, а следовательно, на скорость оствальдовского созревания оказывают комплексообразователи для иона  $\text{Ag}^+$ . Например, созревание протекает быстрее, когда в растворе присутствует аммиак (аммиачные эмульсии), так как растворимый комплекс  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  весьма прочен с константами нестойкости  $pK_{11} = 3,3$  и  $pK_{12} = 7,2$  при  $25^\circ\text{C}$ .

**Перекристаллизация** — процесс, при котором изменяется состав микрокристаллов. Последнее имеет место при наличии МК различного галогенидного состава, поскольку состоянию с минимальной энергией соответствует твердый раствор промежуточного состава (энтропийный фактор). Как и оствальдовское созревание, перекристаллизация протекает быстрее в избытке растворителя AgHal, так как для образования смешанной кристаллической фазы промежуточного состава некоторые ионы должны перейти в раствор и диффундировать через него. Особое значение перекристаллизация имеет при одноструйной кристаллизации AgCl/AgBr и AgBr/AgI-эмульсий, когда наблюдается колебание состава для различных зерен из-за большого отклонения условий синтеза от равновесных. Например, если в раствор ( $\text{KI} + \text{KBr}$ ) добавляется раствор  $\text{AgNO}_3$ , осаждение происходит в две стадии: на первой осаждаются менее растворимые микрокристаллы AgI ( $\text{Pr} = 10^{-16,1}$ ), а на второй после осаждения ионов  $\text{I}^-$  начинается осаждение AgBr ( $\text{Pr} = 10^{-12,3}$ ). После этого некоторая часть AgI и AgBr растворяется и перекристаллизуется, образуя в качестве продукта твердый раствор AgBr(AgI). При сбалансированном двухструйном введении растворов  $\text{AgNO}_3$  и ( $\text{KI} + \text{KBr}$ ) получились однофазные твердые растворы произвольного состава [1, с. 100].

Растворимость AgHal существенно зависит от температуры. Зависимость  $\text{Pr}$  различных AgHal от температуры приведена на рис. 38 [9, с. 31]. Рекристаллизация происходит всегда, когда к МК AgHal данного состава

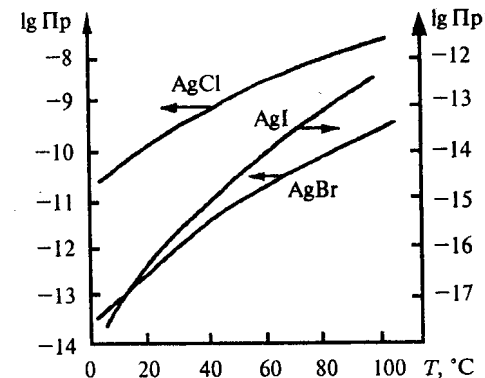


Рис. 38. Зависимость растворимости AgHal от температуры

добавляют МК другого состава либо раствор, содержащий галогенид-ионы, образующие более труднорастворимую соль с ионами серебра. Последний метод называется методом *конверсии* галогенида серебра. Этот метод позволяет покрыть поверхность микрокристаллов, состоящих из индивидуального галогенида серебра (например,  $\text{AgCl}$  или  $\text{AgBr}$ ), оболочкой из другого, как правило, более труднорастворимого галогенида серебра (например,  $\text{AgBr}$  или  $\text{AgI}$ ). Точнее, образуется оболочка смешанного состава.

### § 3. Рост различных форм микрокристаллов $\text{AgHal}$

Кристаллы, образующиеся при синтезе фотографических эмульсий, имеют разнообразные формы. Простейшими из них являются кубы и октаэдры (см. рис. 14). Кроме того, они могут иметь более сложно огранные формы (ромбододекаэдры, тетрагексаэдры и т. д., рис. 16 и 17). Часто МК имеют форму сфер (рис. 39, а), которые обычно образуются при физическом созревании огранных кристаллов при повышенных температурах и в присутствии комплексообразователей для ионов серебра. Углы сглаживаются в результате остwaldовского созревания, так как энергия ионов, находящихся на вершинах и ребрах, больше, чем на гранях. Ионы, расположенные на вершинах куба, можно удалить с разрывом всего трех соседних связей, для расположенных на ребрах необходим разрыв

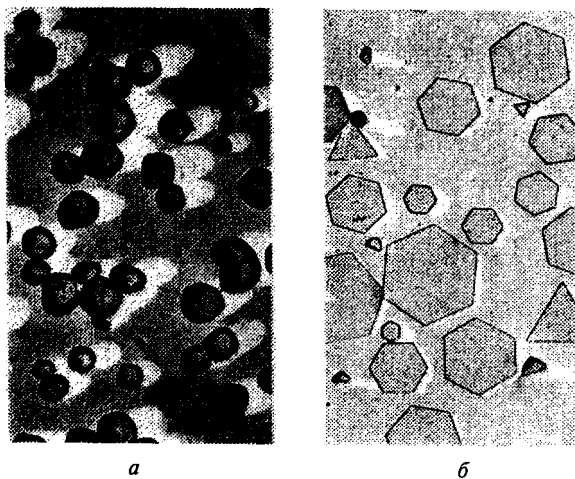


Рис. 39. Форма эмульсионных микрокристаллов  $\text{AgHal}$ : а) аммиачная  $\text{AgBr(I)}$ -эмульсия со сферическими кристаллами и б) эмульсия с плоскими (табулярными, Т)  $\text{AgBr(I)}$ -кристаллами

четырех связей, а на гранях куба — пяти связей. Наконец, известны МК в виде табличек (Т-кристаллы, рис. 39, б) и игл. Образование большинства указанных форм можно объяснить, исходя из некоторых простых, основополагающих принципов.

Простейший тип МК  $\text{AgBr}$  с точки зрения структурных и поверхностных характеристик кубической гранецентрированной решетки образуется при сбалансированном двухструйном сливании растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KBr}$ . В этом случае получаются монодисперсные кубические МК. Образовавшиеся во время роста кубические МК после 20-часового выстаивания расплавленной эмульсии превращаются в сферические [1, с. 103] за счет сглаживания вершин в результате остwaldовского созревания.

Причина появления того или иного набора кристаллографических поверхностей в определенных условиях кристаллизации заключается в том, что эти поверхности растут медленнее всего. Это иллюстрируется рис. 40, на котором показано, как трансформируются кубические (100) и октаэдрические (111) грани при различных скоростях ( $V$ ) их роста. Если  $V_{(111)} > V_{(100)}$  (рис. 40, а) кристалл ограняется кубическими гранями (100). В обратном случае, когда  $V_{(111)} < V_{(100)}$ , вырастают октаэдрические кристаллы (рис. 40, б). Для четкой огранки скорости роста граней должны различаться в  $\sqrt{3}$  раз. Чем определяется различие в скоростях роста граней?

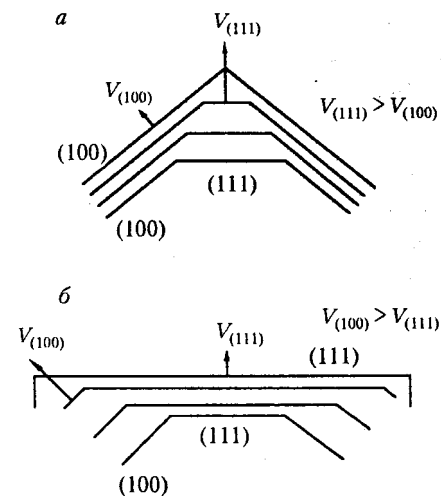


Рис. 40. Схема роста граней (100) и (111) кристаллов  $\text{AgBr}$

Как правило, это связано с преимущественной адсорбцией соединений на одной из граней, ибо, как это было показано ранее (рис. 21), каждая грань отличается от другой концентрацией (ретикулярной плотностью) и взаимным расположением ионов. Известно, что ионы  $\text{Br}^-$

сильнее адсорбируются на плоскости (111), чем на (100) при концентрации  $KBr$  в растворе  $> 10^{-3}$  М и, тем самым стабилизируют октаэдрические грани. Одним из способов, которым адсорбированный бромид может препятствовать отложению вещества, является, вероятно, адсорбция отрицательно заряженного комплексного аниона  $AgBr_3^{2-}$ , который при  $pAg > 9$  и  $35^\circ C$  имеет наибольшую концентрацию среди всех  $Ag^+$ -содержащих ионов. Анион  $AgBr_3^{2-}$  препятствует отложению  $AgBr$  на грани (111). Поэтому в избытке  $KBr$  образуются октаэдрические МК. Точная величина избытка  $KBr$ , необходимая для образования октаэдрических микрокристаллов  $AgBr$ , зависит от присутствия других веществ. Например, в 0,2 Н растворе  $NH_4OH$  в области  $pAg = 8,8$  ( $pBr = 3,6$  при  $t = 40^\circ C$ ) растут кубы, при  $pAg = 9,0$  ( $pBr = 2,6$ ) — октаэдры и в промежуточной области  $pAg = 8,5$  ( $pBr = 3,1$ ) — одновременно и кубы, и октаэдры [1, с. 104]. В работе [19] приведена диаграмма зависимости границы между кубическими и октаэдрическими микрокристаллами  $AgBr$  от  $pAg$  для различных концентраций аммиака и иодид-ионов. Добавление  $NH_3$  смещало границу к более высоким  $pAg$ , а йодида — к более низким.

Для роста граней с более высокими индексами Миллера, характерными для тетрагексаэдра (210), тригонтриоктаэдра (221), тетрагонтриоктаэдра (211) и гексоктаэдра (321), применяют специальные органические вещества — модификаторы роста [12] (рис. 17). В качестве модификаторов роста применяют различные гетероциклические соединения (производные пиримидинов, роданинов, тетраазаинденов и др.), а также молекулы, содержащие тиоамидную группировку ( $-C(=S)-NH-$ ) [12].



Например, ромбододекаэдры {110} растут в присутствии меркаптопроизводного тетраазаиндена строения (I), тетрагексаэдры {210} под действием диметинмероцианина (II), тригонтриоктаэдры {221} — тетраазаиндена (III), тетрагонтриоктаэдры {211} и гексоктаэдры {321} в присутствии производных бензимидазола (IV) и (V) (рис. 17). Для этих веществ характерна специфическая адсорбция на гранях с высокими индексами, благодаря чему эти грани «выживают» в процессе кристаллизации.

На плоскостях с высокими индексами значительно больший набор межионных расстояний, чем на (111) и, особенно, на грани (100). Для иллюстрации на рис. 41 изображено расположение ионов  $Ag^+$  и  $Br^-$  на простейшей кубической поверхности (100) и на поверхности с более высоким индексом (210). Видно, что на второй поверхности имеется более разнообразная структура рядов ионов  $Ag^+$  и  $Br^-$ , образующих «ярусную» форму (на разной высоте) с двумя рядами ионов  $Ag^+$  между одиночными рядами  $Br^-$ . Благодаря большому разнообразию межионных расстояний на плоскостях с высокими индексами возрастает вероятность соответствия зарядов в молекуле органического соединения зарядам по-

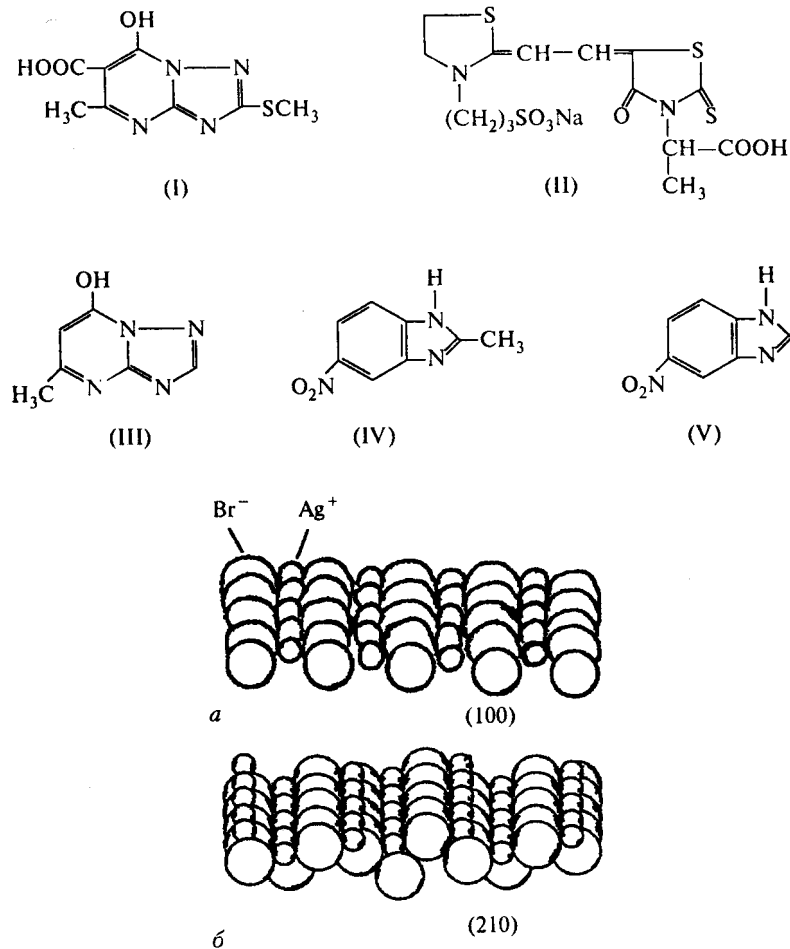


Рис. 41. Расположение ионов  $Ag^+$  и  $Br^-$  на поверхности (100) — (а) и на поверхности с более высоким индексом (210) — (б)

верхности. Например, 1,3-диполь тиоамидной группы  $-C(=S)-NH-$  может легче найти расстояние между ионами  $Ag^+$  и  $Br^-$ , близкое к расстоянию между серой и азотом  $[S^{\delta-}-C^{\delta+}-N]$ . По-видимому, при адсорбции



органических соединений на AgHal работает принцип комплементарности зарядов. Принцип комплементарности зарядов весьма распространен в живой природе и лежит, например, в основе передачи электрического импульса в нервных клетках. Зарядовое соответствие по типу «замок-ключ» между передатчиком импульса (медиатором) ацетилхолином и рецептором на поверхности клетки лежит в основе механизма изменения мембранного потенциала нервной клетки.

Весьма необычными с точки зрения высокосимметричной кубической решетки AgHal представляются плоские Т-кристаллы. Толщина Т-кристаллов составляет 0,01–0,03 мкм, а соотношение диаметра МК к его толщине может достигать 500:1. Они получаются при больших избытках КВг ( $pVg = 0,9–1,3$ ). Интерес к ним резко возрос после того, как фирма Кодак в начале 80-х гг. выпустила новые, более совершенные цветные и черно-белые фотографические материалы, содержащие очень тонкие кристаллы AgHal. В настоящее время разработаны методы синтеза плоских AgCl, AgBr и AgBr(I)-кристаллов [20]. Рост плоских кристаллов объясняют образованием двойниковых кристаллов и увеличением скорости роста в направлении плоскостей двойникования. Как правило, двойникованию подвергаются микрокристаллы с огранкой (111), у которых благодаря адсорбции ионов  $Vg^-$  или органических соединений на октаэдрической поверхности заторможен рост этих граней. Объяснение роста двойниковых кристаллов и возникновения различных форм Т-кристаллов (треугольники, шестигранники и треугольники со срезанными углами) дано в работе Берримана и Герца [21]. Большой рост кристаллов в направлении плоскостей двойникования связан с тем, что они выходят на поверхность МК в виде входящего угла, а в соответствии с данными рис. 9 вхождение иона во входящий двугранный угол (на рис. 9 это соответствует ступени) облегчено по сравнению с их отложением на грани. Это показано на рис. 42. Как правило, образуется несколько плоскостей двойникования и боковые грани растущих кристаллов оказываются «зубчатыми». Возникают так называемые полисинтетические двойники со складчатыми дефектами (рис. 43). Считается [21], что скорость роста боковых граней определяется числом имеющихся на них входящих углов  $n$  и в среднем равна  $V = n \cdot V_0$ , где  $V_0$  — скорость роста боковой грани с одним входящим углом.

Согласно современным представлениям рост плоских кристаллов включает в себя две последовательные стадии: 1) образование двойниковых кристаллов при слипании зародышевых микрокристаллов, как правило, с огранкой (111) и 2) рост двойниковых зародышей по плоскостям двойникования [M. G. Antoniadis, J. S. Wey, J. Imag. Sci. Technol., 39, № 4, с. 323, (1995)]. Наиболее критичной является первая стадия, которая зависит от содержания желатины, скорости подачи реагентов, перемешивания и  $pVg$ . Основной причиной двойникования является кулоновское притяжение противоположно заряженных зародышевых микрокристал-

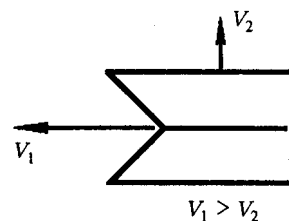


Рис. 42. Схема роста плоского кристалла в направлении плоскости двойникования

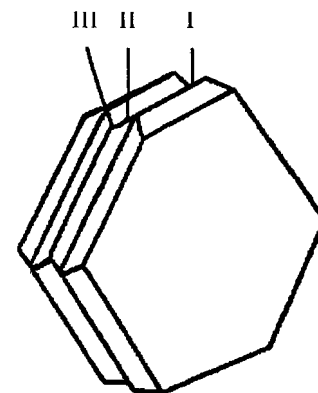


Рис. 43. Схема полисинтетического двойника в плоскости (111). I, II, III — плоскости двойникования

лов. Показано, что плоские МК могут быть получены не только при низких значениях  $pVg$ , но и при  $pVg > 4,0$ , хотя в этом случае выход плоских кристаллов меньше.

Уже отмечалось, что впервые механизм роста плоских кристаллов был предложен Берриманом и Герцем [21] в 1957 г., которые отметили, что при многократном двойниковании образуется «входящая структура» — клин-желоб, объясняющая ускоренный боковой рост кристаллов. Маскаски [22], воспользовавшись методикой люминесцентной метки, подробно проследил эволюцию зерна в процессе роста. Объединив эти данные с данными по количеству плоскостей двойникования в плоских микрокристаллах различной формы, он предложил следующую схему роста МК.

Растущий кристалл с двумя плоскостями двойникования должен иметь входящие структуры клин-желоб с чередованием структур А и В по периметру (рис. 44, а). Ясно, что симметрия структур А и В одинакова, число входящих углов равно, поэтому одинаковы будут и скорости их бокового роста, т. е. такой МК будет иметь форму шестигранника (рис. 44, а). Если к такому «четному» плоскому кристаллу добавить еще одну плоскость двойникования, то уже возможны два типа структур боковых граней: двойниковая плоскость добавляется «сверху» (см. рис. 44, б) и двойниковая плоскость добавляется «снизу» (рис. 44, в). В обоих случаях получается в конечном счете треугольная форма, так как грани с большим числом входящих углов (по два угла на гранях В на рис. 44, б и А на рис. 44, в) растут быстрее, чем соответствующие грани с меньшим числом входящих углов (по одному углу на гранях А на рис. 44, б и В на рис. 44, в).

Очевидно, что при добавлении еще одной плоскости двойникования к любому из вариантов МК с нечетным числом плоскостей получаются структуры боковых граней с одинаковой симметрией, одинаковым числом

входящих углов и одинаковыми скоростями роста, что вновь приводит к образованию шестигранных микрокристаллов (рис. 44, *з*).

Таким образом, можно сделать вывод, что при четном числе плоскостей двойникования вырастают шестиугольники (рис. 44, *а, з*), при

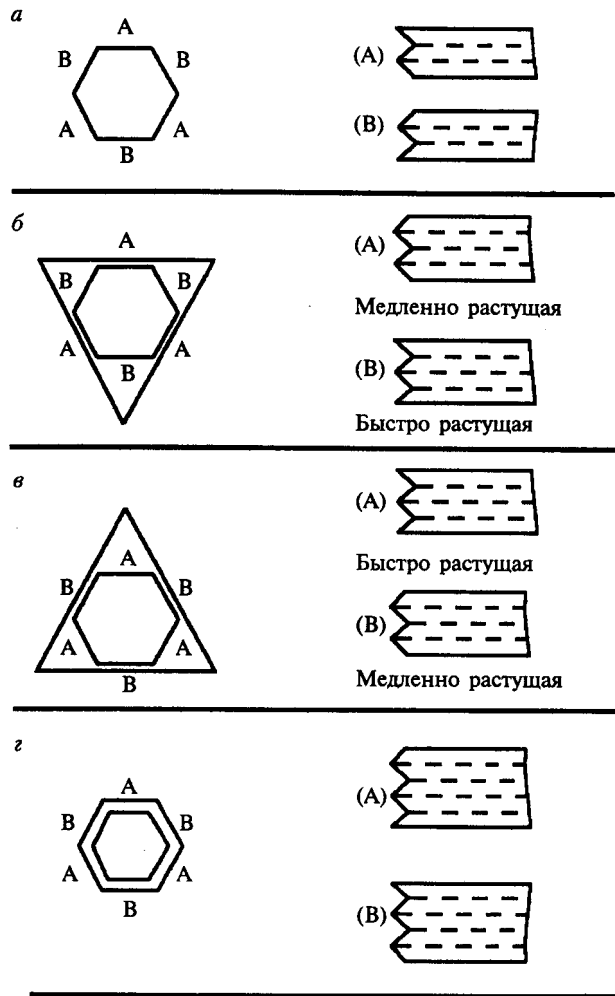


Рис. 44. Устойчивые формы образующихся плоских микрокристаллов AgHal и структуры входящих углов (клин — желоб) А и В на боковых гранях растущих МК: с двумя плоскостями двойникования (*а*); с третьей плоскостью двойникования «сверху» (*б*); с третьей плоскостью двойникования «снизу» (*в*) и с четырьмя плоскостями двойникования (*з*)

нечетном — треугольники (рис. 44, *б, в*). Понятно также, что промежуточные формы — усеченные в разной степени треугольники — могут быть как еще «не доросшими» треугольниками, так и «незаконченными» шестигранниками и поэтому могут содержать как четное, так и нечетное число плоскостей двойникования. Из этих простых рассуждений можно понять, почему в обычных эмульсиях с плоскими МК преобладают шестиугольные кристаллы, по-видимому, с двумя плоскостями двойникования. Это наименьшее из возможных чисел двойниковых плоскостей, приводящих к образованию входящего угла, а потому наиболее вероятное. Вероятность образования третьей плоскости с конечной треугольной формой зерна значительно меньше.

Значительный интерес представляют контролируемые синтезы кристаллов AgHal, в которых физические свойства изменяются по определенному закону по объему кристалла, например, за счет варьирования галогенидного состава. Речь идет о своеобразной архитектуре МК AgHal, в том числе о слоистых микрокристаллах AgHal или МК типа «ядро—оболочка» (core—shell). В таких композиционных кристаллах отдельные слои отличаются друг от друга галогенидным составом. В качестве примера можно привести микрокристаллы, ядра которых состоят из AgBr, а поверхностный слой из AgCl (AgBr/AgCl) [1, с. 105] (рис. 45, *а*). Известны слоистые структуры AgBr/AgI и AgBr(I)/AgBr. Слоистые структуры с латеральными (боковыми) оболочками различного галогенидного состава описаны для плоских микрокристаллов. В основе синтеза таких кристаллов лежит эпитаксиальный (по принципу соответствия кристаллических решеток) рост слоев. Описано получение многослойных структур МК с тремя и большим количеством слоев различного галогенидного состава (рис. 45, *б*).

Слоистые структуры микрокристаллов AgHal имеют ряд особенностей фотофизических свойств. Для них, например, характерно изменение положения электронных зон при переходе из одного слоя в другой (рис. 45, *а*), что существенно влияет на движение фотоэлектронов и дырок в кристалле и, следовательно, на механизм образования скрытого изображения. Например, для структуры AgBr/AgCl, показанной на рис. 45, *а*, дырка, образующаяся при фотовозбуждении AgCl, захватывается AgBr на границе раздела фаз, т. е. в глубине микрокристалла. Благодаря этому уменьшается вероятность рекомбинации фотоэлектронов и дырок, и, как следствие, возрастает светочувствительность.

Эпитаксиальные структуры галогенидов серебра могут не образовывать сплошного слоя, а существовать в виде отдельных наростов на поверхности кристалла-хозяина (рис. 45, *в*).

И, наконец, в качестве иллюстрации наиболее сложных форм AgHal приведем фотографии микрокристаллов AgBr, полученных нетрадиционным методом при реакции броморганического соединения с AgNO<sub>3</sub> при  $t = 20^\circ\text{C}$  [23, 24]. На рис. 46 показаны микрокристаллы AgBr, образующиеся при реакции бромуксусной кислоты с AgNO<sub>3</sub>. В данном случае ис-

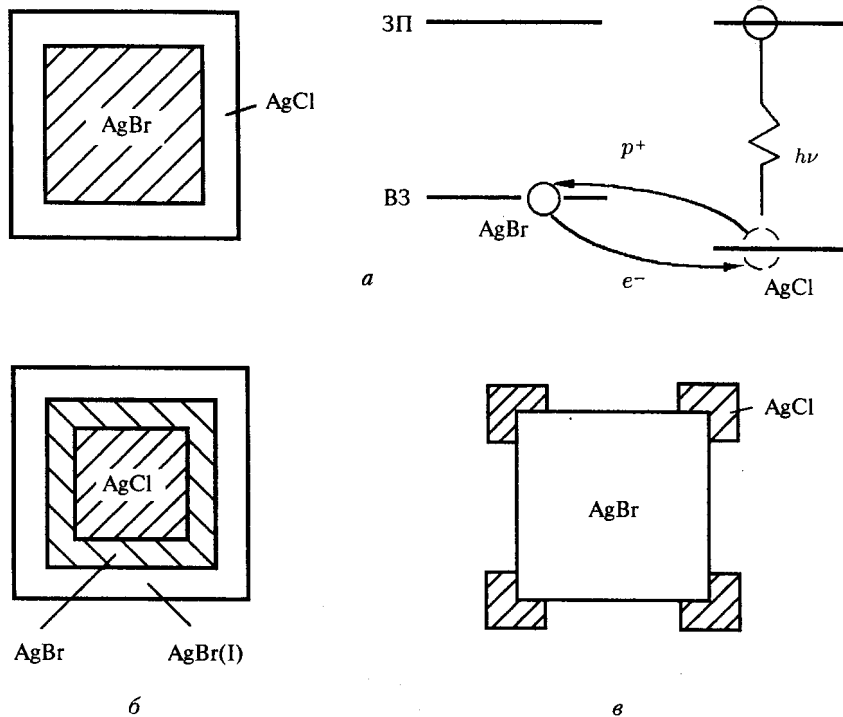
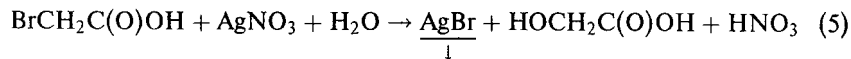


Рис. 45. Эпитаксиальные микрокристаллы AgHal: микрокристаллы типа «ядро—оболочка», схема электронных зон кристалла AgBr/AgCl (а); многослойный микрокристалл AgCl/AgBr/AgBr(I) (б); эпитаксиальный кристалл типа «гость—хозяин» (в)

точником ионов  $\text{Br}^-$  служило броморганическое соединение по реакции:



Микрокристаллы имеют форму восьми лучей, исходящих из вершин зародышевого куба. Они были названы *октафорами* от греческого *ο'χτα'φορε'ω* — «несущие восемь») или сокращенно О-кристаллами. При дальнейшем росте кристаллы приобретают вид дендритов, при этом каждый луч имеет треугольное сечение (рис. 47). Основным характерным свойством таких кристаллов является высокоразвитая поверхность, благодаря которой поглощение света ими значительно больше, чем традиционными объемными микрокристаллами. Лучи кристалла служат как бы антеннами, собирающими свет. По своему виду такие кристаллы приближаются к дендритным структурам растений и скорее напоминают

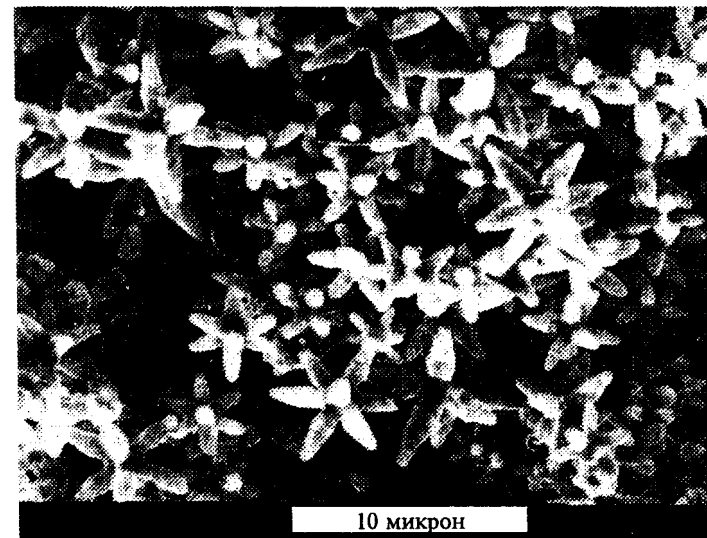


Рис. 46. Октафорные микрокристаллы AgBr, полученные по реакции бромуксусной кислоты с  $\text{AgNO}_3$  [23]

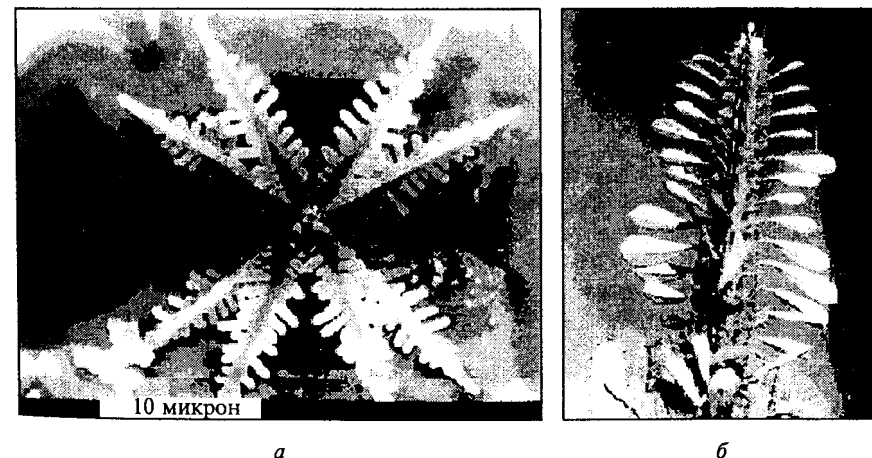


Рис. 47. Октафорный микрокристалл AgBr дендритной формы (а) и дендритная форма кактуса (б)

хвою или кактусы (рис. 47). Сложные формы живых растений оправданы очевидной целью — максимально развить поверхность, чтобы в наибольшей мере использовать дарованную Солнцем энергию для дальнейшего

роста и развития. Однако, для кристаллов  $\text{AgI}$ , т.е. для неживой материи, нет столь очевидной цели, хотя  $\text{AgBr}$  также относится к светочувствительным системам. Тем более удивительны сложные формы для кристаллов, решетка которых диктует максимальный выигрыш энергии при образовании структур с минимальной поверхностью.

В работах [23, 24] высказано предположение, что рост необычных форм микрокристаллов включает в себя две стадии: 1) образование ограниченных зародышевых кристаллов и 2) анизотропный рост вершин зародышевых кристаллов. Для подтверждения гипотезы были выращены зародышевые МК  $\text{AgBr}$  с определенной огранкой традиционным методом двухструйной контролируемой кристаллизации. Эти кристаллы служили зародышами для последующего роста  $\text{AgBr}$  при реакции бромуксусной кислоты с  $\text{AgNO}_3$ . Показано, что в случае зародышевых кубов ( $l = 1,0$  мкм) в соответствии с рассмотренной моделью образовывались октафоры (рис. 48, а). При использовании в качестве зародышей октаэдров наблюдали рост шести лучей из шести вершин кристалла с образованием гексафоров (рис. 48, б). И, наконец, в случае кубооктаэдрических зародышей с 24 вершинами (куб со срезанными вершинами) вырастали кристаллы с 24 лучами — дидодекафоры (рис. 48, в). Таким образом, открывается путь синтеза полифорных кристаллов с числом лучей, опреде-

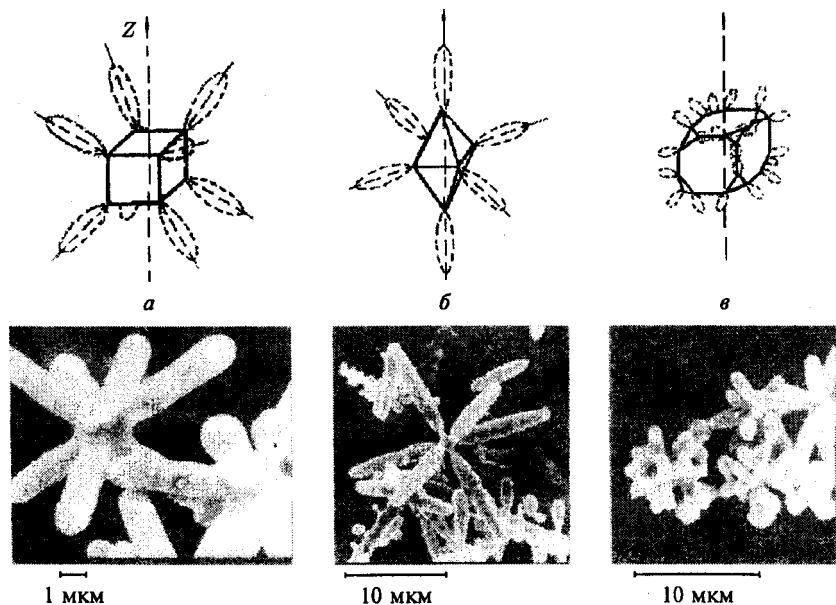


Рис. 48. Полифорные микрокристаллы  $\text{AgBr}$ : октафоры (а), гексафоры (б) и дидодекафоры (в)

ляемым количеством вершин зародышевых микрокристаллов. В качестве броморганических веществ были использованы различные бромкарбоновые и другие кислоты, а также их соли (например,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ).

Замечательный пример синтеза МК  $\text{AgI}$  сложного строения приведен М. Ирвингом [25]. Им синтезированы МК с внутренними пустотами (hollow crystals). Для этого использован эпитаксиальный рост плоских МК  $\text{AgBr}(1)$  на гранях сросшихся бипирамидальных зародышей  $\text{AgI}$  тетраэдрической симметрии (рис. 49). В результате срастания плоских кристаллов  $\text{AgBr}(1)$  формировалась полиэдрическая оболочка полового кристалла (рис. 49).



Рис. 49. Эпитаксиальный рост плоских  $\text{AgBr}(1)$ -микрокристаллов на гранях (0001) сросшихся бипирамидальных зародышей  $\text{AgI}$  [25]

## § 4. Получение и строение желатины

При изготовлении фотографической эмульсии и при нанесении фотографических слоев используется желатина. Функции желатины многообразны. Во время кристаллизации она выполняет роль среды с коллоидно-защитными свойствами, регулирующей рост микрокристаллов и придающей коллоидную стабильность взвеси. При изготовлении фотослоев она является прозрачной средой (матрицей), позволяющей полить эмульсию тонким слоем на подложку, высушить его и придать необходимые прочностные характеристики. Этим и другим требованиям, например, способностью к набуханию в воде, позволяющей проводить химико-фотографическую обработку экспонированных фотослоев, желатина удовлетворяет настолько полно, что и после ста двадцати лет использования в фотографии она превосходит другие вещества того же назначения [1, с. 55]. Попытки заменить ее синтетическими полимерами до настоящего времени не увенчались успехом и  $\text{AgI}$ -эмульсии до сих пор практически полностью изготавливают на желатине.

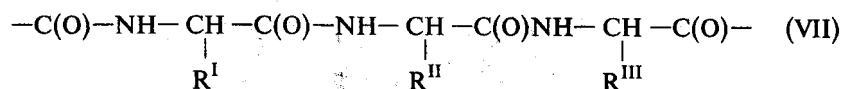
Желатину получают из белка *коллагена*. Коллаген — белок биологического происхождения. Он является элементом соединительных тканей

животных — шкуры, костей, хрящей, сухожилий, связок и т. д. Белки (протеины) представляют собой высокомолекулярные природные соединения — продукты поликонденсации аминокислот. Практически все белки построены из 20  $\alpha$ -аминокислот. Аминокислоты — карбоновые кислоты, содержащие одну или несколько аминогрупп. В зависимости от положения аминогрупп относительно карбоксила различают  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д. аминокислоты. Простейшим представителем  $\alpha$ -аминокислоты является глицин

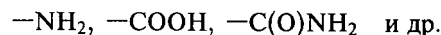


Приведем формулу  $\alpha$ -аминокислоты лизина с двумя аминогруппами.  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ . В молекулах белка сотни и даже тысячи  $\alpha$ -аминокислот (очень редко  $\beta$ -аминокислот) соединены друг с другом

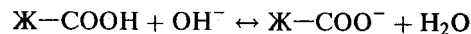
кетонимидными (пептидными) связями ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ ), образуя длинные цепи главных валентностей — полипептидные цепи:



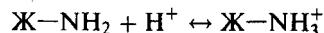
где  $\text{R}^{\text{I}}-\text{R}^{\text{III}}$  и т. д. боковые группы или боковые цепи у отдельных аминокислотных остатков. Пептидные связи образуются путем отщепления воды от карбоксильной группы одной аминокислоты и аминогруппы другой. Аминокислоты, образующие главную цепь макромолекулы желатини, можно условно разделить на два типа: имеющие в своем составе только углеводородные радикалы R и имеющие функциональные группы, например,



Гидратация аминокислот первого и второго типов сильно различается. Так, аминокислотные остатки с углеводородными радикалами являются гидрофобными, тогда как аминокислоты с полярными группами — гидрофильными. Молекула желатини обладает амфотерными свойствами. В щелочной среде молекула желатини приобретает отрицательный заряд в результате диссоциации карбоксильной группы:



В кислой среде за счет того, что аминогруппы желатини присоединяют ионы водорода, молекула приобретает положительный заряд:



Почти точно треть аминокислотных остатков коллагена образована глицином. Неполарные или гидрофобные аминокислотные остатки составляют не менее двух третей всех аминокислот. Аминокислотный состав коллагена определяется его происхождением.

Молекулярная структура коллагена хорошо изучена: молекула состоит из трех цепей с почти одинаковой молекулярной массой ( $\approx 95\,000$ ), образующих тройную спиральную структуру (рис. 50, б); общая молекулярная масса близка к 285 000. Составные части молекулы —  $\alpha$ -цепи — выделяются при тепловой обработке коллагена (процесс денатурации). При денатурации разрушаются межмолекулярные связи между отдельными  $\alpha$ -цепями коллагена, которые обусловлены водородными связями между протондонорными и протонакцепторными функциональными группами молекул ( $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  и др.), а также ди-

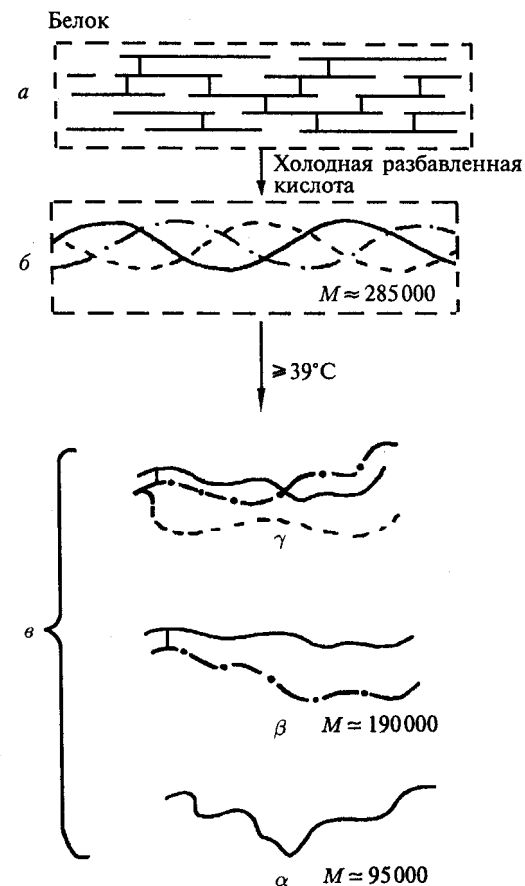


Рис. 50. Различные уровни организации коллагенового белка: а) участок коллагена с поперечной сшивкой, б) молекулярный элемент из трех цепей, в) три вида желатиновых молекул, образующихся при тепловой денатурации

польными взаимодействиями. Переход коллагена в желатину приводит к образованию смеси из одиночных  $\alpha$ -, двойных  $\beta$ - и тройных  $\gamma$ -цепей из-за сохранения части валентных связей между цепями при умеренных условиях обработки (рис. 50, в).

Источником коллагена для фотографических желатин служат кости и шкуры крупного рогатого скота. Минеральное вещество костей — гидроксипапатит — извлекается кислотой с образованием *оссеина* — деминерализованной кости. Шкуры и кости продолжительно обрабатываются щелочью, обычно насыщенным раствором извести ( $\text{pH} \cong 12$ ) в течение месяцев для разрушения некоторых внутри- и межмолекулярных связей. Далее следует доведение pH до нейтрального или слабо кислого значения и температурная обработка. Кроме щелочной обработки иногда применяют кислотную (свиные шкуры).

Полученные растворы желатины доводят до требуемого значения pH (для фотографических желатин до 5–6), фильтруют, концентрируют, студеют и высушивают. Аминокислотный состав желатины и коллагенового сырья почти одинаков. При щелочной обработке происходит почти полная потеря амидного азота в боковых цепях, при кислотной — она значительно меньше. Изоэлектрическая точка (значение pH, при котором желатина обладает суммарным нулевым зарядом в растворе, не содержащем ионов, кроме  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ) щелочной желатины лежит в интервале pH 4,5–6,0, а кислотной — смещена в щелочную область pH 8,5–9,0.

Для концентрированных растворов желатины характерно образование прочного *студня* при охлаждении. Во время студения за счет образования поперечных связей (процесс обратной денатурации) вязкость раствора повышается и в точке студения она скачком возрастает до бесконечно большой.

## § 5. Фотографические свойства желатины

Фотографическая активность желатины зависит больше от веществ, связанных с ней, чем от самой белковой молекулы [1, с. 72]. Активные группы молекулы также играют роль, но основное действие желатины обусловлено примесями. Особую роль играют серосодержащие соединения (тиосульфат натрия, тиомочевина и др.), лабильная сера которых может участвовать в образовании примесных центров типа  $(\text{Ag}_2\text{S})_n$  на микрокристаллах  $\text{AgHal}$ . Примесные центры, как мы покажем далее, влияют на формирование фотографических свойств эмульсий. Содержание серосодержащих соединений строго контролируется и по количеству их желатины делят на инертные (малое содержание  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 1,5 мг  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100$  г воздушно сухой желатины), средние (8,5 мг  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100$  г) и активные или быстрые ( $\sim 17,0$  мг  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100$  г). Термин «инертная» относится к желатине, лишенной сенсibilизирующей и вуалирующей активности [1, с. 78]. Как правило, целесообразно применение инертных желатин с контролируемым последующим введением в них  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  перед образованием

примесных центров во время, так называемого, химического созревания эмульсий. Кроме серосодержащих веществ, контролируется содержание восстановителей (редуктонов: альдегиды, аминсахара, сульфиты и др.), которые могут восстанавливать ионы  $\text{Ag}^+$  с образованием серебряных центров вуали, а также ионов некоторых металлов (в частности,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Особое значение имеет гидрофобно-гидрофильный баланс в желатинах, который определяется молекулярно-массовым содержанием  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ -фракций в составе желатины. Молекулярно-массовый состав в значительной мере зависит от продолжительности стадии мацерации, т. е. от стадии получения оссеина.

Фотографические эмульсии часто сенсibilизируют солями благородных металлов ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  и др.). Действие ионов металлов во многом зависит от их способности реагировать с желатиной. Основная часть групп, вступающих во взаимодействие с ионами металлов, принадлежит белковым молекулам [1, с. 75]. Они образуют комплексы как с ионами  $\text{Ag}^+$ , так и других благородных металлов (например, образуются комплексные соединения — желатинаты серебра).

## § 6. Адсорбционные свойства желатины

Считается, что желатина адсорбируется на микрокристалле  $\text{AgHal}$  несколькими полярными группами, а остальная часть ее находится в растворе в виде сольватированных петель и сегментов (рис. 51) [1, с. 37]. Петли и цепочки, выступающие в раствор с поверхности частиц, мешают их сближению и способствуют тем самым коллоидной стабилизации эмульсии. Коллоидная защита микрокристаллов состоит в образовании плотноупакованного адсорбционного слоя толщиной 5–8 Å, на котором могут адсорбироваться другие молекулы желатины, образуя оболочку общей толщиной 25–40 Å.

Адсорбция желатины зависит от pH и заряда поверхности микрокристаллов  $\text{AgHal}$ . Наибольшее количество желатины адсорбируется в изоэлектрической точке, когда молекулы могут располагаться случайным образом. По обе стороны от изоэлектрической точки желатина несет электрический заряд, молекулы упаковываются менее плотно и количество адсорбированной желатины уменьшается. Адсорбированный из раствора слой желатины в 10 раз толще двойного электрического слоя у поверхности  $\text{AgHal}$ .

Адсорбционные слои желатины вследствие их пористости проницаемы для небольших молекул — химических и спектральных сенсibilизаторов, антивуалентов, проявляющих и фиксирующих веществ. Благодаря этому вещества могут легко преодолевать желатиновый барьер и достигать микрокристаллов  $\text{AgHal}$ , вступая с ними во взаимодействие.

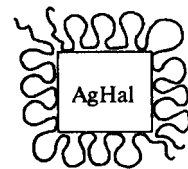


Рис. 51. Схема адсорбции желатины на микрокристалле  $\text{AgHal}$

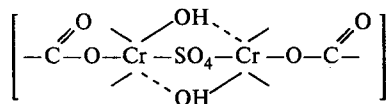
При кристаллизации  $\text{AgHal}$  почти всегда используют желатину. Адсорбируясь на возникающих зародышах  $\text{AgHal}$ , она влияет на их рост, а следовательно, на размеры, форму и на распределение по размерам. Особенно важна роль желатины при росте Т-кристаллов на стадии слияния зародышей и формирования плоскостей двойникования. В первом приближении скорость роста микрокристаллов  $\text{AgHal}$  в довольно широких пределах обратно пропорциональна концентрациям желатины [1, с. 77]. Тормозящее действие желатины зависит от рН и растет при увеличении щелочности до  $\text{pH} \cong 10,0$  или наблюдается более или менее выраженный максимум в слабнокислой или нейтральной области.

Желатины влияют на физическое созревание эмульсий сами по себе и посредством примесей. Прямое действие оказывают белковые группы молекулы, адсорбированной на  $\text{AgHal}$  (метионин, аргинин, гистидин, цистеин). Примеси, действующие как *тормозители физического созревания*, как правило серосодержащие соединения, влияют на размеры и морфологию микрокристаллов  $\text{AgHal}$ .

## § 7. Дубление желатины

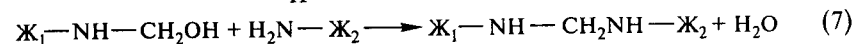
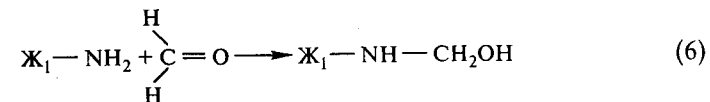
Дубление желатины применяют для придания фотографическим слоям необходимой механической и химической прочности, позволяющей обрабатывать фотослой в щелочных и кислых водных растворах, в том числе при повышенной температуре. Дубление желатины представляет собой процесс поперечной сшивки молекул. Применяют как неорганические, так и органические дубители, т. е. вещества, способные взаимодействовать с молекулами белков. Например, применяют раствор солей хрома  $\text{Cr}^{3+}$  и алюминия  $\text{Al}^{3+}$  и др. (хромокалиевые квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  или алюмокалиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).

Действие этих ионов обусловлено образованием хелатов с карбоксильными группами структуры:

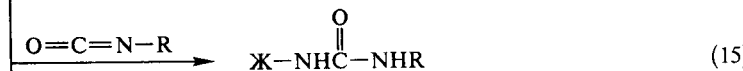
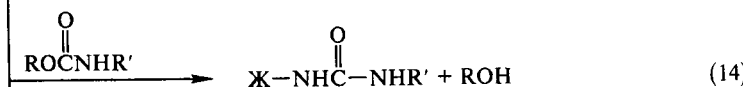
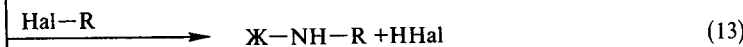
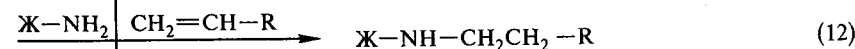
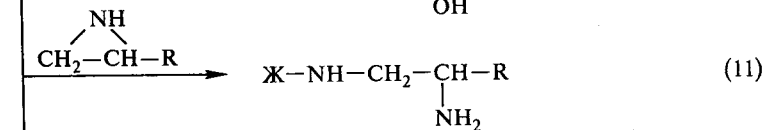
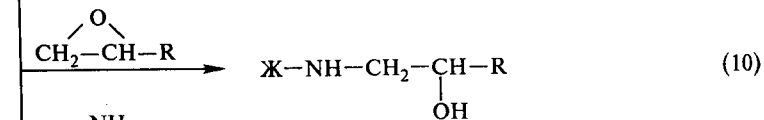
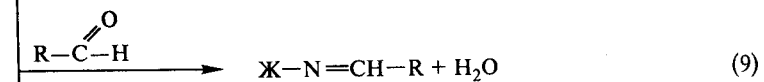
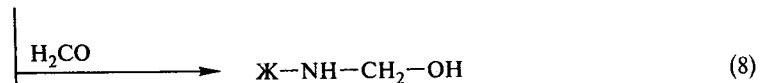


[1, с. 83].

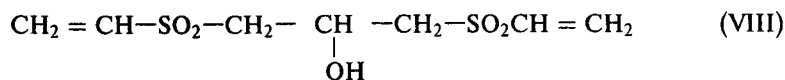
Дубление органическими веществами, применяемое в настоящее время повсеместно, связано с реакциями по аминогруппам (как правило, по  $\epsilon$ -аминогруппам лизина, гидроксизина и др.) и реже по карбоксильным, амидным, гидроксильным и другим группам. Большинство важных органических дубителей принадлежит к классу альдегидов. Простейшим дубителем является формальдегид. Процесс дубления протекает последовательно:



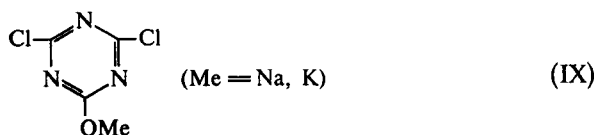
Дубление формальдегидом происходит более интенсивно при щелочных значениях рН. Другие возможные реагенты по  $\text{NH}_2$ -группе приведены в виде схемы [26]:



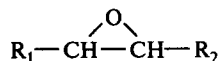
Наибольший практический интерес представляют винилсульфонильные дубители, содержащие двойные связи, активированные сульфониловой группой. Например, описано применение соединения (VIII):



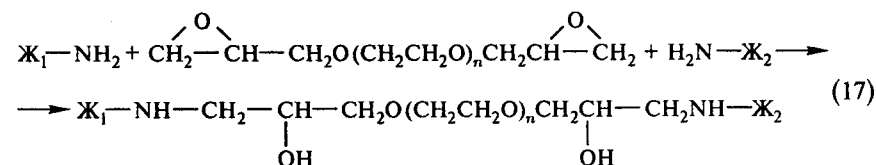
Часто используют соли 4,6-дихлор-2-гидрокси-1,3,5-триазина, содержащие активные атомы хлора:



Все более широкое применение находят эпоксидные соединения с трехчленным оксирановым циклом:



Молекулы, содержащие в своем составе не менее двух таких групп, оказываются весьма активными структурирующими агентами полипептидных цепей, существенно изменяющими физико-механические свойства фотографического слоя. Это иллюстрируется схемой действия диглицидилового эфира диэтиленгликоля:



В результате дубления отдельные молекулы желатины ( $\text{Ж}_1$  и  $\text{Ж}_2$ ) оказываются связанными длинными полиэтиленоксидными мостиковыми группами, влияющими на эластичные свойства задубленного слоя.

## § 8. Сущность химической сенсibilизации фотографических эмульсий

Под химической сенсibilизацией понимают увеличение светочувствительности фотографических материалов в области поглощения света галогенидами серебра ( $\lambda < 520$  нм). Применение методов химической сенсibilизации позволило в процессе развития фотографии увеличить светочувствительность фотоматериалов в сотни раз. Ранее было рассмотрено образование фотоэлектронов ( $e$ ) и фотодырок ( $p$ ) при воздействии

фотонов света на решетку  $\text{AgHal}$ . Для достижения фотографического эффекта, сводящегося к образованию центров скрытого фотографического изображения (ЦСИ), состоящих из частиц серебра  $\text{Ag}_n^0$ , необходимы условия, предотвращающие рекомбинацию рожденных светом  $e$  и  $p$ . Речь идет об эффективном разделении фотозарядов. Проблема разделения зарядов не является специфической проблемой фотографической химии. Эта проблема, по-существу, является центральной в таких областях знания, как окислительно-восстановительные процессы, фотосинтез в высших растениях и сенсibilизированный фотолиз воды.

Эффективное разделение зарядов, рожденных в микрокристалле  $\text{AgHal}$  светом, достигается благодаря созданию на поверхности или в глубине МК центров, акцептирующих либо электроны, либо дырки. Такими центрами могут быть уже упоминавшиеся дефекты кристаллической решетки, т. е. места с некомпенсированной (избыточной) энергией, прежде всего на поверхности микрокристаллов  $\text{AgHal}$ . Однако более эффективны центры, создаваемые с помощью инородных по отношению к решетке соединений (несобственных дефектов). Поэтому такие центры называются примесными центрами (ПЦ), а вещества, создающие эти центры, сенсibilизирующими (т. е. увеличивающими чувствительность). Показано [1, с. 151], что сенсibilизирующие вещества распределяются в МК в виде локальных центров или кластеров и осуществляют концентрирование атомов  $\text{Ag}$ , образуемых при экспонировании, либо захват фотодырок. Формирование таких центров происходит в процессе химической сенсibilизации фотографических эмульсий или, так называемого, второго созревания эмульсий. Эмульсии, не подвергнутые химической сенсibilизации, т. е. после первого созревания, называются *примитивными* и имеют, как правило, низкую светочувствительность (доли единиц ГОСТа).

Трудно указать, с какого времени известна химическая сенсibilизация (ХС), из-за отсутствия достаточной информации в ранних работах по синтезу фотографических эмульсий. С 1864 года известно [1, с. 151], что вещества, поглощающие и связывающие свободный иод, сенсibilизируют  $\text{AgI}$ . Позднее найдено, что чувствительность сухих слоев удавалось повысить обработкой в отваре горчичного семени. В 1878 г. отмечалось повышение чувствительности эмульсий добавленной желатиной, а эта процедура была, по-видимому, именно химической сенсibilизацией, так как сегодня известно, что желатина сама содержит химические сенсibilизаторы и, в первую очередь, соединения с лабильной серой.

Известны следующие основные типы химической сенсibilизации — *восстановительная, сернистая, золотая* и смешанные типы, например, наиболее распространенная *сернисто-золотая*. Реже применяют ионы других благородных металлов —  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ir}$ .



## § 9. Восстановительная сенсibilизация

Пойтевин в 1863 г. [2, с. 345] заметил, что химически чистый иодид серебра, «изолированный от всех веществ, способных удерживать йод при экспонировании, вообще не чувствителен, но становится чувствительным в присутствии металлического серебра». Это признание серебра как возможного сенсibilизатора предварило использование желатиновых эмульсий. Эдер [2, с. 345] в 1881 г., т. е. несколько лет спустя после того, как эмульсии на основе желатины начали использоваться в фотографии, предположил, что «в процессе созревания системы [AgBr/желатина] бромид серебра восстанавливается в малой степени и полученное таким образом серебро в следовых количествах участвует в увеличении чувствительности. Таким образом, бромид серебра в созревшей эмульсии должен содержать минимальное количество избытка серебра».

Восстановительная сенсibilизация весьма важна в современных фотоаграфических эмульсиях. Серебро образуется или при взаимодействии ионов  $Ag^+$  с восстанавливающими агентами, изначально присутствующими в желатине, или с такими восстановителями, как хлорид олова  $SnCl_2$ , гидразин  $N_2H_4$ , этаноламины или диметиламиноборан, которые вводятся при изготовлении эмульсии [1, с. 153]. Известна химическая сенсibilизация при понижении  $pAg$  эмульсии, т. е. в избытке ионов  $Ag^+$  (по Вуду), так называемое серебряное созревание в присутствии инертной желатины. Показано, что наблюдается некоторое увеличение чувствительности при пропускании водорода через жидкие эмульсии в процессе их изготовления [2, с. 345]. Водородной сенсibilизации подвергают и готовые фотографические слои. Этот метод обработки обозначают как *гиперсенсibilизация* водородом.

Фотографически важным продуктом реакции восстановительных сенсibilизаторов с  $AgHal$  является серебряная частица  $Ag_n^0$ , и химия этого продукта мало чем отличается от химии  $Ag_n^0$  в центрах скрытого изображения — тот и другой разрушаются при умеренном окислении. Однако в отличие от ЦСИ продукты восстановительной сенсibilизации не являются проявляемыми при химико-фотографической обработке, что связано с различием в их размерах (в величине  $n$ ) и, возможно, в топографии на поверхности микрокристаллов  $AgHal$ . Однако обработка центров восстановительной сенсibilизации в растворах солей золота сообщает им проявляемость. Вероятно, золочение центров, т. е. их превращение в частицы  $Au_n^0$  по реакции  $Ag_n^0 + nAu^+ \rightarrow Au_n^0 + nAg^+$ , сообщает им большую каталитическую активность.

Каковы функции центров восстановительной сенсibilизации в разделении фотогенерированных  $e^-$  и  $p^+$ ? Считают, что в зависимости от их размера ( $n$ ) и расположения в микрокристаллах  $AgHal$  они могут быть как акцепторами дырок, так и акцепторами фотоэлектронов [1, с. 154]. Имеются основания полагать, что большие по размерам центры могут

быть ловушками электронов, т. е. их можно рассматривать как зародыши скрытого изображения, растущие путем добавления атомов  $Ag (e + Ag^+)$  при экспонировании (рис. 52, а). Меньшие по размерам центры захватывают дырки из валентной зоны, окисляясь тем самым до  $Ag^+$  (рис. 52, б). В литературе рассматривается аналогичный процесс акцептирования дырок  $Ag_2$ -центрами, приводящий к появлению дополнительного электрона в зоне проводимости:



Согласно схеме процесса, после захвата дырки частица  $Ag_2^+$  термически ионизируется с образованием межузельного иона  $Ag_i^+$  и атома серебра. Последний также термически ионизируется с превращением в  $Ag_i^+$  и в зонный электрон. Таким образом, один поглощенный квант создает в зоне проводимости два электрона — один фотогенерированный, а второй термолизованный, что приводит к росту светочувствительности.

Различия в поведении центров восстановительной сенсibilизации связывают с различием их зарядов, зависящим от размера частиц  $Ag_n^0$  и места их локализации в микрокристалле  $AgHal$ . Более крупные центры, вероятно, заряжены положительно ( $Ag_n^{\delta+}$ ), а мелкие являются нейтральными, либо даже заряжены отрицательно ( $Ag_n^{\delta-}$ ) (см. рис. 52) [1, с. 154]. Образование электроно- или дыркоакцепторных центров при химической сенсibilизации зависит как от типа эмульсии (размера, ограни-

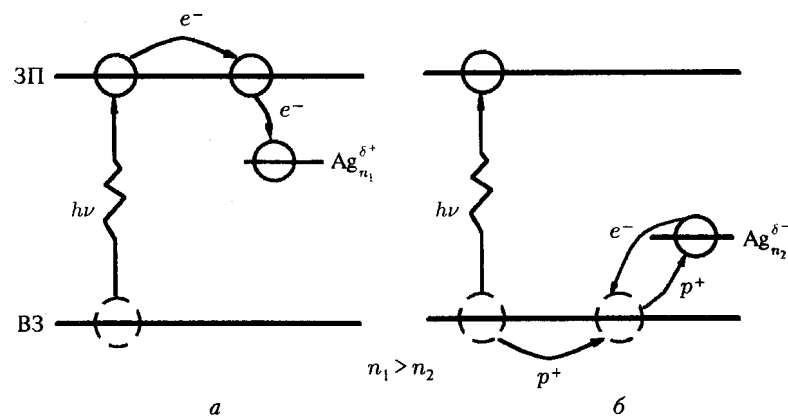


Рис. 52. Схема, иллюстрирующая электроноакцепторные (а) и дыркоакцепторные (б) свойства центров восстановительной сенсibilизации

ки МК), так и от способа химической сенсibilизации. Слабая химическая сенсibilизация с помощью восстановителей  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{H}_2$  создает акцепторы дырок, а слабое серебряное созревание — акцепторы электронов; сильная химическая сенсibilизация восстановителями создает оба вида акцепторов.

## § 10. Сернистая сенсibilизация. Ag<sub>2</sub>S-центры чувствительности и вуали

Факт сенсibilизации соединениями, содержащими лабильный атом

серы, например, тиосульфат-ионом или тиомочевинной ( $\text{NH}_2\overset{\text{S}}{\text{C}}\text{NH}_2$ ), был однозначно установлен С. Шеппардом в 1925 г. [27], хотя Ньютон наблюдал этот вид сенсibilизации еще в 1874 г., по-видимому, не осознавая этого явления [2, с. 354]. Шеппардом была предпринята попытка выделить из активной желатины те вещества, которые способствуют повышению чувствительности. Эти исследования привели к выводу, что сенсibilизатором является аллилизотиоцианат (аллиловое горчичное масло).

При сернистой сенсibilизации (S-сенсibilизации) наблюдается рост светочувствительности и коэффициента контрастности. Особенно значителен рост светочувствительности при низких освещенностях. Характерно, что при продолжении S-сенсibilизации наблюдается уменьшение чувствительности, особенно при высоких интенсивностях (короткая экспозиция, неважозаместимость при высокой освещенности НВЗ-ВО). Как это будет показано далее, увеличение НВЗ-ВО обусловлено конкуренцией многих примесных центров за захват фотоэлектронов и в результате этого рассеиванием серебра скрытого изображения по нескольким центрам.

Значительное место в исследованиях по химии сернистой сенсibilизации заняло установление природы центров, создаваемых при сенсibilизации. Стадии процесса сенсibilизации включают: а) адсорбцию сенсibilизатора на AgHal, б) взаимодействие адсорбированного сенсibilизатора с ионами серебра с образованием молекул  $\text{Ag}_2\text{S}$  и в) реорганизацию молекул  $\text{Ag}_2\text{S}$  на поверхности микрокристалла AgHal с образованием центра светочувствительности в виде кластера  $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ . В зависимости от размера  $\text{Ag}_2\text{S}$ -кластера ( $n$ ) и его стехиометрии он может быть либо акцептором фотоэлектронов, либо дырок. При увеличении размера  $\text{Ag}_2\text{S}$ -кластера центры светочувствительности могут перерасти в центры вуали.

Вследствие многостадийности процесса сернистой сенсibilизации не было найдено простой зависимости между количеством образующихся молекул  $\text{Ag}_2\text{S}$  и светочувствительностью [1, с. 154]. Как правило, оптимальная химическая сенсibilизация не выражается образованием какого-либо единого количества  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Последнее зависит от огранки

микрокристаллов, рAg, pH эмульсии, температуры и концентрации серосодержащего соединения. На рис. 53 представлены результаты исследования Штурмером и Блэкбурном сернистой сенсibilизации AgHal с использованием радиоактивной серы  $^{35}\text{S}$  [3, с. 420]. Первоначально чувствительность увеличивается с ростом количества молекул  $\text{Ag}_2\text{S}$ , затем достигает постоянного значения и потом падает. Оптимум сенсibilизации соответствует  $2 \cdot 10^4$  молекул  $\text{Ag}_2\text{S}$  на квадратный микрометр поверхности AgBr-микрокристалла. Как правило, оптимальное количество  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в высокочувствительных эмульсиях составляет несколько мг на моль AgHal ( $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  моль/моль AgHal). На рис. 53, б приведена типичная кривая изменения чувствительности ( $S$ ) в процессе S-сенсibilизации при постоянной концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Сначала наблюдается рост чувствительности до максимального значения, а затем уменьшение с удлинением времени созревания (перезревание эмульсии). Падение чувствительности обусловлено созданием избыточного количества центров чувствительности, конкурирующих друг с другом за захват фотоэлектронов. Согласно последним данным [28], при перезревании фотографических эмульсий все большее значение приобретают процессы рекомбинации свободных дырок с захваченными электронами. По мере перезревания одновременно наблюдается рост вуали ( $D_0$ ).

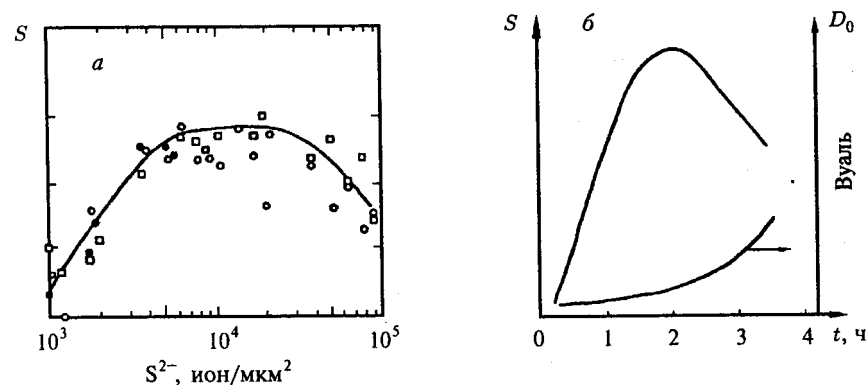
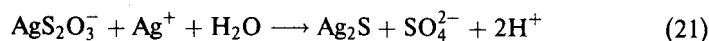


Рис. 53. Зависимость светочувствительности ( $S$ ) AgBr-эмульсии от количества  $\text{Ag}_2\text{S}$  (а), а также чувствительности и вуали ( $D_0$ ) от времени S-сенсibilизации (б)

Разложение тиосульфат-иона проходит через стадию образования комплексного иона  $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$  на поверхности микрокристалла AgHal. Адсорбция  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов на кристаллах AgHal идет очень быстро. Сперва они адсорбируются на дефектных местах кристаллов, а при больших концентрациях тиосульфата натрия в растворе идет его адсорбция на плоскостях кристаллов. Образование  $\text{Ag}_2\text{S}$  из серебряного комплекса может проис-

ходить по реакции:



Следующая стадия химической сенсibilизации состоит в объединении  $\text{Ag}_2\text{S}$ -молекул в  $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ -кластеры, которые и являются собственно центрами светочувствительности.

Впервые Шеппард выдвинул предположение, что сульфид серебра образуется на поверхности  $\text{AgHal}$  в виде полимолекулярного ядра [2, с. 356]. Это было подтверждено рядом экспериментов. Свидетельством в пользу агрегации частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  служат данные Кэша [2, с. 357], который установил, что реакция некоторых сернистых сенсibilизаторов с  $\text{AgBr}$  имеет 1-й порядок по сенсibilизатору, в то время как скорость роста светочувствительности имела порядок  $1/2$  или меньше в зависимости от сенсibilизатора. Более того, чувствительность продолжала расти сравнительно долго после прекращения образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Согласно В. А. Бекунову продолжительность созревания ( $\tau$ ) до достижения максимального значения светочувствительности связана с количеством сернистого сенсibilизатора ( $[S]$ ) простым соотношением:  $[S] \cdot \tau = \text{const}$  (при  $t^\circ = \text{const}$ ).

Рассматриваются два механизма агрегации  $\text{Ag}_2\text{S}$ : 1) диффузия  $\text{Ag}_2\text{S}$ -молекул по поверхности микрокристалла  $\text{AgHal}$  и 2) катализ агрегации  $\text{Ag}_2\text{S}$ -частиц через раствор (т. е. растворение  $\text{Ag}_2\text{S}$ -частиц и их осаждение на каталитических центрах). Считается, что в оптимуме сенсibilизации число  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центров на  $1 \text{ мкм}^2$   $\text{AgHal}$  может составлять несколько тысяч [2, с. 358].

Кинетика образования  $\text{Ag}_2\text{S}$  зависит от огранки микрокристаллов  $\text{AgHal}$ . По данным Мойзера [29, 30] скорость отложения серы много больше для октаэдрических микрокристаллов  $\text{AgBr}$ , нежели для кубических, что иллюстрируется рис. 54. Характерно, что у эмульсий с кубическими кристаллами, несмотря на меньшее количество образовавшегося  $\text{Ag}_2\text{S}$ , наблюдается рост светочувствительности, а на эмульсиях с октаэдрами в описанных экспериментальных условиях химического созревания увеличения светочувствительности не происходило (рис. 55). Это связано с тем, что при быстром отложении  $\text{Ag}_2\text{S}$  формировалось большее количество примесных центров светочувствительности, конкурирующих за захват фотоэлектронов и, как следствие, вызывающих десенсibilизацию (ДС).

Большая скорость образования  $\text{Ag}_2\text{S}$  на поверхности (111) обусловлена, по-видимому, большей дефектностью октаэдрических граней. На этих гранях имеется значительное количество ступеней и уступов на ступенях (kink sites and jogs), т. е. дефектных мест с большими теплотами адсорбции реагирующих молекул, чем на других участках поверхности. Так как на поверхности (111) плотность таких дефектов велика, то и вероятность образования молекул  $\text{Ag}_2\text{S}$  существенно больше, чем на гранях (100).

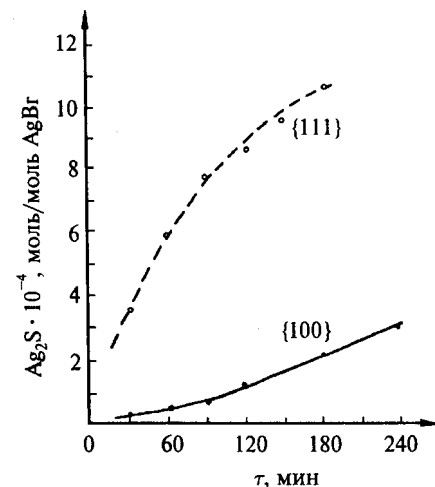


Рис. 54. Кинетика образования  $\text{Ag}_2\text{S}$  на кубических {100} и октаэдрических {111} микрокристаллах  $\text{AgBr}$  [30]

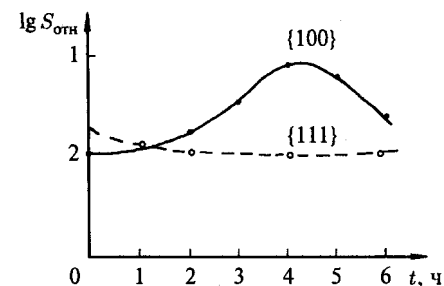


Рис. 55. Изменение светочувствительности ( $S$ ) в процессе  $S$ -сенсibilизации монодисперсных  $\text{AgBr}$ -эмульсий с кубическими {100} и октаэдрическими {111} микрокристаллами [30]

Скорость химического созревания зависит от концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  в эмульсии ( $p\text{Ag}$  или  $p\text{Br}$ ) и от  $p\text{H}$ . Классический пример зависимости кинетики созревания от  $p\text{Br}$  и  $p\text{H}$  приведен в работе Кэрролла и Гоббарда [31]. На рис. 56, а показаны кривые изменения светочувствительности от времени созревания при различных значениях  $p\text{Br}$ . С ростом  $p\text{Br}$  (т. е. концентрации  $\text{Ag}^+$ ) скорость созревания увеличивается. С увеличением же кислотности скорость реакции химической сенсibilизации падает (рис. 56, б). Это обусловлено десорбцией ионов серебра с поверхности микрокристаллов  $\text{AgHal}$  протонами и замедлением процесса образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

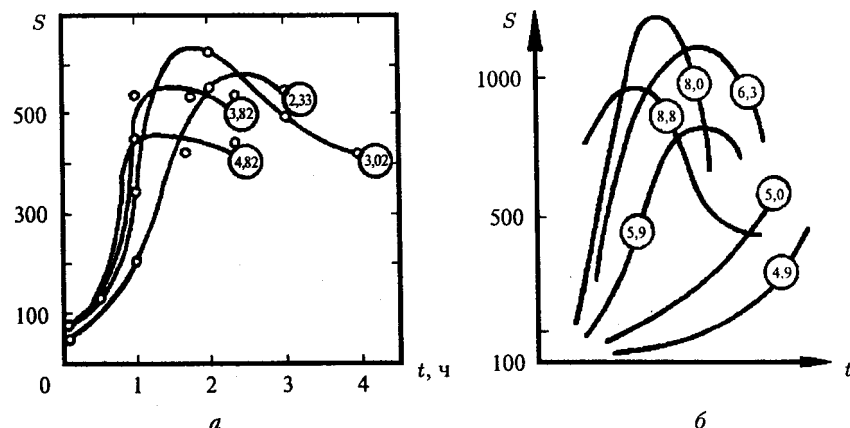


Рис. 56. Зависимость чувствительности  $S$  от продолжительности химического созревания  $t$  при разных  $rVg$  (а) и  $pH$  (б); цифры в кружках указывают значения  $rVg$  и  $pH$  (по Кэрролу и Гоббарду)

Каковы свойства, а соответственно и функции, образующихся  $Ag_2S$ -центров? Прежде всего сернистая сенсibilизация сопровождается уменьшением электронной фотопроводимости зерен  $AgHal$ . Кэллог [32] определила время жизни свободных электронов в зернах монодисперсной  $AgBr$ -эмульсии. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 3. Согласно приведенным данным, время жизни электронов по мере продолжения  $S$ -сенсibilизации уменьшается, т. е.  $Ag_2S$ -центры являются электронными ловушками.

Таблица 3. Времена жизни фотоэлектронов в  $AgBr$ -микрокристаллах размером  $0,5 \mu m$  в процессе сернистой сенсibilизации [32]

$S$ -сенсibilизация	$\tau$ при $t_{комн.}$ , мкс	$\tau$ при $t = 77$ К, мкс
Не проводилась	1,7	4800
Низкий уровень	1,3	2500
Средний уровень	0,9	330
Высокий уровень	—	80

Электроноакцепторные свойства  $Ag_2S$ -центров связывают с наличием положительного заряда в результате адсорбции  $Ag_2^+$  ( $Ag_2S/Ag^+$ ). Положительно заряженные примесные центры (ПЦ) создают внутреннее электрическое поле в эмульсионном микрокристалле, увлекающее фотоэлектроны к наиболее «активному» ПЦ. Этим можно объяснить высокую чувствительность эмульсионных микрокристаллов с  $S$ -сенсibilизацией.

С другой стороны, положительный заряд  $Ag_2S$ -центров должен отталкивать от ПЦ положительные дырки и тем самым уменьшать вероятность электрон-дырочной рекомбинации. Наконец, нужно учитывать, что ПЦ ослабляет силовое поле решетки. Это приводит к увеличению потенциала ионизации атомов фотолитического серебра, образующихся при засветке микрокристаллов  $AgHal$ . Потенциал ионизации  $Ag^0$  внутри кристаллической решетки  $AgHal$ , благодаря поляризующему действию последней, значительно меньше, чем для атомов в вакууме. Он составляет всего несколько сотых долей электрон-Вольта. На поверхности микрокристалла, и в особенности у ПЦ, потенциал ионизации увеличивается благодаря ослаблению поляризирующего поля решетки. Это стабилизирует серебряные атомы. Поэтому у ПЦ-центров чувствительности образование  $Ag^0$  становится более вероятным и тем самым создаются благоприятные условия для образования центров скрытого изображения [9, с. 245]. Глубину электроноакцепторных  $Ag_2S$ -центров оценивают  $\Delta E \cong 0,6-0,7$  эВ под дном зоны проводимости [33]. По современным представлениям имеются уровни 2-х типов: неглубокие с  $\Delta E \cong 0,18-0,2$  эВ и глубокие с  $\Delta E \cong 0,6-0,8$  эВ. Большое количество неглубоких уровней очень важно на первичной стадии захвата фотоэлектронов. Затем следует перелокализация фотоэлектронов с неглубоких уровней на сравнительно небольшое число глубоких уровней, которые определяют топографию ЦСИ.

В процессе перезревания эмульсии возрастает размер  $Ag_2S$ -центров, что трансформирует их в центры вуали. Для центров вуали характерно большее сродство к электрону по сравнению с центрами чувствительности. Возможно, это обусловлено большим положительным зарядом  $Ag_2S$ -центров —  $[(Ag_2S)_n Ag^+]$ .

Наряду с электроноакцепторными функциями  $Ag_2S$ -центры могут выполнять функции акцепторов дырок (галогена) [9, с. 246]. Возможно, что акцепторами дырок служат мелкие  $Ag_2S$ -центры, образующиеся в начале  $S$ -сенсibilизации, и не имеющие положительного заряда. Считается, что главная роль центров чувствительности при сернистой сенсibilизации состоит в акцептировании ими фотоэлектронов, а акцептирование дырок для высокочувствительных слоев играет второстепенную роль.

Ряд авторов придерживается мнения [34], что во время сернистой сенсibilизации образуются как смешанные сернисто-серебряные  $(Ag_2S)_n Ag_m$ -кластеры, так и серебряные. Возможно, образование таких центров наблюдается при введении в эмульсию с  $S$ -сенсibilизацией восстановителя — сульфита натрия [1, с. 152], а также при воздействии газообразного водорода. Таким образом, очевидна многообразная роль продукта сернистой сенсibilизации, который может захватывать электроны и дырки, уменьшая рекомбинацию фотозарядов, стабилизировать атомы фотолитического серебра и ускорять восстановительную сенсibilизацию. Следует еще раз подчеркнуть, что примесные центры, образующиеся при сернистой и восстановительной сенсibilизации, различны.

Так, при действии окислителей сильнее уменьшается чувствительность эмульсионных слоев с восстановительной сенсibilизацией, чем с сернистой, за счет окисления серебра  $Ag_n^0$ . При сернистой сенсibilизации наблюдается некоторое расширение светочувствительности  $AgHal$  в длинноволновую область спектра (так называемая панхроматизация) вплоть до 630–650 нм, однако главное следствие S-сенсibilизации — рост светочувствительности в области поглощения  $AgHal$ .

Аналогична сернистой селенистая сенсibilизация соединениями с лабильным селеном, например, селеномочевинной. При Se-сенсibilизации образуются  $Ag_2Se$ -центры. Подобно селеномочевинам действует коллоидный селен.

## § 11. Золотая сенсibilизация

Особое место в технологии изготовления высокочувствительных фотоматериалов занимает увеличение светочувствительности в результате введения в эмульсию перед началом химического созревания или в середине него солей золота. Золотая сенсibilизация была открыта в 1936 г. Р. Козловским, однако это открытие в течение ряда лет оставалось секретом фирмы Agfa [2, с. 361]. Козловский установил, что определенные соли золота, например, тиоцианатные и тиосульфатные комплексы золота, являются сенсibilизаторами. Обычно золотую сенсibilизацию проводят добавлением к жидкой эмульсии растворов, содержащих  $Au^{3+}$  (например,  $HAuCl_4$ ) или  $Au^+$  (например,  $AuSCN$ ). Желатина восстанавливает  $Au^{3+}$  до  $Au^+$ , вероятно, в реакции с метионином [1, с. 157]. Применяется также обработка готовых фотослоев в растворе соли золота после экспонирования. Этот метод усиления ЦСИ после экспонирования, очень важный для понимания сути процесса золотой сенсibilизации, называется *латенсификацией* золотом.

Тиоцианат-ион ускоряет или облегчает золотую сенсibilизацию, вероятно, путем «оголения» Ag-центров и облегчения реакции с ионами  $Au^+$  [1, с. 157]. Обычно в эмульсию вводят золотохлористоводородную кислоту  $HAuCl_4$  вместе с роданистым аммонием или калием при избытке последних солей. При этом образуются комплексные соли  $NH_4Au(SCN)_2$  или соответственно  $KAu(SCN)_2$ .

Природа центров золотой сенсibilизации является предметом разногласий исследователей и, по-видимому, зависит от условий химической сенсibilизации. Продуктами Au-сенсibilизации в отсутствие сернистых сенсibilизаторов могут быть золотые частицы  $Au_n^0$  или адсорбированные ионы  $Au^+$ . Возможно образование  $Au^0$  при реакции с уже имеющимися в эмульсии  $Ag^0$ -центрами, возникающими, например, при экспонировании (их золочение). Можно предполагать, что в случае Au-сенсibilизации ЦСИ частично содержат золото. Такая реакция согласуется с рядом напряжения металлов. Средство к электрону  $Au^+$

56 ккал/моль,  $Ag^+$  — 26 ккал/моль [9, с. 250]. Известно, что каталитическая активность золота в реакции проявления, как более благородного металла, выше, чем серебра.

Соли золота, если они используются индивидуально, являются сравнительно слабыми сенсibilизаторами, но в сочетании с S-сенсibilизацией способны значительно увеличивать чувствительность по сравнению с одной S-сенсibilизацией (~ до 2-х раз).

## § 12. Сернисто-золотая сенсibilизация

Сернисто-золотая сенсibilизация является в настоящее время наиболее распространенным и эффективным типом сенсibilизации. Комбинированная S + Au-сенсibilизация обычно проводится при изготовлении эмульсии, однако она может иметь место при купании S-сенсibilизированной эмульсии в растворе тиоцианата золота перед экспонированием.

Для S + Au-сенсibilизации характерна аддитивность действия отдельных видов сенсibilизации. Пример их суммирования показан на рис. 57. Центры сернисто-золотой сенсibilизации выполняют некоторые или все электроноакцепторные функции центров сернистой сенсibilизации, а, следовательно, участвуют на стадии захвата фотоэлектронов. Образующиеся при этом центры скрытого изображения непременно включают в себя атомы золота [1, с. 158]. Таким образом, ионы золота участвуют, как минимум, двояко — уменьшают критический размер центра скрытого изображения, инициирующего проявление, и стабилизируют атомы  $Ag^0$  в процессе образования скрытого изображения. Скрытое

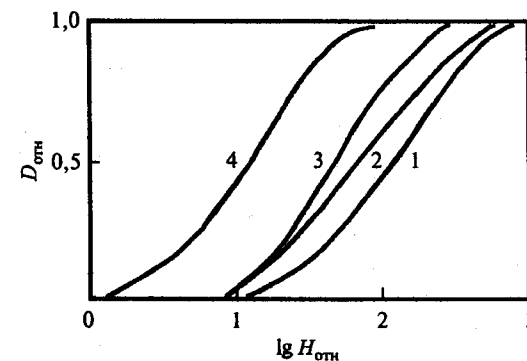


Рис. 57. Характеристические кривые мелкозернистой монодисперсной  $AgBr$ -эмульсии после различных видов химической сенсibilизации: 1 — без химической сенсibilизации, 2 — после золотой сенсibilизации, 3 — после сернистой сенсibilизации и 4 — после сернисто-золотой сенсibilизации [1, с. 158]

изображение, образующееся в S+Au-сенсibilизированных эмульсиях более устойчиво к отбеливанию (окислению) окисляющими агентами, чем СИ, образованное в эмульсиях без золота. В то время, как потенциалы окисления скрытого изображения, образованного в зернах с сернистой, восстановительной и иридиевой сенсibilизацией, в основном, совпадают с потенциалами окисления СИ, образованного в не-сенсibilизированных микрокристаллах AgHal, значения потенциалов для S + Au-сенсibilизированных микрокристаллов более положительны (труднее окисляемы). В литературе [1, с. 158], кроме того, рассматриваются дырочно-акцепторные свойства частиц Au<sup>0</sup>, аналогичные продуктам восстановительной сенсibilизации.

Одним из важных следствий введения ионов золота в эмульсию с S-сенсibilизацией является уменьшение вуали. Особенно ярко это проявляется на перезрелых эмульсиях. Кэш предположил [35], что ион золота замедляет рост Ag<sub>2</sub>S-центров до размеров центров вуали. Возможно, что происходит частичная конверсия сульфида серебра в сульфид золота, который из-за аморфной структуры не проявляет каталитических свойств, присущих кластеру (Ag<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>.

Благодаря S + Au-сенсibilизации светочувствительность современных черно-белых фотоматериалов доведена до величины, большей 1000 ед. ГОСТ.

### § 13. Другие виды сенсibilизации эмульсий

Сернистую или сернисто-золотую сенсibilизацию зачастую сочетают с восстановительной, в том числе водородом. Показана аддитивность сернистой и восстановительной сенсibilизации. Пример их суммирования приведен на рис. 58. Ag- и Ag<sub>2</sub>S-центры действуют независимо друг от друга. Серебряные центры — продукты восстановительной сенсibilизации, по-видимому, акцептируют фотодырки, а Ag<sub>2</sub>S-центры — фотоэлектроны. Именно по этой причине наблюдается аддитивность двух типов сенсibilизации. Наибольшее повышение чувствительности было достигнуто при использовании восстановительной сенсibilизации после S + Au-сенсibilизации (тройная сенсibilизация). Это свидетельствует о том, что S+Au-сенсibilизация не обеспечивает полного захвата дырок. Открытие золотой сенсibilизации пробудило интерес к другим благородным металлам. Обстоятельством, усложняющим химическую сенсibilизацию ионами благородных металлов, оказалось образование комплексов с желатиной, например, для солей платины и палладия — K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. Сенсibilизация солями Pt<sup>2+</sup> и Pd<sup>2+</sup> наблюдается в отсутствие желатины (золи AgBr, в присутствии поливинилового спирта вместо желатины). В качестве химических сенсibilизаторов нашли применение соли иридия. Используются гексахлоририидаты щелочных

металлов. В зависимости от валентного состояния иридия соли могут быть акцепторами электронов (K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, Ir<sup>4+</sup>), либо дырок (K<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>, Ir<sup>3+</sup>). При некоторых условиях достигается десятикратное увеличение светочувствительности эмульсии солями иридия [9, с. 252]. В настоящее время ионы Ir<sup>4+</sup> представляют интерес как сенсibilизаторы образования глубинного скрытого изображения. Ионы иридия включаются в микрокристаллы AgHal во время кристаллизации. Другие многозарядные ионы Rh<sup>3+</sup>, Os<sup>4+</sup>, Ru<sup>4+</sup> и Pt<sup>4+</sup>, вводимые в готовые эмульсии, как правило, вызывают десенсibilизацию. Известно, что Rh<sup>3+</sup> создает глубокие ловушки для электронов, благодаря чему электрон, захваченный Rh<sup>3+</sup>, не участвует в образовании серебряного скрытого изображения. Так же действуют ионы Hg<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> [1, с. 159].

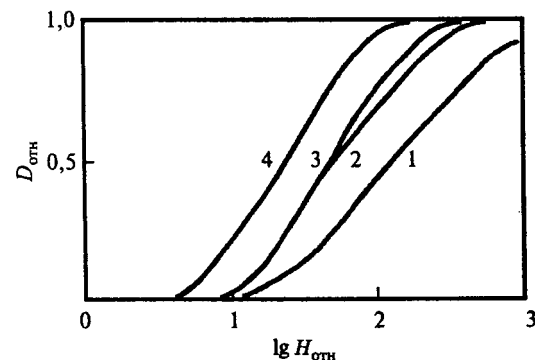


Рис. 58. Характеристические кривые монодисперсной AgBr-эмульсии после различных видов химической сенсibilизации: 1 — без химической сенсibilизации, 2 — после химической сенсibilизации, 3 — после восстановительной сенсibilизации и 4 — после сернисто-восстановительной сенсibilизации [1, с. 158]

Среди других видов сенсibilизации эмульсии следует отметить введение в готовую эмульсию иодистого калия и полиэтиленгликолей. Введение KI вызывает увеличение чувствительности бромидосеребряной эмульсии только при малой концентрации иодида [9, с. 252]. При дальнейшем увеличении концентрации KI чувствительность резко падает. Отчетливый эффект сенсibilизации наблюдается при введении иодида в хлоросеребряную эмульсию. Адсорбция ионов I<sup>-</sup> на поверхности микрокристаллов приводит к образованию островков иодистого серебра, которые являются акцепторами электронов — своеобразными центрами светочувствительности [9, с. 252]. Кроме того, йодид-ионы могут быть акцепторами дырок AgBr и AgCl.

## Глава 3

# Скрытое фотографическое изображение

## § 1. Образование скрытого фотографического изображения

Данный раздел книги посвящен теории образования скрытого фотографического изображения (СИ). В нем рассмотрены процессы образования атомов серебра при фотовозбуждении галогенида серебра ( $\text{AgHal}$ ), явление эффективного концентрирования этих атомов в центры скрытого изображения (ЦСИ) и на основании этого дано объяснение уникальности галогенидов серебра как светочувствительной среды.

Уже отмечалось, что при фотовозбуждении  $\text{AgHal}$  образуются фотоэлектроны и фотодырки. Эффективность генерации свободных носителей зарядов в  $\text{AgHal}$  близка к единице [1, с. 115]. Отличие галогенидов серебра от других фотопроводников также с высокой эффективностью генерации фотозарядов заключается в том, что результатом фотовозбуждения является не только рождение фотоэлектронов и дырок, но и образование продукта фотохимической реакции — атомов и молекул серебра  $\text{Ag}_n^0$ . Характерно при этом, что в обычной практической фотографии на светочувствительный материал воздействует столь малое количество света (от 4-х до 20-ти квантов на 1 микрокристалл  $\text{AgHal}$ ), что образующееся в нем серебро нельзя обнаружить никакими имеющимися аналитическими методами. Поэтому образующееся при экспонировании изображение называется *скрытым изображением*, а серебро — серебром скрытого изображения. Это невидимый предшественник полезного, т. е. видимого изображения, возникающего лишь после проявления. Серебро скрытого изображения служит каталитическим центром, инициирующим восстановление галогенида серебра в микрокристалле до серебра под действием восстановителей, содержащихся в проявляющем растворе. Благодаря громадному коэффициенту усиления (порядка  $10^9$ ) при проявлении центры скрытого изображения молекулярных размеров превращаются в видимые частицы серебра изображения.

Квантовый выход образования атомов серебра при фотовозбуждении  $\text{AgHal}$  может достигать единицы, т. е. на каждый поглощенный решеткой

$\text{AgHal}$  фотон образуется один атом серебра. Однако высокий квантовый выход образования  $\text{Ag}^0$  еще не означает высокую фотографическую чувствительность микрокристаллов  $\text{AgHal}$ . Для достижения высокой светочувствительности фотоматериала должны выполняться, по крайней мере, два условия: 1) образующиеся атомы  $\text{Ag}^0$  должны эффективно собираться в *небольшое* число центров скрытого изображения и 2) должна отсутствовать рекомбинация атомов серебра с фотодырками, приводящая к окислению образовавшихся серебряных частиц. Рассмотрим некоторые теории, объясняющие высокую эффективность образования скрытого фотографического изображения в  $\text{AgHal}$ . Сравнительное рассмотрение нескольких теорий должно способствовать решению основного вопроса познания по Конфуцию — об истинном и ложном знании: что мы истинно знаем, что думаем, что знаем и чего не знаем.

## § 2. Механизм Герни—Мотта

В конце XIX — начале XX вв. были предложены различные механизмы образования СИ. Некоторые из них были умозрительными и от них впоследствии отказались. Новая эра исследований началась в 1925 г. после обнаружения Шеппардом [27] способности сульфида серебра увеличивать чувствительность фотографической эмульсии. Тогда Шеппард, Тривели и Ловленд [36] высказали предположение о том, что центры из сульфида серебра могут «концентрировать атомы серебра, восстановленные светом, поглощенным бромидом серебра... Это необходимое и достаточное условие для облегчения проявляемости зерен бромида серебра при данной экспозиции». Поэтому в течение ряда лет основной целью теоретиков было выяснение механизма, объясняющего, каким образом осуществляется это концентрирование.

В 1938 г. Герни и Мотт [37] (Мотт впоследствии Нобелевский лауреат по физике твердого тела) предложили двухстадийный механизм, основанный на последовательном захвате фотоэлектронов и межузельных ионов серебра. Они писали: «Все, что нам необходимо, так это место на поверхности зерна, куда может «прилипнуть» электрон. Если уровни проводимости сульфида серебра ниже, чем бромида, то сульфидный центр будет вызывать следующий эффект: электрон с уровня проводимости кристаллической решетки при встрече с сульфидным центром упадет на него с потенциального возвышения и прилипнет к нему. Таким образом, центр станет отрицательно заряженным: к нему будут притягиваться ионы серебра и будет расти серебряный центр путем чередующегося захвата электронов и восстановления межузельных ионов серебра на центре захвата». Естественно, что ловушкой фотоэлектрона не обязательно может быть  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центр, но и любой другой дефект решетки  $\text{AgHal}$ .

Несмотря на последующие многочисленные попытки ревизии теории Герни—Мотта эта гипотеза, основанная на общих представлениях физики

твердого тела, до сих пор остается незабытой основой фотографической науки. Суть механизма Герни—Мотта таким образом состоит в том, что фотолиз сводится к электронной и ионной стадиям: первичный акт есть освобождение фотоэлектрона, а атом  $Ag^0$  образуется при захвате электрона ловушкой и последующем электростатическом притяжении к локализованному электрону межузельного иона серебра. Этот процесс многократно повторяется до образования серебряного агрегата  $Ag_n^0$ . Схематически процесс образования СИ показан на рис. 59.

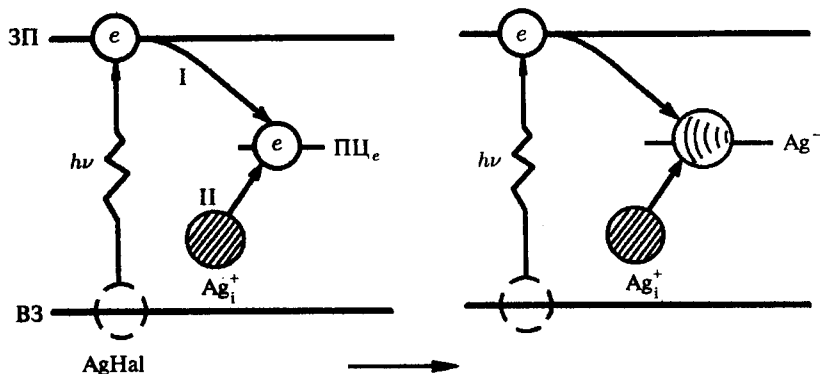


Рис. 59. Схема образования скрытого изображения по Герни—Мотту

Вместе с  $Ag^0$  из  $AgHal$  при действии света должна уходить дырка в виде  $Hal$ . По Герни—Мотту [37] такой процесс может начинаться с миграции фотодырки к поверхности микрокристалла. Однако, в представлениях Герни—Мотта судьба дырки интереса почти не вызвала и дырочные процессы не рассматривались. Более подробно и в количественной форме механизм Герни—Мотта был развит Гамильтоном [3; 1, с. 118]. Модель Гамильтона рассматривала уже и судьбу дырок. Эта модель включала четыре существенно важных события: поглощение фотона, рекомбинацию, зародышеобразование и рост серебряных частиц (рис. 60). Освобождающиеся при действии света фотоэлектроны ( $e$ ) и дырки ( $p$ ) могут быть захвачены соответствующими ловушками ( $e_3$  и  $p_3$ ). Возможны процессы рекомбинации свободных дырок с захваченными электронами ( $p + e_3$ ) и, наоборот, свободных электронов с захваченными дырками ( $e + p_3$ ). Вероятность рекомбинации свободного носителя заряда с локализованным противоположным зарядом существенно больше вероятности рекомбинации двух свободных носителей [1, с. 118]. При реакции  $e_3$  с межузельным ионом  $Ag_i^+$  образуется  $Ag^0$ , *предцентр* скрытого изображения, а захваченная дырка выделяется в виде атома галогена, а далее, возможно, молекулы  $Hal_2$ . Процессы, указанные на рис. 60 стрелками в прямом и обратном направлении, обратимы. Последующий захват атомом  $Ag^0$  электрона

с образованием отрицательно заряженного иона  $Ag^-$ , а затем  $Ag_i^+$  рождает молекулу  $Ag_2^0$ . Этим завершается стадия зародышеобразования. В результате зародышеобразования формируется *субцентр* скрытого изображения  $Ag_2^0$ , который в отличие от  $Ag^0$  (предцентра СИ) является уже стабильным, однако еще не проявляемым центром СИ [1, с. 114]. При чередовании захвата электрона и  $Ag_i^+$  на последующей стадии *роста* зародышей образуются серебряные кластеры  $Ag_3^0$ ,  $Ag_4^0$ ,  $Ag_5^0$  и т. д. Гамильтон и Байер показали, что можно, исходя из приведенной схемы, объяснить все наблюдаемые закономерности, считая, что все процессы носят вероятностный характер и для различных микрокристаллов они осуществляются с разным удельным весом (в зависимости от свойств данного микрокристалла) по закону случая [3, с. 409].

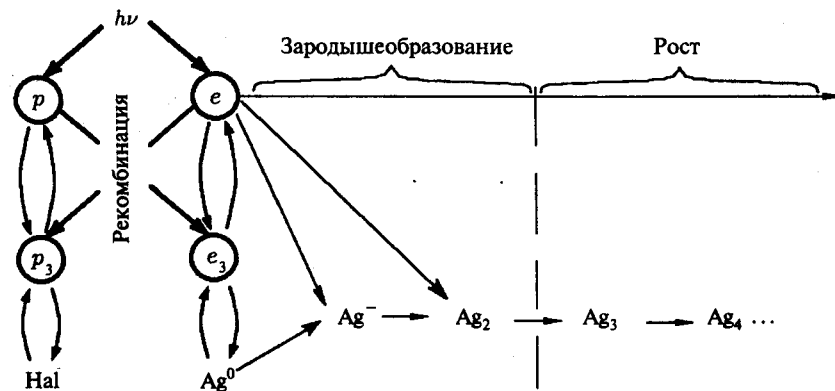


Рис. 60. Модель Гамильтона для значимых событий в образовании скрытого изображения [2, с. 371]

Последние три события в модели Гамильтона — рекомбинация, зародышеобразование и рост зародыша (рис. 60) включают захват носителя заряда центром, имеющим противоположный заряд. С кулоновским зарядовым взаимодействием связан и захват свободных носителей заряда на ловушках. На микрокристаллах  $AgHal$ , не подвергнутых химической сенсibilизации, т. е. без примесных центров, роль ловушек играют дефекты решетки, особенно поверхностные. Известно, что изломы ступеней на поверхности, имеющие заряд, равный половине электронного, должны быть ловушками для носителей противоположного знака (рис. 8). Так, заряд излома ступени с  $Ag^+$  при идеализированной ситуации составляет  $+e/2$ . После захвата электрона он приобретает заряд  $-e/2$  и способен притягивать подвижные  $Ag_i^+$  или фотодырки. После взаимодействия с  $Ag_i^+$  центр приобретает вновь заряд  $+e/2$ , т. е. способен вновь притягивать фотоэлектроны и, кроме того, отталкивать от себя положительные дырки. Эта же аргументация позволяет объяснить поведение центров захвата



дырок. Представление о ловушке с дробным зарядом, т. е. меньшим электронного, приводит к перемене знака заряда (альтернированию заряда) после каждого элементарного акта в процессе образования СИ, что создает чисто электростатическую силу, направляющую как электронные, так и ионные акты процесса образования СИ и сводящую к минимуму вероятность рекомбинации. Циклирование заряда в процессе формирования ЦСИ показано на рис. 61 [3, с. 407].

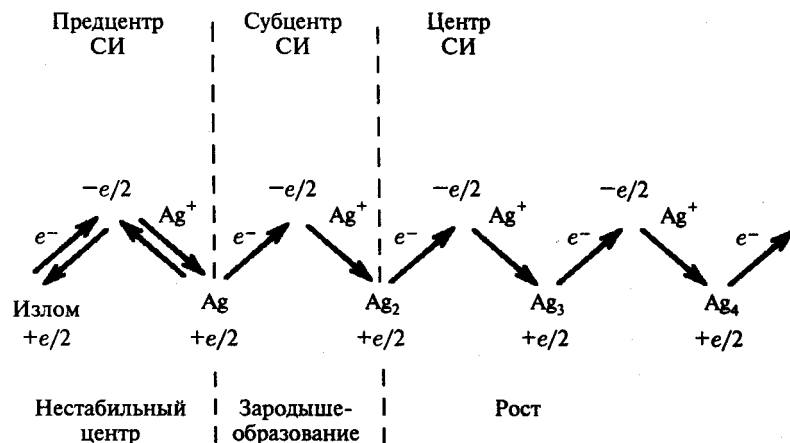


Рис. 61. Схема альтернирования заряда при росте скрытого изображения на положительно заряженном изломе ступени на поверхности микрокристалла AgHal

Считается, что глубина электронных ловушек на изломах ступеней и на самих ступенях микрокристаллов AgBr невелика [2, с. 373]. Образующиеся атомы серебра — предцентры СИ — термически неустойчивы, т. е. диссоциируют на электроны и  $Ag_i^+$ . Время жизни атомов серебра в зависимости от огранки микрокристаллов, химической сенсibilизации и внешних условий (наличие десенсибилизаторов,  $O_2$  и  $H_2O$ ) может составлять величину от  $10^{-6}$  до  $10^3$  с [2, с. 341]. Однако по мере роста серебряного кластера его сродство к электрону возрастает, а образующиеся серебряные частицы, начиная с  $Ag_2^0$  — субцентра СИ, становятся стабильными.

Сернистая сенсibilизация и сенсibilизация солями золота, как отмечалось ранее, создает на поверхности эмульсионных микрокристаллов более глубокие центры захвата электронов. Поэтому вероятность выживания предцентра СИ и перехода в субцентр возрастает, что приводит к росту светочувствительности, особенно при низких уровнях освещенности. Значительную роль в углублении ловушек для фотоэлектронов и в стабилизации предцентров СИ на продуктах S-сенсibilизации может играть положительный заряд на  $Ag_2S$ -центрах, создаваемый адсорбированными (из решетки —  $Ag_i^+$  или из раствора —  $Ag_p^+$ ) ионами серебра

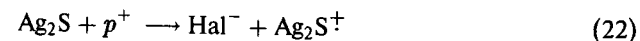
( $Ag_2S/Ag^+$ ). Заряженные  $Ag_2S$ -центры создают внутри эмульсионного микрокристалла электрическое поле, вытягивающее электроны к центру чувствительности.

### § 3. Механизм Митчелла

В теории Герни—Мотта недостаточное внимание уделяется судьбе дырки. Герни и Мотт считали, что дырки не оказывают существенного влияния на процесс образования СИ. Предполагалось, что подвижность дырок очень мала, значительно меньше подвижности электрона и также меньше подвижности межузельного иона  $Ag_i^+$ . Поэтому к захваченному примесным центром электрону должен быстрее подойти ион серебра, чем дырка. Оказалось, что хотя подвижность дырок действительно мала (приблизительно на два порядка меньше подвижности электронов), но она все же больше подвижности межузельных ионов серебра. Так, подвижность межузельных ионов серебра в кристаллах AgBr составляет  $\mu_{Ag_i^+} \cong 3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/В·с, а подвижность дырок в эмульсионных микрокристаллах  $\mu_p = 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В·с [9, с. 196]. Впрочем, наиболее подвижные ионы серебра в эмульсионных кристаллах перемещаются по поверхности МК, однако их подвижность непосредственно не была измерена [9, с. 196].

Механизм Митчелла отличается от механизма Герни—Мотта двумя принципиальными положениями: 1) согласно Митчеллу захват дырки в AgHal предшествует захвату фотоэлектрона и 2) последовательность электронной и ионной стадий при образовании СИ обратная, т. е. первоначально на центре адсорбируется ион серебра, а затем фотоэлектрон [38]. По Митчеллу в микрокристаллах AgHal нет глубоких электронных ловушек, а имеется лишь значительное число (как правило, на поверхности или на дислокациях) мелких ловушек. Его расчеты, основанные на полуклассической модели, показали, что глубина ловушек на изломах (kink sites) и на ступенях (jogs) AgBr меньше 0,05 эВ при комнатной температуре. Поэтому захват электронов на таких неглубоких ловушках маловероятен и во всяком случае они не могут служить центрами концентрации атомов серебра в одном или небольшом числе мест микрокристалла AgHal. По его мнению, центры захвата электронов возникают лишь после захвата дырок.

Согласно Митчеллу [38], после фотовозбуждения AgHal электроны проводимости и дырки первоначально диффундируют хаотично в трех направлениях по микрокристаллу. Затем дырки захватываются, прежде всего продуктами химической сенсibilизации, которые таким образом претерпевают фотоокисление (рис. 62, б). Образующийся неравновесный избыточный положительный заряд на центре компенсируется в результате диффузии в объем микрокристалла межузельного иона серебра. Например, для  $Ag_2S$ -центра:



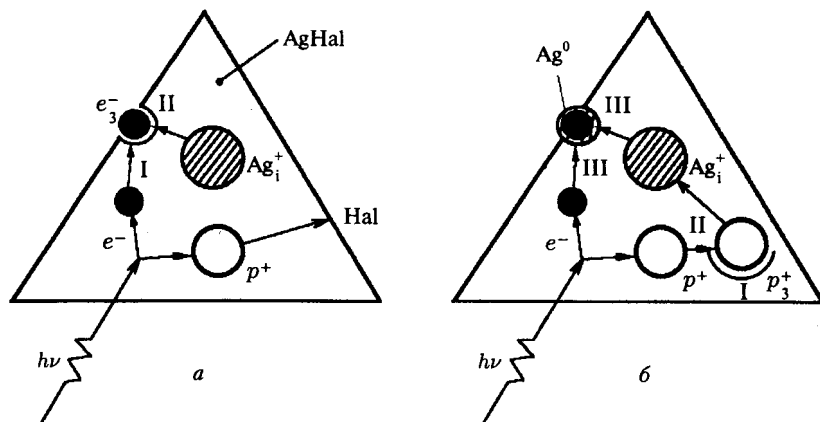


Рис. 62. Схематическое изображение процесса образования скрытого изображения по механизму Генри—Мотта (а) и по механизму Митчелла (б)



В результате захвата дырок в микрокристалле увеличивается концентрация межузельных ионов серебра. Захват электрона происходит благодаря согласованной диффузии к мелкой ловушке как электрона проводимости, так и  $Ag_i^+$ . Таким образом, электроны как бы компенсируют кулоновское отталкивание двух положительных зарядов — ловушки и  $Ag_i^+$ . Рост образовавшегося при рекомбинации фотоэлектрона и  $Ag_i^+$  атома серебра должен зависеть от повторения процесса. При некотором критическом размере серебряной частицы она уже может адсорбировать ион серебра и приобретать положительный заряд:  $Ag_n^0 + Ag_i^+ \rightleftharpoons Ag_{n+1}^+$ . Согласно Митчеллу адсорбция  $Ag^+$  на  $Ag_n^0$  возможна с  $n \geq 3$ , но не на субцентрах  $Ag_2^0$ . Положительно заряженные центры типа  $Ag_4^+$  вызывают дальнедействующее кулоновское притяжение электрона проводимости, который смещается в электрическом поле в их направлении. Таким образом, такой центр становится центром концентрирования СИ. После захвата электрона положительный заряд вновь восстанавливается за счет адсорбции другого иона  $Ag_i^+$  и выделение атомов серебра на центре происходит с квантовым выходом, близким к единице. Таким образом, если в механизме Герни—Мотта захват электрона на ловушке предшествует взаимодействию с  $Ag_i^+$ , то в механизме Митчелла адсорбция  $Ag_i^+$  либо сопровождает захват электрона на стадии образования атома серебра, либо предшествует ему на последующих стадиях роста  $Ag_n^0$ . В настоящее время механизм Митчелла не является общепринятым в отличие от механизма Герни—Мотта, однако обостренный интерес к судьбе дырок, характерный для подхода Митчелла, несомненно сыграл положительную

роль в развитии представлений о процессах образования СИ. Впоследствии для объяснения меньшей, чем для фотоэлектрона, подвижности дырки в AgHal и, в связи с этим, уменьшения вероятности рекомбинации электронов и дырок, Малиновский [39] рассмотрел образование нейтрального комплекса между дыркой и катионной вакансией в решетке AgHal ( $[p^+ \cdot Ag_i^+]$ ). Движение дырки в виде комплекса существенно замедлено, благодаря чему электронно-ионные процессы образования СИ по Герни—Мотту могут завершиться раньше, чем дырка продиффундирует к месту образования ЦСИ. Кроме того, вследствие нейтрального заряда дырки в комплексе вероятность кулоновского взаимодействия дырки с захваченным фотоэлектроном резко уменьшается.

#### § 4. Термодинамическая теория образования скрытого изображения

Матейком было высказано предположение, что центр скрытого изображения может образовываться в результате коагуляции атомов фотолитического серебра, подобно процессу выделения новой фазы из пересыщенного раствора, с образованием сразу крупной частицы фотолитического серебра [40]. В последующем эта идея была развита Мойзаром [41], который рассмотрел образование СИ с точки зрения термодинамики, принимая, что пересыщение по серебру создается в результате экспонирования AgHal. Матейк и Мойзар считают, что механизм Герни—Мотта реализуется при длительных засветках с поодиночным образованием и использованием электронов, особенно на центрах химической сенсibilизации, но при высокой концентрации электронов, например, в условиях импульсного экспонирования, или экспонирования высокоэнергетическими частицами, например, ядерными, энергии которых хватает на образование многих электрон-дырочных пар,  $Ag_n^0$  выделяется спонтанно без участия ловушек вследствие термодинамической избыточности этой концентрации серебра. Этим отрицается ступенчатость механизма, а конденсация становится коллективным эффектом. В отличие от атомистических представлений Герни—Мотта и Митчелла, термодинамическая теория в силу своей феноменологической природы не конкретизирует детали процесса, а рассматривает лишь начальные и конечные состояния системы.

Таким образом, образование СИ рассматривается в термодинамической теории как образование новой фазы из пересыщенного раствора. Вероятность образования серебряного кластера из пересыщенного раствора серебра в решетке AgHal согласно кинетической теории определяется локальной флуктуацией пересыщения. Эти флуктуации ведут к переходному образованию небольших кластеров. Большинство из них распадается, однако некоторые из них случайно могут достигать размера, когда распад менее вероятен, и такие агрегаты будут расти, пока будет

сохраняться пересыщение. Такой размер кластера называется критическим ( $r^*$ ). Образование агрегатов сопровождается изменением свободной энергии  $\Delta G$ . Для системы пересыщенного пара, в котором образуются капельки конденсированной фазы радиуса  $r$ , изменение свободной энергии выражается:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{RT}{V} \ln \frac{C}{C_\infty}, \quad (24)$$

где  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия,  $V$  — мольный объем,  $\frac{C}{C_\infty}$  — пересыщение. Графики зависимости  $\Delta G$  от  $r$ , показанные на рис. 63, демонстрируют максимум при определенном критическом размере  $r^*$ , который зависит от пересыщения и уменьшается с ростом пересыщения по хорошо известному уравнению Гиббса—Томсона, производного от уравнения (24):

$$r^* = \frac{2\sigma V}{RT \ln C/C_\infty}. \quad (25)$$

Частица, имеющая в точности размер  $r^*$ , является полустабильной: как рост, так и распад ее должны уменьшать  $\Delta G$  и поэтому являются равновероятными событиями. Частица размера  $r^*$  называется *зародышем*, а энергия  $\Delta G^*$ , необходимая для ее образования, является энергией активации зародышеобразования (энергией зародышеобразования). Инеродные частицы, специально внесенные или присутствующие как примеси, могут играть роль центров конденсации, понижающих  $\Delta G^*$ .

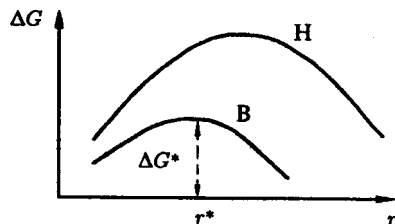


Рис. 63. Зависимость свободной энергии от размера кластера для системы с высокой (В) и низкой (Н) степенью пересыщения;  $r^*$  — критический радиус зародыша новой фазы

Пересыщение не только влияет на размер зародыша  $r^*$  и энергию активации  $\Delta G^*$ , но также на скорость зародышеобразования согласно экспоненциальной зависимости

$$\frac{dN}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right). \quad (26)$$

Следовательно, растущее пересыщение уменьшает как критический размер и энергию зародышеобразования, так и увеличивает скорость зародышеобразования.

Необходимо отметить, что некоторые параметры частиц конденсированной фазы такие, как радиус частицы и энергия поверхности раздела  $\sigma$ , хорошо сформулированные для сравнительно больших агрегатов (зародыши кристалла, капельки и т. д.), являются весьма условными для частиц молекулярных размеров, каковыми являются центры скрытого изображения. Несмотря на это, термодинамический подход оказался полезным для объяснения ряда закономерностей фотографического процесса.

Мойзером и Гранзером [42] для AgBr были проведены расчеты по формуле (24) зависимости  $\Delta G$  от размера ( $n$ ) агрегатов серебра  $Ag_n^0$ . При времени жизни фотоэлектрона приблизительно  $10^{-7}$  с при комнатной температуре и при интенсивностях экспозиции от 1 до  $10^3$  квантов на зерно можно предположить наличие пересыщения  $C/C_\infty$  в диапазоне  $10^8$ – $10^{11}$ . На рис. 64 показан график зависимости  $\Delta G$  от  $n$ , из которого следует, что очень небольшие серебряные центры, состоящие из двух атомов, предполагающиеся слева от максимумов кривых, являются нестабильными (за исключением очень высоких интенсивностей экспозиций  $\sim 10^{25}$ ) [42]. В области пересыщения  $10^8$ – $10^{11}$  стабильными частицами  $Ag_n^0$  оказываются кластеры с  $n = 3$ – $5$ . Таким образом, получаемые значения  $n$  вполне разумны. В рамках термодинамической теории находит объяснение явление отклонения от закона взаимозаместимости при низкой освещенности (НВЗ-НО). Нестабильность ЦСИ при малом темпе поступления квантов света объясняется малым пересыщением и нестабильностью в этих условиях серебряных частиц с малыми размерами (см. рис. 64,  $C/C_\infty \leq 10^7$ ). Термодинамическая теория, несмотря на свою кажущуюся достоверность и простоту, вызывает ряд возражений, прежде всего из-за произвольности

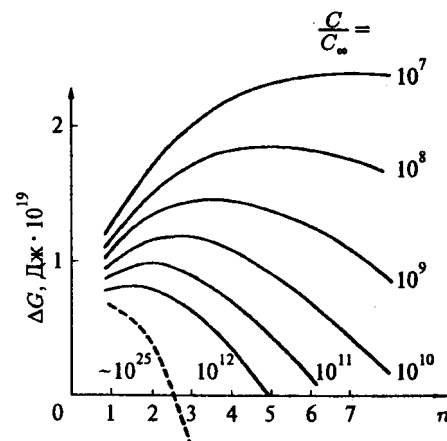


Рис. 64. Зависимость свободной энергии образования агрегатов серебра  $Ag_n^0$  от их размера  $n$  для различных значений пересыщения [42]

некоторых принимаемых допущений [2, с. 382]. В частности, замкнутой системой здесь является отдельный микрокристалл, в котором образуется СИ при действии всего нескольких квантов (3–5 квантов). Для этого случая *статистическая* термодинамическая концепция степени пересыщения вряд ли применима. Кроме того, в этой теории не рассматривается детальный механизм образования СИ, в частности, дырочные процессы. В то же время без достоверного знания механизма процесса невозможно целенаправленное его регулирование. Необходимо отметить, что в ряде работ последнего времени определенное внимание все же уделяется механизму образования СИ в результате миграции и последующего объединения в ЦСИ серебряных атомов [2, с. 377]. Возможно, что этот механизм вносит некоторый вклад в суммарный процесс образования ЦСИ, особенно при экспонировании высокоэнергетическими частицами, например, ядерными, энергии которых достаточно для образования многих электрон-дырочных пар, а также импульсными лазерами, однако этот вклад в значительной степени должен зависеть от свойств эмульсий.

## § 5. Топография центров скрытого изображения. Поверхностные и глубинные ЦСИ

Центры скрытого изображения образуются в определенных избранных местах эмульсионных кристаллов. Для изучения локализации центров СИ эмульсионные кристаллы частично проявляют в разбавленном проявителе. При этом центры СИ, на которых происходит проявление и которые одновременно являются центрами проявления (ЦП), вырастают до размеров, обнаруживаемых в микроскоп. Известно, что количество центров СИ зависит от освещенности эмульсионного слоя. При низких освещенностях на микрокристаллах AgHal образуется небольшое число (один-два) центров проявления. Это показано на рис. 65. С увеличением освещенности число центров проявления, приходящихся на один эмульсионный кристалл, всегда увеличивается [9, с. 257]. Аналогично этому наблюдается увеличение среднего числа центров скрытого изображения на микрокристалл при обработке эмульсионных слоев перед проявлением в растворе соли золота (при латенсификации СИ золотом).

Изучение локализации центров скрытого изображения, проведенное на крупных эмульсионных кристаллах с помощью электронного микроскопа, показало, что для эмульсий, подвергнутых химическому созреванию, образование ЦСИ происходит главным образом на боковых сторонах кристаллов, по середине этих сторон (рис. 65). Возможно это связано с тем, что по середине боковых сторон линии дислокаций выходят на поверхность и создают на поверхности дефекты, на которых при химическом созревании формируются примесные центры. На несозревших эмульсионных кристаллах центры проявления чаще образуются на углах кристаллов [9, с. 258].

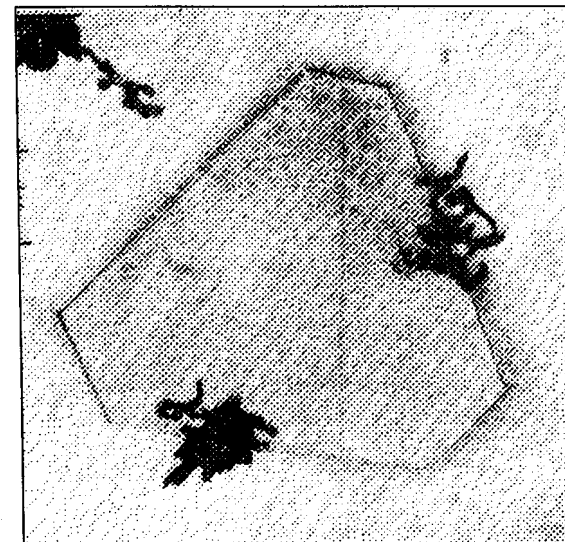


Рис. 65. Частицы серебра, образовавшиеся при проявлении засвеченного эмульсионного кристалла [9, с. 257]

При экспонировании эмульсионного слоя могут возникать как поверхностные центры СИ, так и внутренние (рис. 66). Для проявления только поверхностных центров скрытого изображения применяются «поверхностные» проявители, в которых отсутствуют растворители AgHal. Для усиления внутренних центров в глубине микрокристалла сначала окисляют поверхностные центры СИ (феррицианид калия,  $\text{FeCl}_3$  и др.). После этого проводят проявление фотографического слоя во «внутреннем» проявителе, содержащем растворители AgHal ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или KI). Соотношение между поверхностными и внутренними (глубинными) центрами скрытого изображения зависит от многих факторов.

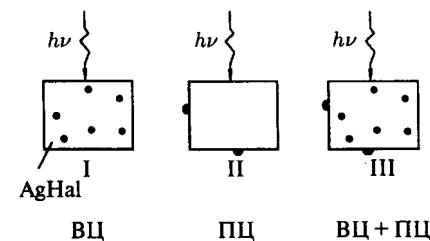


Рис. 66. Схема образования внутренних (ВЦ), поверхностных (ПЦ) и тех и других (ВЦ+ПЦ) центров скрытого изображения при действии света на микрокристалл AgHal

В крупных кристаллах примитивных эмульсий, не подвергнутых химической сенсibilизации, поверхностное изображение не образуется, а возникают частицы  $Ag_n^0$  скрытого изображения лишь в глубине микрокристаллов. Это происходит по двум причинам. Во-первых, как уже рассматривалось ранее, благодаря более легкому образованию дефектов Френкеля на поверхности  $AgHal$ , последняя заряжается отрицательно относительно объема микрокристалла, а  $Ag_i^+$  концентрируются под поверхностью, создавая область положительного подповерхностного заряда. На диаграмме уровней в рамках зонной схемы это равносильно загибу уровней зоны проводимости и валентной зоны вверх к нулевому уровню электрона в вакууме (рис. 67, а). Таким образом, из-за отрицательного заряда поверхности ( $\delta^-$ ) сродство поверхности  $AgHal$  к электрону уменьшается. Отрицательный заряд на поверхности создает поле (барьер Шоттки), препятствующее движению к поверхности фотоэлектронов, благодаря чему фотолитическое серебро выделяется в объеме микрокристаллов. Из-за избыточной концентрации  $Ag_i^+$  в области подповерхностного заряда большая часть центров СИ образуется в приповерхностном слое толщиной около  $5 \cdot 10^{-2}$  мкм ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ) [9, с. 258]. Наоборот, при перезарядке поверхности микрокристалла в избытке ионов серебра, наблюдается загиб зон вниз (рис. 67, б) и, как следствие, рост вероятности образования поверхностного скрытого изображения.

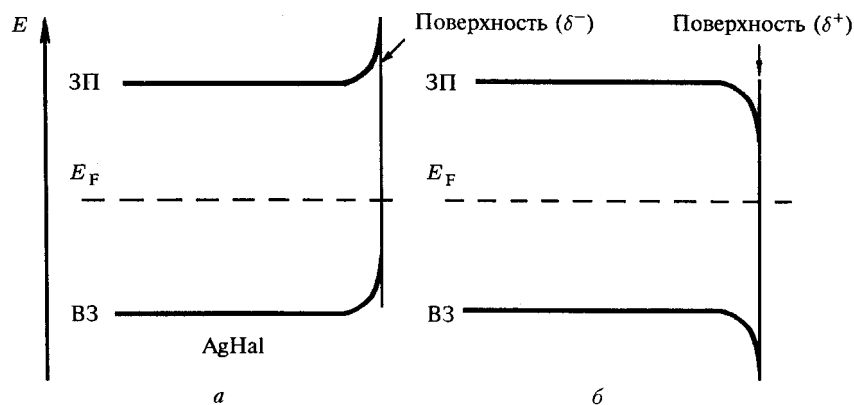
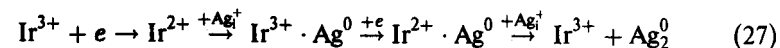


Рис. 67. Загиб электронных зон в микрокристаллах  $AgHal$  в зависимости от заряда поверхности: а — заряд отрицательный ( $\delta^-$ ) и б — заряд положительный ( $\delta^+$ )

Вторая причина образования глубинного СИ заключается в том, что в микрокристаллах примитивной  $AgHal$  эмульсии без примесных центров на поверхности, фотолитический бром (дырка), диффундируя к поверхности, окисляет возникающие при засветке частицы серебра. Образованию глубинных центров СИ способствует введение вглубь микрокристаллов

ряда многозарядных катионов и, в первую очередь, иона  $Ir^{3+}$ . Согласно современным представлениям ион иридия является промежуточной ловушкой для фотоэлектронов. Упрощенную схему процесса образования глубинного СИ можно записать в следующем виде:



Поверхностные центры скрытого изображения образуются на кристаллах, подвергнутых химической сенсibilизации. С увеличением времени сернистой сенсibilизации, когда на поверхности микрокристаллов формируются электроноакцепторные примесные центры, в конкуренции между глубинными и поверхностными центрами СИ выигрывают поверхностные. У оптимально созревших эмульсий с  $S + Au$ -сенсibilизацией образуются лишь поверхностные центры СИ. Это иллюстрируется рис. 68 [1, с. 176]. Восстановительная сенсibilизация и введение в эмульсионный слой акцепторов галогена усиливает одновременно и поверхностные и внутренние центры СИ [9, с. 255]. Соотношение между количеством поверхностных и внутренних центров СИ сильно зависит от интенсивности света. С увеличением интенсивности возрастает доля внутренних центров СИ. Вообще при действии высокоинтенсивных засветок образующееся СИ более высокодисперсно. С ростом интенсивности света значительная часть СИ может образовываться в виде непроявляемого субизображения, т. е. состоящего из субцентров СИ. Оно проявляется лишь после обработки экспонированных слоев в растворах солей золота (золотая латенсификация). Скрытое субизображение довольно стабильно — время его жизни измеряется днями [1, с. 178]. Однако при долгом хранении оно перераспределяется: часть его исчезает вовсе, а другая дорастает до нормально проявляемого СИ. С ростом освещенности не только увеличивается количество субцентров скрытого изображения, но и уменьшается размер самих центров СИ, что ведет к более медленному их проявлению и к их большей окисляемости. Характерно, что в эмульсиях без  $Au$ -сенсibilизации поверхностное СИ отбеливается (окисляется)

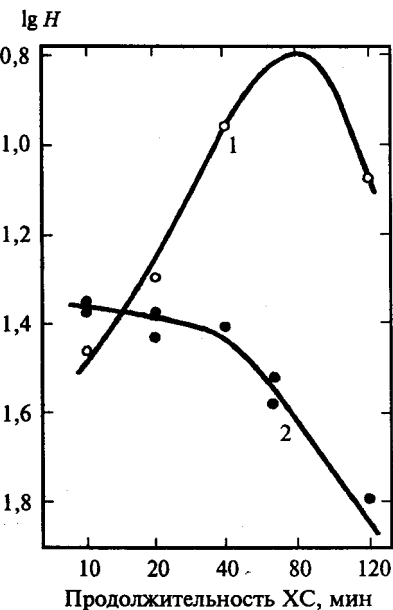


Рис. 68. Влияние S-сенсibilизации на чувствительность аммиачной  $AgBr$ -эмульсии при поверхностном (1) и глубинном (2) проявлении [1, с. 176]

С ростом интенсивности света значительная часть СИ может образовываться в виде непроявляемого субизображения, т. е. состоящего из субцентров СИ. Оно проявляется лишь после обработки экспонированных слоев в растворах солей золота (золотая латенсификация). Скрытое субизображение довольно стабильно — время его жизни измеряется днями [1, с. 178]. Однако при долгом хранении оно перераспределяется: часть его исчезает вовсе, а другая дорастает до нормально проявляемого СИ. С ростом освещенности не только увеличивается количество субцентров скрытого изображения, но и уменьшается размер самих центров СИ, что ведет к более медленному их проявлению и к их большей окисляемости. Характерно, что в эмульсиях без  $Au$ -сенсibilизации поверхностное СИ отбеливается (окисляется)

в редокс-системах ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) с потенциалом более отрицательным, чем у Ag-электрода, т. е. в системах, способных восстанавливать массивный AgBr до  $Ag_{мет}^0$ . Таким образом, потенциал системы  $Ag_{СИ}^0/Ag^+$  более отрицателен, чем классический потенциал серебряного электрода  $Ag_{мет}^0/Ag^+$ . Поверхностное изображение в эмульсиях с Au-сенсibilизацией более устойчиво к окислению, что связывают с включением более благородного золота в состав СИ (золочение СИ).

## § 6. Минимальный размер центра скрытого изображения

К настоящему времени определенно установлено, что центр скрытого изображения представляет собой частицу серебра  $Ag_n^0$ , либо заряженный кластер серебра  $Ag_n^+$ , однако нет однозначных данных относительно величины кластера  $n$  в реальных эмульсиях. При анализе размеров ЦСИ необходимо иметь в виду существование некоторого порогового или критического размера ( $n_{крит}$ ), при достижении которого агрегат  $Ag_n^0$  приобретает способность катализировать процесс восстановления AgHal проявителем до металлического серебра.

Существуют теоретические и экспериментальные методы определения  $n_{крит}$ . В основу ряда теоретических оценок ЦСИ был положен анализ формы характеристической кривой [2, с. 366]. Форму многих экспериментальных характеристических кривых можно описать, если допустить, что все эмульсионные зерна имеют одинаковую чувствительность, и, в зависимости от эмульсии, становятся проявляемыми при поглощении от одного до четырех эффективных фотонов [2, с. 366]. В более подробных фотографических исследованиях, выполненных в 80-е гг., было установлено, что для зерен, сенсibilизированных серой, необходимо 4 фотона, а для зерен с S + Au-сенсibilизацией — от 2-х до 3-х фотонов.

Следует отметить, что в этих исследованиях формы характеристической кривой имеется ряд допущений, что вносит неопределенность в заключения, основанные лишь на форме кривой.

Одним из экспериментальных подходов к оценке размера ЦСИ является применение окислительно-восстановительных буферных растворов для определения граничного потенциала, соответствующего порогу между растворением и ростом центров. Эти редокс-буферы либо проявляют ЦСИ, либо отбеливают их, либо не изменяют центры. Для последнего анализа результатов используют уже упоминавшееся уравнение Гиббса—Томсона, устанавливающее взаимосвязь между изменением свободной энергии системы  $\Delta G$  и радиусом частицы  $r$  (уравнение (24)). Полученные таким образом величины  $n$  для частиц  $Ag_n^0$  колебались от 4-х до 10-и атомов [2, с. 367]. Как уже отмечалось, применимость уравнения Гиббса—Томсона к частицам таких малых размеров спорна.

В начале 30-х гг. был предложен прямой экспериментальный подход, использующий зародыши  $Ag^0$ , образуемые при напылении в вакууме, и последующее проявление этих серебряных центров в физическом проявителе (раствор, содержащий соль серебра и восстановитель) [2, с. 367]. Авторы рассчитали число проявленных центров на единицу площади, соответствующее различным количествам напыленного серебра, и сравнили полученный результат с вычисленным на основе статистической модели вероятности образования 2-х, 3-х и т. д. атомных центров. Статистический анализ показал, что проявляемая группа состоит из 4-х атомов. Этот результат был подтвержден впоследствии в опытах Гамильтона и Логеля [2, с. 368], которые получили также число 4 для серебряных и 2 для золотых центров.

Доказательства небольшой величины  $n$  были получены в опытах с двойной экспозицией [1, с. 117]. Суть метода заключается в разделении общей экспозиции, приводящей к образованию СИ, на две части с определенным временным интервалом между ними. Первая экспозиция не приводит к образованию проявляемых ЦСИ, а лишь к возникновению субцентров, а вторая достраивает субцентры до ЦСИ. Варьируя соотношение двух частей экспозиции, на основании теории образования СИ можно оценить размер серебряного кластера. Средний размер проявляемого центра составил в среднем 3–4 атома серебра. По результатам экспериментов было сделано заключение, что 2-х атомный серебряный центр устойчив и что при добавлении еще 2-х атомов образуется 4-х атомный центр, способный вызывать резкое изменение реакционной способности микрокристалла по отношению к проявителю.

Митчелл связывает каталитическое действие ЦСИ со способностью агрегата  $Ag_n^0$  критического размера адсорбировать добавочный ион  $Ag^+$ , заряжаясь положительно [1, с. 116]. В частности,  $Ag_3^0$  в контакте с AgBr переходит в элементарный тетраэдр  $Ag_4^+$  с высокой устойчивостью. Однако в водной среде, по Митчеллу, кластер  $Ag_4^+$  неустойчив, в то время как кластер  $Ag_5^+$  уже устойчив и представляет собой ЦСИ минимального размера. В эмульсиях, сенсibilизированных золотом, минимальные частицы ЦСИ  $AuAg_3^+$  и  $Au_2Ag_2^+$ .

Определенный итог дискуссиям о величине ЦСИ был подведен в работе [43]. В методике, разработанной Файетом и Гранзером, на микрокристаллы AgBr напыляли  $Ag_n^+$ -кластеры.  $Ag_n^+$ -кластеры образовывались при бомбардировке ионом аргона  $Ar^+$  серебряной мишени и последующем масс-спектральном разделении заряженных серебряных кластеров. Было четко установлено, что, начиная с кластеров  $Ag_4^+$ , микрокристаллы AgBr становятся проявляемыми (рис. 69).

Следует упомянуть результаты работы [44], в которой изучена кинетика образования  $Ag_n^0$  не на AgHal, а в полярной водной среде по реакции анион-радикала виологена с  $Ag_2SO_4$ . Установлен критический размер  $n$

для  $Ag_n^0$ , необходимый для захвата электрона от анион-радикала и последующего роста частицы. Расчет привел к значению  $n = 4$ .

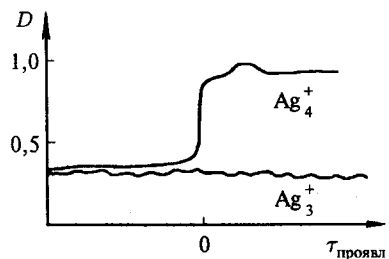


Рис. 69. Зависимость проявления микрокристаллов AgBr (без желатины) от размера напыляемых кластеров  $Ag_n^+$  [43]

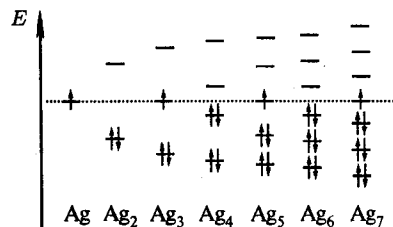


Рис. 70. Диаграмма энергетических уровней частиц серебра  $Ag_n^0$ . Альтернирование сродства к электрону и энергии ионизации

Для оценки энергии серебряного центра Бетцольд [45] использовал расширенный метод Хюккеля (EH), а также CNDO с полным пренебрежением дифференциального перекрытия. Оказалось, что зависимость сродства к электрону от размера кластера  $Ag_n^0$  имеет «пикообразный вид» (рис. 70). Кластеры с четным  $n$  имеют заполненные связывающие орбитали и незаполненные разрыхляющие (antibonding) орбитали, в то время как кластеры с нечетным  $n$  — несвязывающие орбитали с одним электроном. Таким образом, электроноакцепторные уровни для нечетных частиц значительно глубже, чем для соседних меньших и больших по величине четных частиц. Измерения зависимости фотоионизационных потенциалов кластеров от размера подтвердили альтернирование потенциала [3, с. 369]. Эта модель предсказывает, что наименьшая проявляемая частица, т. е. ЦСИ, должна быть нечетной. В то же время потенциалы окисления должны быть меньшими по величине для нечетных частиц по сравнению с четными. Например, окислить субцентр  $Ag_2^0$  труднее, чем более крупный кластер  $Ag_3^0$  и даже  $Ag_4^0$  [46]. Экспериментальные результаты по фотоионизации кластеров  $Ag_2^0$ ,  $Ag_3^0$  и  $Ag_4^0$ , образованных на поверхности AgBr-зерен, согласуются с рассмотренной схемой. Энергии, необходимые для возбуждения валентных электронов из кластеров  $Ag_2^0$ ,  $Ag_3^0$  и  $Ag_4^0$  в зону проводимости AgBr, равны 1,6 эВ, 0,75 эВ и 1,1 эВ, соответственно [47] (рис. 71).

Более детальные расчеты, выполненные Бетцольдом с учетом адсорбции серебряных частиц на заряженных дефектах поверхности (kink sites), внесли некоторые изменения в энергию кластеров, но основной результат — альтернирование энергии для четных и нечетных кластеров  $Ag_n^0$  — сохранился [45; 3, с. 370]. Естественно, что энергии, рассчитанные с помощью методов EH и CNDO, являются приближенными и более важны



Рис. 71. Изменение энергии ионизации для кластеров  $Ag_2^0$ ,  $Ag_3^0$  и  $Ag_4^0$  по данным оптических экспериментов [47]

для оценки направления изменений в системе, чем для получения абсолютных значений. Таким образом, на основании рассмотренных экспериментальных и теоретических результатов можно представить себе следующую последовательность процессов образования СИ, показанную на рис. 72. В приведенной схеме наиболее глубокой по энергии является молекула  $Ag_2^0$ . Известно, что теплота образования  $Ag_2^0$  из атомов значительна и составляет в вакууме величину порядка  $\Delta H = 1,74$  эВ [48].

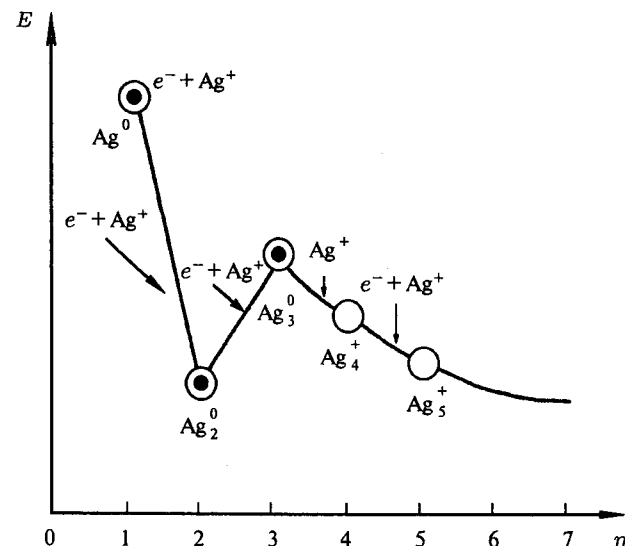


Рис. 72. Изменение энергии серебряных частиц в процессе образования скрытого фотографического изображения

Энергии ионизации всех последовательно возникающих частиц, вплоть до центра СИ, меньше [47]. Некоторое время этот факт считался парадоксальным, ибо ожидали монотонное углубление энергии для частицы  $Ag_n^0$  с ростом  $n$ , вплоть до массивного серебра. Однако опыты по окислению субцентров и центров СИ [46], а также квантово-химические расчеты подтвердили реальность этого «парадокса».

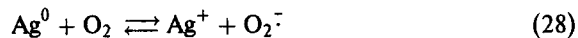
Подводя итог, можно сказать, что в настоящее время достигнуто общее мнение, что очень небольшое число атомов серебра или золота, такое как 3–4 атома серебра и 2 атома золота, способно резко увеличить скорость восстановления микрокристаллов  $AgHal$  проявителем. Именно это малое количество атомов серебра в ЦСИ по сравнению с количеством ионов серебра в микрокристалле  $AgHal$  позволяет достигать при проявлении большого коэффициента усиления  $\sim 10^9$ , что равносильно образованию на один квант света приблизительно 1 миллиарда атомов  $Ag$ .

## § 7. Влияние среды на образование центров скрытого изображения

На чувствительность как несенсибилизированных, так и химически сенсибилизированных эмульсий может влиять, и иногда весьма существенно, состав атмосферы, в которой эмульсия экспонируется светом [2, с. 337]. Кислород и влага могут оказывать отрицательное влияние на чувствительность, в частности, в условиях низкой освещенности. Степень уменьшения светочувствительности, т. е. степень десенсибилизации, меньше при экспонировании с высокой интенсивностью света и для большинства химически сенсибилизированных эмульсий (особенно с  $S + Au$ -сенсибилизацией) меньше, чем для несенсибилизированных.

Опыты с экспонированием фотослоев в вакууме, когда из слоев удалены  $O_2$  и  $H_2O$ , и с последующим добавлением  $O_2$  и  $H_2O$  отдельно и вместе, показали, что основным десенсибилизирующим компонентом среды является кислород, однако его действие значительно усиливается в присутствии  $H_2O$ . Это иллюстрируется рис. 73 [2, с. 340]. Согласно рис. 73 увеличение давления  $O_2$  в сухой атмосфере вызывает некоторое падение светочувствительности, которое резко возрастает во влажной атмосфере. Таким образом, был сделан вывод, что влияние кислорода и влаги суперрадикативно.

Согласно Джеймсу [2, с. 342], кислород может вызывать десенсибилизацию за счет реакции окисления фотолитических атомов серебра, либо за счет ускорения рекомбинации фотоэлектронов и дырок. Реакцию окисления  $Ag^0$  можно представить схемой:



В результате окисления  $Ag^0$  образуется анион-радикал кислорода  $O_2^-$  (супероксидный анион). Радикал  $O_2^-$  может образовываться при непо-

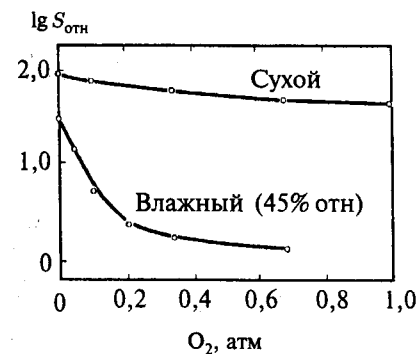


Рис. 73. Зависимость чувствительности от концентрации сухого кислорода и кислорода при относительной влажности 45%. Несенсибилизированная  $AgBr$ -эмульсия, время экспонирования 100 с [2, с. 340]

средственным захвате фотоэлектрона кислородом на поверхности  $AgHal$ :

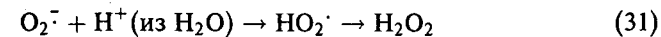


Образующийся  $O_2^-$  может служить центром рекомбинации с фотодырками по реакции:



Таким образом, кислород может увеличивать вероятность электрон-дырочной рекомбинации.

Образующийся анион-радикал  $O_2^-$  способен реагировать с протонами воды или других протонсодержащих соединений (например, желатин) с образованием перекиси водорода.



Таким образом, электроны, захваченные  $O_2$ , необратимо связываются в химическое соединение ( $H_2O_2$ ) и тем самым отвлекаются от образования ЦСИ. В согласии со схемой (31) десенсибилизация значительно возрастает с уменьшением pH. Увеличение pH (рост концентрации  $[Ag^+]$ ), наоборот, уменьшает десенсибилизацию, вероятно в результате конкуренции ионов  $H^+$  и  $Ag^+$  за электрон от  $O_2^-$ . Большой суперрадикативный эффект при совместном действии воды и кислорода может быть следствием протекания последовательных реакций ((28), (29) и (31)) и, кроме того, увеличения во влажной среде подвижности молекул  $O_2$  в желатиновом слое.

Для изучения влияния атмосферы на стабильность продуктов фотореакции Тамура и Хада с сотрудниками [49] использовали технику многократного экспонирования эмульсионного слоя с помощью вспышек одинаковой освещенностью с длительностью 1–2 мкс с интервалами ( $\Delta t$ ) между вспышками от 10 мс и больше. На основании графиков,



показывающих уменьшение плотности проявленного изображения с увеличением  $\Delta t$ , авторы рассчитали «время жизни однофотонного продукта» (предцентра СИ) в AgBr-эмульсии. Для одной серии экспериментов авторы получили значение  $2 \pm 0,2$  с для воздуха,  $11 \pm 1$  с для сухого воздуха и  $320 \pm 0,2$  с для вакуума с кажущимися энергиями активации  $0,82 \pm 0,05$ ;  $0,47 \pm 0,04$  и  $0,44 \pm 0,04$  эВ. Время жизни предцентра СИ уменьшалось с увеличением температуры. Эти результаты отчетливо свидетельствуют о том, что время жизни фотолитического атома  $Ag^0$  скорее определяется сложными химическими процессами, чем простыми физическими, такими, как термическая ионизация атома серебра. На основании экспериментов Кутэ с сотрудниками [2, с. 341] установили, что СИ, образуемое в несенсибилизированной AgBr-эмульсии с кубическими микрокристаллами при экспонировании вспышкой в вакууме, нарастает в течение нескольких минут при последующем выдерживании слоев в вакууме. В тех же случаях, когда эмульсия выдерживалась во влажном воздухе или экспонировалась во влажном воздухе, а затем выдерживалась в вакууме, увеличения СИ не происходило. Объяснение этого наблюдения основывалось на образовании при экспонировании AgBr как атомов  $Ag^0$ , так и субцентров СИ —  $Ag_2^0$ . При выдерживании в вакууме субцентры присоединяли атомы  $Ag^0$  и достигали до проявляемых центров СИ. В среде  $O_2$  и  $H_2O$  атомы  $Ag^0$  гибли и субцентры оставались непроявляемыми.

## § 8. Отклонения от закона взаимозаменяемости при образовании центров скрытого изображения

Теория образования ЦСИ только тогда приемлема, когда она в состоянии объяснить наблюдаемые фотографические эффекты. Рассмотрим некоторые из них.

В классической фотохимии известен закон Бунзена—Роско, согласно которому результат фотохимического действия света зависит только от поглощенной веществом энергии  $H$  и не зависит от освещенности (интенсивности света)  $E$  и времени действия света  $t$  в отдельности, поскольку  $H = E \cdot t$ . В соответствии с законом Бунзена—Роско, который в фотографических работах называют *законом взаимозаменяемости*, оптическая плотность проявленного изображения  $D$  должна быть постоянной в том случае, если произведение времени действия света на освещенность  $E$  остается постоянным:  $E \cdot t = \text{const}$ . Строго говоря, закон Бунзена—Роско относится к массе фотолитического серебра, образующегося при действии света, а не к проявленному серебру, создающему оптическую плотность почернения. Тем не менее с определенной степенью приближения этот закон может быть распространен и на проявленное серебро [1, с. 137].

Еще в конце прошлого века было обнаружено, что этот закон для фотографических слоев не выполняется. *Отклонения от закона взаимозаменяемости* стали называть *невзаимозаменяемостью* (НВЗ) освещенности и времени. Взаимозаменяемость соблюдается только при некоторых средних освещенностях. При меньших или больших освещенностях эта зависимость нарушается. Уменьшив освещенность, например, вдвое, необходимо выдержку увеличить не вдвое, а больше. Шварцшильд установил [1, с. 137], что в области малых интенсивностей падающего света постоянная плотность получается в том случае, если  $E \cdot t^p = \text{const}$ , где показатель  $p$  меньше единицы (около 0,8). Величину  $p$  называют показателем Шварцшильда.

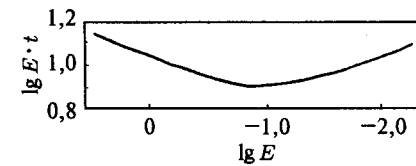


Рис. 74. Изоопака фотографической эмульсии, обладающей как НВЗ-ВО, так и НВЗ-НО [1, с. 137]

Отклонения от закона взаимозаменяемости удобно представить графически в виде *изоопаки* — кривой зависимости логарифма экспозиции ( $\lg H$  или  $\lg E \cdot t$ ), необходимой для получения определенной плотности почернения, от логарифма освещенности ( $\lg E$ ) или от логарифма продолжительности экспозиции ( $\lg t$ ). Последняя зависимость предпочтительнее и для нее производная в каждой точке равна  $1 - p$ . Типичный вид изоопаки показан на рис. 74. Согласно рис. 74 данная фотографическая эмульсия обладает *невзаимозаменяемостью* как *при высокой освещенности* (НВЗ-ВО, левая часть кривой), так и *невзаимозаменяемостью при низкой освещенности* (НВЗ-НО, правая часть кривой). Значения  $E$  и  $t$ , при которых изоопака проходит через минимум, называют соответственно *оптимальной освещенностью* ( $E_{\text{опт}}$ ) и *оптимальным временем освещения* ( $t_{\text{опт}}$ ). Для высокочувствительных слоев  $t_{\text{опт}}$  порядка  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  с (стандартное экспозиционное время  $1/20$  с =  $5 \cdot 10^{-2}$  с), а для низкочувствительных — несколько больше, вплоть до 1–10 с. Как при меньших, так и при длительных выдержках светочувствительность меньше, чем при  $t_{\text{опт}}$ . Для промышленных эмульсий уменьшение светочувствительности при коротких выдержках по сравнению с оптимумом составляет 1,5–4 раза, при длительных выдержках до 10 раз [1, с. 145].

На рис. 75 приведена изоопака для высокочувствительного фотослоя при разных температурах [9, с. 271]. Из рисунка следует, что при весьма коротких выдержках, при  $t < 10^{-5}$  с для комнатной температуры слоя,

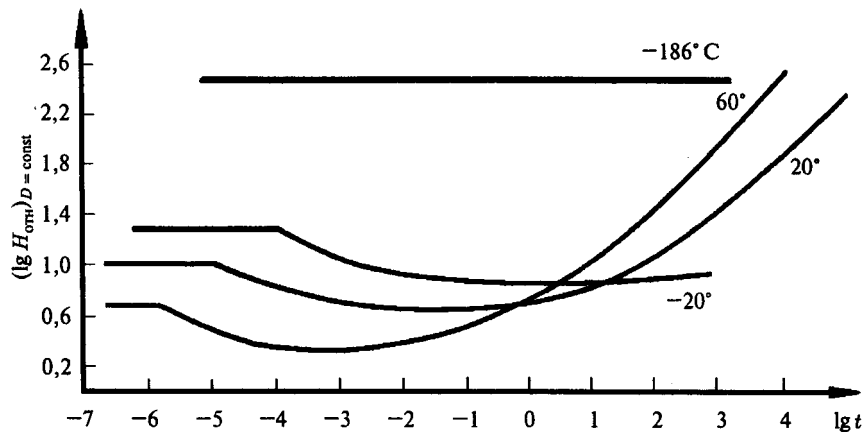


Рис. 75. Изопаки для высокочувствительного эмульсионного слоя при различных температурах [9, с. 271]

изоопака представляет собой горизонтальную прямую (плато). Здесь чувствительность не зависит от выдержки. При понижении температуры начало плато смещается в сторону больших времен и при температуре жидкого воздуха ( $-186^\circ\text{C}$ ) вся изоопака превращается в горизонтальную прямую, т. е. выполняется закон взаимозаместимости.

На отклонение от закона взаимозаместимости оказывает влияние химическая сенсбилизация: S-сенсбилизация увеличивает НВЗ-ВО и уменьшает НВЗ-НО. Введение золота (S + Au-сенсбилизация) существенно снижает НВЗ-ВО. Уменьшает отклонение от взаимозаместимости восстановительная сенсбилизация. Значительное уменьшение НВЗ-НО наблюдается при удалении из слоя  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , например, при вакуумировании фотослоев перед экспонированием (в астрономии).

Какова причина отклонения от закона взаимозаместимости с точки зрения теории образования скрытого изображения? Основной причиной отклонений от закона взаимозаместимости при коротких выдержках является образование большого количества мелких центров СИ, многие из которых не могут вызывать проявления микрокристаллов либо по причине того, что они являются субцентрами СИ, либо вследствие их локализации в глубине микрокристаллов  $\text{AgHal}$ . При большой интенсивности падающего света в эмульсионных кристаллах возникает большая концентрация фотоэлектронов и дырок. В этом случае процесс нейтрализации фотоэлектронов, захваченных на ловушках (в том числе на центрах светочувствительности, ЦЧ), ионами серебра  $\text{Ag}_i^+$  может не успевать за темпом образования фотоэлектронов и их закрепления на ЦЧ. Тогда фотоэлектроны будут локализоваться на большом числе центров захвата, что приведет к образованию большого количества мелкодисперсных

ЦИ. В то же время, как это рассмотрено ранее, для эффективного образования небольшого числа центров скрытого изображения фотоэлектроны, а затем  $\text{Ag}_i^+$ , должны последовательно захватываться на одном и том же центре, что приводит к росту центра. Скоростью определяющей стадией этого процесса является более медленная ионная стадия, т. е. диффузия  $\text{Ag}_i^+$  к захваченному электрону. Если ион серебра будет способен последовательно нейтрализовывать электроны, захваченные растущим центром СИ, то будет образовываться из субцентров небольшое число крупных ЦСИ. Если же темп поступления электронов будет столь велик, что ионы  $\text{Ag}_i^+$  не будут поспевать с их нейтрализацией на небольшом числе центров захвата электронов, то станет возможным параллельное образование большого числа субцентров СИ, не способных к проявлению. Таким образом, серебро скрытого изображения оказывается диспергированным по большому числу центров, не все из которых обладают каталитической активностью, достаточной для процесса проявления. Согласно [9, с. 275] время нейтрализации межзельными ионами серебра  $\text{Ag}_i^+$  локализованных электронов в  $\text{AgHal}$  при комнатной температуре составляет величину порядка  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  с. Время подтягивания подвижного иона серебра к закрепившемуся электрону прежде всего зависит от заряда центра захвата и концентрации  $\text{Ag}_i^+$ . Указанные времена согласуются с характером изоопаков при коротких временах. Естественно, что при временах экспозиции, меньших времени нейтрализации заряда, чувствительность уже не зависит от ионной стадии процесса, что соответствует началу плато на изоопаке (рис. 75) при  $t \leq 10^{-5}$  с. Величина  $\sim 10^{-5}$  с рассматривается как время ионной стадии фотографического процесса, т. е. время диффузии межзельного иона серебра в микрокристалле  $\text{AgBr}$ . С понижением температуры подвижность  $\text{Ag}_i^+$  уменьшается, что соответствует смещению начала плато к большим временам (рис. 75). При температуре жидкого воздуха, когда замораживается ионная проводимость, изоопака становится горизонтальной, т. е. исчезает отклонение от закона взаимозаместимости. Эти результаты наглядно демонстрируют роль ионной стадии в образовании скрытого фотографического изображения и в отклонении от взаимозаместимости. Необходимо отметить результаты Гамильтона и Бреди [9, с. 276], которые вводили в эмульсию органические вещества, связывающие подвижные ионы  $\text{Ag}_i^+$ , и наблюдали смещение изоопаки в сторону больших выдержек, причем это смещение соответствовало измеренному ими уменьшению ионной проводимости, что также подтверждает ионный механизм НВЗ-ВО.

В литературе в качестве возможной причины отклонения от взаимозаместимости кроме того рассматривается конкуренция между поверхностным и глубинным скрытым изображением. При малых временах экспозиции, когда образуется много серебряных зародышей, конкуренция поверхностных и глубинных электронных ловушек может быть более или менее важным фактором НВЗ-ВО [1, с. 141]. И, наконец, нельзя

полностью исключать вклад рекомбинационных процессов. Поскольку вероятность рекомбинации зависит от произведения концентраций электронов и дырок в микрокристалле, она наибольшая при высокой концентрации тех и других, т. е. при экспонировании с малыми временами (особенно при экспонировании импульсными лазерами с  $t < 10^{-10}$  с и ядерными частицами).

Отклонение от закона взаимозаменяемости при низкой освещенности связано с малой стабильностью одиночных атомов серебра, образующихся в условиях малого темпа поступления фотоэлектронов. Уже рассматривалась проблема нестабильности предцентров скрытого изображения, в частности, из-за их термической диссоциации на  $Ag_i^+$  и электрон в зоне проводимости. Ясно, что если поглощение микрокристаллом  $AgHal$  одного кванта не сопровождается поглощением еще одного в течение времени жизни предцентра СИ, результат действия первого как бы стирается. Таким образом, времена, с которых начинается действие НВЗ-НО, определенным образом связаны со временем жизни предцентра СИ. Однако эти времена не равны  $\tau_{\text{предцентра}}$ , так как предцентр может распастись и воссоздаться вновь много раз, прежде, чем фотоэлектрон будет окончательно потерян рекомбинационным или иным путем [1, с. 139].

Уже отмечалось, что стабильность центров СИ (прежде всего, предцентров) в значительной степени определяется атмосферными условиями — наличием в фотослое  $O_2$  и  $H_2O$ . Действительно, при удалении  $O_2$  и  $H_2O$  степень НВЗ-НО уменьшается. Таким образом, отклонения от закона взаимозаменяемости при низкой освещенности определяются окислением предцентров СИ кислородом с участием протонов воды. Адсорбированные на поверхности микрокристалла  $AgHal$  молекулы  $O_2$  могут непосредственно захватывать фотоэлектроны из зоны проводимости  $AgHal$  или с поверхностных уровней. Центры чувствительности, образующиеся при сернистой сенсibilизации увеличивают стабильность предцентров СИ и тем самым уменьшают НВЗ-НО. Особенно эффективна в этом отношении  $S + Au$ -сенсibilизация, так как благодаря «золочению» центров возрастает их термическая и химическая стабильность. Уменьшение НВЗ-НО наблюдается также при увеличении концентрации ионов  $Ag^+$  (уменьшение  $pAg$ ) в эмульсии и рН. С ростом  $[Ag^+]$  увеличивается стабильность серебряных частиц к окислению (более положительный электрохимический потенциал системы  $Ag^0/Ag^+$ ), а в щелочной среде уменьшается вероятность протонирования  $O_2^-$  с образованием перекиси водорода по реакции (31).

Таким образом, невязанность при низкой освещенности обычно определяется стадией зародышеобразования серебра скрытого изображения, а невязанность при высокой освещенности — стадией роста СИ. Поэтому исследования явления невязанности дают ценную информацию о механизме образования СИ.

## § 9. Гиперсенсibilизация и латенсификация светом

С определенным различием в процессах образования ЦСИ при высокой и низкой освещенности и в свойствах самих центров, возможно, связано воздействие на эти центры дополнительной засветкой с иной интенсивностью, чем при первой экспозиции. Например, предварительная равномерная засветка при высокой интенсивности, создающая сама по себе малое или нулевое почернение, часто может уменьшить или вовсе исключить НВЗ-НО при последующем рабочем экспонировании. Такой эффект называется *гиперсенсibilизацией светом*. Его сущность заключается в доращивании субцентров СИ, образованных высокоинтенсивной засветкой, до проявляемых центров СИ при малоинтенсивном экспонировании. С другой стороны, невязанность при рабочем экспонировании с высокой интенсивностью (НВЗ-ВО) обычно уменьшается последующей равномерной засветкой низкой интенсивности всего слоя. Этот эффект называется *латенсификацией светом*. При латенсификации высокодисперсные субцентры СИ, возникающие при интенсивной засветке, достраиваются до проявляемых центров СИ за счет электронов, образуемых при облучении светом низкой интенсивности.

## § 10. Эффект Гершеля

Вскоре после изобретения фотографии, в 1840 г. Джон Гершель — известный астроном — заметил, что проецируя изображение видимого спектра, полученного с помощью призмы, на  $AgCl$ -бумагу и одновременно экспонируя ее рассеянным дневным светом, можно получить прямое почернение по всей площади, за исключением участка, на который падает длинноволновая часть спектра. Таким образом, Гершель наблюдал разрушение прямого почернения длинноволновым (в частности, красным и инфракрасным) светом. Длинноволновое излучение разрушает также центры скрытого изображения, образовавшиеся под влиянием более коротковолнового актиничного излучения. Это явление известно под названием *эффекта Гершеля*. При изучении образования и отбеливания  $Ag_n^0$  в крупных кристаллах  $AgHal$  оказалось, что экспонирование  $AgBr$  актиничным светом создает широкую полосу поглощения с максимумом  $\lambda \cong 690$  нм, а последующее экспонирование светом из этой полосы отбеливает кристалл [1, с. 183]. Спектральное распределение эффекта Гершеля на эмульсионных микрокристаллах соответствует спектральному составу света, разрушающего частицы фотолитического серебра в крупных кристаллах  $AgHal$  [9, с. 303]. Спектральная область эффекта Гершеля охватывает длины волн  $\lambda = 650-1100$  нм для  $AgBr$  и  $\lambda = 550-750$  нм для  $AgCl$ . Длинноволновая граница эффекта находится у 1100–1200 нм для бромосеребряных слоев и 800–1000 нм для хлоросеребряных.

Эффект Гершеля может быть использован для получения прямого позитивного изображения при действии на засвеченный (или предварительно завуалированный восстановителями) эмульсионный слой длинноволнового излучения. Эффект Гершеля требует больших экспозиций. По оценкам, для разрушения СИ нужно в  $10^6$ – $10^{10}$  раз больше квантов, чем для его образования, что обусловлено малым поглощением света скрытым изображением [1, с. 183].

При действии длинноволнового излучения происходит перенос электронов из серебряных частиц в зону проводимости  $\text{AgHal}$ , что сопровождается фотопроводимостью и фото-ЭДС электронного характера. Вслед за этим из частиц серебра выделяются ионы серебра. Многократное повторение этого процесса приводит к разрушению частиц СИ. Эффект Гершеля может быть усилен при добавлении в эмульсию окислителя (*сенсibilизированный эффект Гершеля*), облегчающего захват фотоэлектронов от  $\text{Ag}_n^0$ . Так же действуют некоторые органические красители, обладающие сродством к электрону (так называемые десенсибилизаторы). Влага и  $\text{O}_2$ , подобно другим окислителям, усиливают эффект Гершеля, однако в разной мере для разных эмульсий.

Если считать, что длинноволновая граница эффекта Гершеля для  $\text{AgBr}$ -эмульсий лежит около 1200 нм, что соответствует энергии  $h\nu \cong 1,0$  эВ, то можно расположить уровни энергии электронов в центрах скрытого изображения относительно дна зоны проводимости так, как показано на рис. 76 [9, с. 304]. На рис. 76 приведены также уровни энергии электронов, локализованных на центрах светочувствительности, определенные из опытов по люминесценции эмульсионных слоев и по отклонениям от закона взаимозаместимости.

Сернистая сенсibilизация эмульсий вызывает усиление эффекта Гершеля, что объяснено образованием при S-сенсibilизации неглубоких центров захвата электронов, и как следствие, появлением «мелких» центров СИ, легче разрушающихся под действием длинноволнового света. Сенсibilизация эмульсии солями золота ведет к ослаблению эффекта Гершеля.

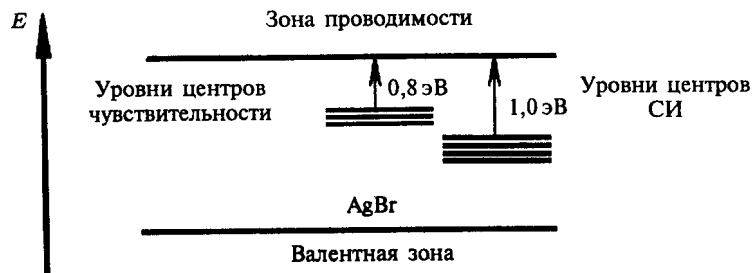
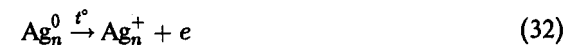


Рис. 76. Положение электронных уровней для центров СИ и центров чувствительности относительно дна зоны проводимости кристалла  $\text{AgBr}$  [9, с. 304]

## § 11. Регрессия центров скрытого изображения

Регрессией скрытого изображения называется разрушение центров СИ при хранении экспонированного эмульсионного слоя. В результате регрессии плотность почернения экспонированного слоя при его проявлении через некоторое время после освещения оказывается меньше, чем проявленного сразу после освещения [9, с. 290]. Регрессия скрытого изображения особенно велика на зольях  $\text{AgBr}$ . Введение желатины значительно ослабляет регрессию. Резко уменьшает регрессию СИ введение в эмульсию солей золота. Так же влияет понижение  $p\text{Ag}$  и увеличение  $p\text{H}$ . Внутреннее СИ менее подвержено регрессии, чем поверхностное. Регрессия ослабляется при удалении из слоя  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (в вакууме, в атмосфере азота). Ускорение регрессии СИ вызывают десенсибилизирующие красители.

Влияние указанных факторов на регрессию СИ находит объяснение в рамках рассмотренной ранее схемы окисления частиц серебра кислородом с участием протонов воды (реакции (28), (31)). Кроме того, рассматривается механизм термического разрушения центров СИ [9, с. 292]: сначала происходит термическое выделение из этих центров электронов, после чего из них уходят ионы серебра. Такой механизм регрессии подобен эффекту Гершеля с тем лишь различием, что электроны из центров СИ при регрессии выделяются не оптически, а термически. Вероятнее всего, что при регрессии СИ работают оба механизма, т. е. первоначально термически распадаются частицы  $\text{Ag}_n^0$ , а затем электроны связываются кислородом и протонами воды по схеме:



В отдельных случаях наряду с ослаблением поверхностного СИ наблюдается усиление внутреннего, по-видимому, в результате перехода электронов, термически освобожденных с поверхностных центров, внутрь кристаллов и нейтрализации их там подвижными ионами серебра [9, с. 294].

## § 12. Соляризация

У обычных негативных фотоматериалов увеличение экспозиции  $H$  вызывает увеличение проявленной плотности изображения  $D$  (в виде характеристической кривой). Однако для некоторых эмульсий характерно наличие точки на характеристической кривой, дальше которой увеличение  $H$  ведет к уменьшению  $D$  (рис. 77). Это явление, называемое *соляризацией*, можно использовать для прямого получения позитивного

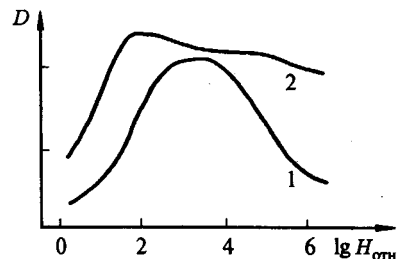


Рис. 77. Характеристические кривые с областью соляризации при двух временах проявления: 1 — 4 мин, 2 — 16 мин [9, с. 296]

изображения [1, с. 181]. Соляризация впервые наблюдалась на фотографиях Солнца, от чего и произошло это название. В настоящее время можно считать общепринятым следующее объяснение соляризации, впервые предложенное Люппо-Крамером. Бром (атомарный или молекулярный), выделяющийся при фотохимическом разложении  $\text{AgHal}$ , выходит из решетки и реагирует с желатиной, окружающей кристалл. Пока экспозиции невелики, весь выделяющийся бром связывается либо примесными центрами, либо желатиной и при дальнейшей обработке заметного влияния не оказывает. Однако, когда экспозиции становятся очень большими и желатина не в состоянии полностью связать весь выделяющийся бром, частично происходит обратное соединение брома с серебром скрытого изображения (ребромирование серебра). В результате этого на поверхности серебряных частиц, образующих СИ, появляется тонкая пленка  $\text{AgBr}$ , защищающая серебро от действия проявителя и тем самым тормозящая процесс проявления [18, с. 63].

Это объяснение хорошо согласуется почти со всеми экспериментальными данными о соляризации. При длительном проявлении соляризация уменьшается вследствие растворения пленки  $\text{AgBr}$  сульфитом натрия, содержащимся в проявляющем растворе (рис. 77). Введение в эмульсию акцепторов брома ( $\text{NaNO}_2$ , семикарбазон ацетона и др.) также устраняет соляризацию.

## Глава 4

# Спектральная сенсibilизация галогенидов серебра

## § 1. Общие сведения о спектральной сенсibilизации

Спектральная область поглощения излучения галогенидами серебра ограничивается в основном синей и более коротковолновой областью спектра ( $\lambda < 520$  нм). Для очувствления  $\text{AgHal}$  в видимой и инфракрасной областях спектра применяется *спектральная сенсibilизация* органическими красителями, поглощающими свет в соответствующей зоне спектра и передающими энергию фотовозбуждения галогениду серебра.

Спектральная сенсibilизация была открыта в 1873 г. профессором Германом Фогелем [50] и является одним из важнейших событий в истории фотографии [51]. Спектральная сенсibilизация открыта на 34 года позднее, чем сама фотография, и при том совершенно случайно. При фотографировании спектра солнечного света Фогель заметил, что галогенидосеребряная пластина английского производства от Стюарта Вортли из Лондона имела чувствительность не только к фиолетовым и синим лучам, но и к зеленым, т. е. в той зоне спектра, где по образному выражению Фогеля «для фотографии царил темная ночь». Сам он так описывает это событие: «Из Англии я получил несколько сухих пластинок с  $\text{AgBr}$ , которые были изготовлены Вортли для продажи способом, частично державшимся в секрете. Эти пластинки были мной экспонированы спектром, и к своему удивлению я обнаружил, что в зеленой области спектра, т. е. на линии E они были чувствительнее, чем в голубой области на линии F... Это обстоятельство побудило меня провести более подробное исследование светочувствительности бромидов серебра к спектральным цветам». Фирма сообщила, что пластинки наряду с нитратом урана, гуммиарабиком и галловой кислотой содержат желтый противореольный краситель. Так как чувствительность фотопластинки в зеленой зоне спектра исчезала, если краситель растворялся в спирте, Фогель естественно связал это необычное действие с желтым красителем. Далее им был сделан следующий шаг, который по сути и составляет открытие явления спектральной сенсibilизации. Он осуществил спектральную

сенсibilизацию коллоидных AgBr-пластинок к желтым и зеленым лучам трифенилметановым красителем корралином. Затем он попытался применить и другие красители, такие, как анилиновый зеленый и альдегидный зеленый, и ему удалось добиться спектральной сенсibilизации до  $\sim 660$  нм. Таким образом, случайный поначалу экспериментальный факт благодаря таланту и проницательности Фогеля стал открытием нового явления, практически незамедлительно нашедшего применение.

Выдающееся открытие Фогеля позволило очувствить галогенид серебра по всему видимому и ближнему инфракрасному диапазону спектра вплоть до  $\sim 1500$  нм. В зависимости от зоны спектральной сенсibilизации фотоматериалы делятся на ортохроматические, изоортохроматические, изохроматические, панхроматические, изопанхроматические, панинфрахроматические и инфрахроматические. На рис. 78 показана спектральная чувствительность ряда фотоматериалов в зависимости от длины волны излучения. Собственная чувствительность несенсибилизированной эмульсии (а) ограничена ультрафиолетовыми, фиолетовыми, синими и частично голубыми лучами. Ортохроматические материалы (б) (орто — точный, хромос — цвет, по-гречески) имеют дополнительную чувствительность к желтозеленым и желтым лучам при пониженной чувствительности в зеленой зоне. Изоортохроматические (в) подобны ортохроматическим, однако без провала в зеленой зоне. Чувствительность изохроматических (г) простирается вплоть до оранжевых лучей. Панхроматические материалы (д) (пан — всеобщий, по-гречески) светочувствительны ко всему видимому спектру от фиолетовых до красных лучей с пониженной чувствительностью к зеленым лучам. В отличие от них, изопанхроматические (е) равномерно очувствлены в видимом диапазоне спектра и являются наиболее совершенным фотографическим материалом. Панинфрахроматические (ж) фотослои чувствительны в красной и в самом начале инфракрасной области спектра. И, наконец, инфрахроматические (з) материалы (инфра — под, по-латински) чувствительны к инфракрасным (ИК) лучам с  $\lambda > 720$  нм. В настоящее время граница ИК-чувствительности простирается до  $\sim 1500$  нм ( $\sim 1,5$  мкм).

## § 2. Полиметиновые красители: классификация, номенклатура

Спектральными сенсibilизаторами AgHal могут быть красители самого разнообразного строения. Однако практически применяемые, наиболее эффективные сенсibilизаторы принадлежат к классу интенсивно поглощающих свет *полиметиновых красителей*. Они, кроме того, часто называются *цианиновыми красителями*. Термин *цианиновый краситель* сложился исторически и произошел от названия одного из первых красителей на основе хинолина (простой цианин).

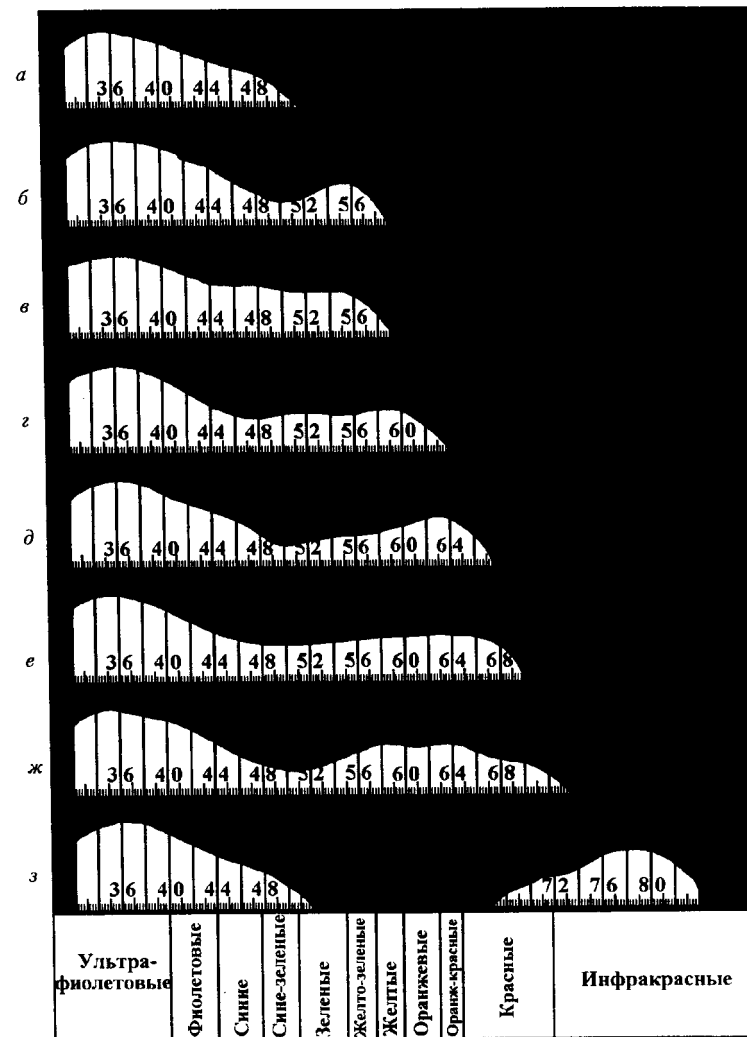
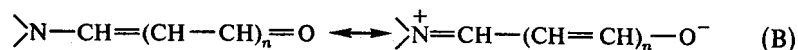
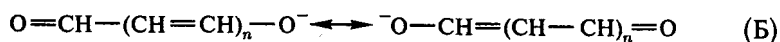
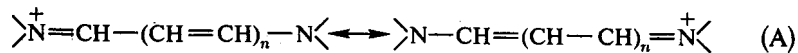


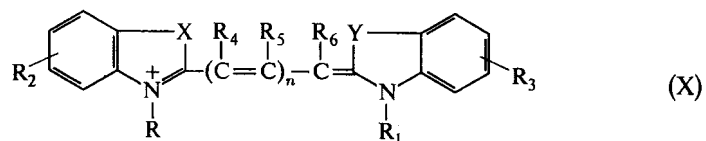
Рис. 78. Спектральная чувствительность фотоматериалов с различной сенсibilизацией: а — несенсибилизированный, б — ортохроматический, в — изоортохроматический, г — изохроматический, д — панхроматический, е — изопанхроматический, ж — панинфрахроматический, з — инфрахроматический

Полиметиновые красители выделяются среди других многочисленных типов красителей очень высоким коэффициентом поглощения света в видимой и ИК-зонах спектра. Коэффициент экстинкции для них дости-

гает максимальной величины  $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Это определяется особенностями строения хромофорной системы красителей. Основными типами светопоглощающих хромофоров в полиметиновых красителях (ПМК) являются системы амидиниевого иона (А), карбоксильного иона (Б) и биполярная амидная (В):

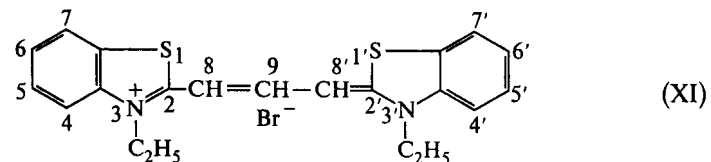


На схемах (А)–(В) изображены предельные (резонансные) структуры соединений. Характерным свойством этих хромофорных  $\pi$ -сопряженных систем является наличие нечетного числа  $(2n + 1)$  метиновых групп  $(-\text{CH}=\text{CH}-)$  между заряженными полярными атомами или группировками. В случае амидиниевого иона (А) такими полярными структурными элементами является положительно заряженные четвертичные атомы азота; для системы карбоксильного иона (Б) — отрицательно заряженные карбоксильные атомы кислорода. Для формально нейтральной амидной системы (В) атомы, находящиеся на концах хромофорной системы  $(\text{>N}^+=\text{и}-\text{O}^-)$ , заряжены противоположно — положительный заряд на четвертичном азоте, а отрицательный на карбоксильном кислороде. Красители типа (А) являются катионными, (Б) — анионными и (В) — нейтральными, вернее, внутриионидными. Как правило, концевые атомы азота и кислорода входят в состав гетероциклических остатков — бензтиазола, бензоксазола, бензимидазола, хинолина, индоленина, роданина, тиогидантоина и др. Поэтому полиметиновые красители типа амидиниевого иона А в более общей форме можно представить в виде формулы (X):

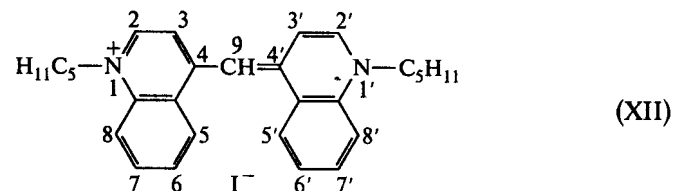


где в случае бензтиазольного производного  $(\text{X}, \text{Y} = \text{S})$ , бензоксазольного  $(\text{X}, \text{Y} = \text{O})$ , бензимидазольного  $(\text{X}, \text{Y} = \text{NR})$ , хинолинового  $(\text{X}, \text{Y} = -\text{CH}=\text{CH}-)$ , индоленинового  $(\text{X}, \text{Y} = \text{C}(\text{R})_2)$  и т.д.; для несимметричных красителей  $\text{X} \neq \text{Y}$  (например,  $\text{X} = \text{O}$ , а  $\text{Y} = \text{S}$ ); R и R<sub>1</sub> — углеводородные радикалы, R<sub>2</sub> ÷ R<sub>6</sub> — различные заместители, n = 0–7, Z<sup>-</sup> анион. Для примера приведем структуры некоторых наиболее известных красителей формулы (X). Долгое время в качестве эффективного

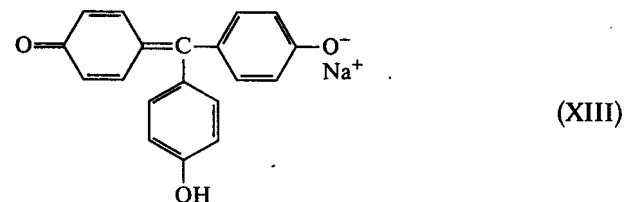
спектрального сенсбилизатора применялся краситель производный бензтиазола формулы (XI):



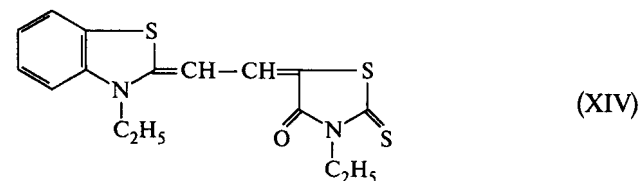
Этот краситель был синтезирован А. Гофманом в 1887 г. Открыватель спектральной сенсбилизации Г. Фогель в 1875 г. применил для очувствления AgHal простейший цианин формулы (XII), давший название целому классу красителей:



Цианин (XII), производный хинолина, был синтезирован в 1856 г. Вильямсом. Самым же первым сенсбилизатором, использованным Г. Фогелем в 1873 г. был трифенилметановый краситель корралин (XIII), относящийся к типу карбоксильного иона (Б):



Примером красителя амидной структуры (В) может служить простейший производный роданина *мероцианиновый* краситель (XIV).



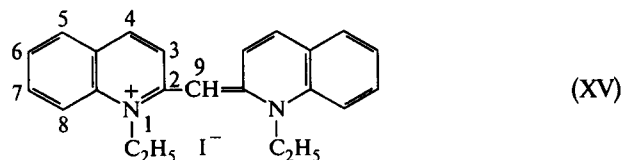
Полиметиновые красители катионного типа (А) (формула (X)) часто называют, как уже отмечалось ранее, цианиновыми.

Цианиновые красители можно разделить по трем признакам: по длине внешней полиметиновой цепи  $(2n + 1)$ , по гетероциклическим остаткам,

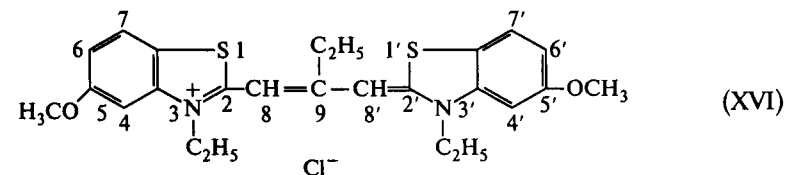
связанным полиметиновой цепью, и по месту присоединения полиметиновой цепи. Просто цианины имеют во внешней цепи лишь одну метиновую группу (см. формулу (XII)). Иначе они называются монометицианинами. Карбоцианины имеют три метиновых группы (см. формулу (XI)). Другое их название — триметинцианины. Дикарбоцианины соответственно имеют пять метиновых групп (две виниленовые и одну метиновую), трикарбоцианины — семь метиновых групп и т.д. Такая номенклатура цианинов (английская) сложилась исторически.

В соответствии с гетероостатками, входящими в молекулу цианинового красителя, в его название вводится корень, характеризующий гетероостаток. Если в молекулу входят остатки бензтиазола, то добавляется «тиа», бензоксазола — «окса», бензселеназола — «селена», бензимидазола — «имида», индоленина — «индо», хинолина — «хино» и т.д. Таким образом, краситель формулы (XI) будет *тиакарбоцианином*, а формулы (XII) — *хиноцианином*. Простейшие цианиновые красители структуры А, у которых атомы азота не входят в состав гетероциклов, называются *стрептоцианинами* (стрептос — цепочка, по-гречески).

Для обозначения места присоединения цепи к гетероциклическому ядру, а также заместителей в ядрах применяют нумерацию атомов, принятую для гетероциклов. Нумерация начинается от гетероатома с наибольшим атомным весом и ведется по направлению к ближайшему углеродному атому, имеющему заместитель с наибольшим атомным весом (в цианинах — к атому, связанному с цепью). В конденсированных гетероциклах с бензольным ядром нумеруются только те атомы бензольного кольца, у которых могут быть заместители. Номера атомов углерода в полиметиновой цепи являются продолжением номеров атомов в гетероциклах. Название цианина образуется в следующем порядке: сначала указывается положение и наименование заместителей в гетероостатках, в полиметиновой цепи и место присоединения цепи (если оно неоднозначно), затем корень, характеризующий гетероостатки, далее наименование красителя в соответствии с длиной внешней полиметиновой цепи и, наконец, указывается наименование противоиона. В соответствии с правилами название красителя формулы (XI) будет: 3, 3'-диэтилтиакарбоцианинбромид. Для красителя формулы (XII) — 1, 1'-диамил-4, 4'-хиноцианинийодид. Название его аналога известного красителя *псевдоцианина* формулы (XV):

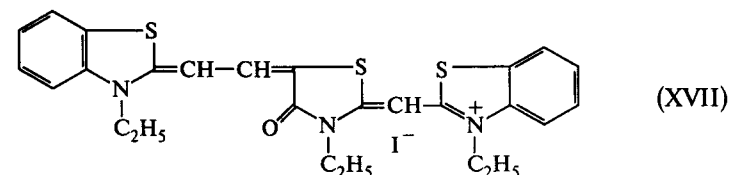


будет следующим — 1, 1'-диэтил-2, 2'-хиноцианинийодид. Приведем еще название более сложного тиакарбоцианина формулы (XVI):



3, 3'-диэтил-5, 5'-диметокси-9-этилтиакарбоцианинхлорид. В настоящее время рекомендована система обозначения IUPAC.

На номенклатуре красителей типа карбоксильного иона (Б) и амидного типа (В) мы не останавливаемся. Подробные сведения о них можно найти в [1, с. 194; 18, с. 308]. Красители типа (Б) называют *оксонолами*. Практически более важные амидные красители типа (В), называют *мероцианинами*. Их название происходит от греческого слова «мерос» — часть, так как они содержат лишь одну из гетероциклических группировок, в отличие от цианинов, имеющих две такие группировки (см. формулу (XIV)). Сопряженный кислород (карбоксильный) включен в гетероциклическую систему роданина или тиогидантоина. Кроме того, необходимо упомянуть практически важный класс полиметиновых красителей *родацианинов*. Они получили применение в цветных фотоматериалах. Родацианины представляют собой мероцианины, к которым через метиновую группу присоединен второй азотосодержащий гетероцикл. Родацианины подобно цианинам являются катионными красителями. Формула одного из родацианинов (XVII) приведена ниже.



Таким образом, классификацию полиметиновых красителей можно подытожить в виде схемы:





### § 3. Основные представления о цветности красителей

Для полиметиновых красителей установлены основные соотношения между их цветностью (максимумом поглощения и интенсивностью полосы поглощения) и структурой молекул. Прежде всего, изучено влияние длины внешней полиметиновой цепи на спектры поглощения красителей, а, следовательно, на спектр сенсбилизации. В *винилологическом* ряду цианиновых красителей, как правило, удлинение цепи на одну виниленовую группу ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) приводит к смещению максимума поглощения приблизительно на 100 нм в сторону более длинных волн. На рис. 79 приведены кривые поглощения растворов красителей формулы (XVIII) в метаноле [1, с. 196].

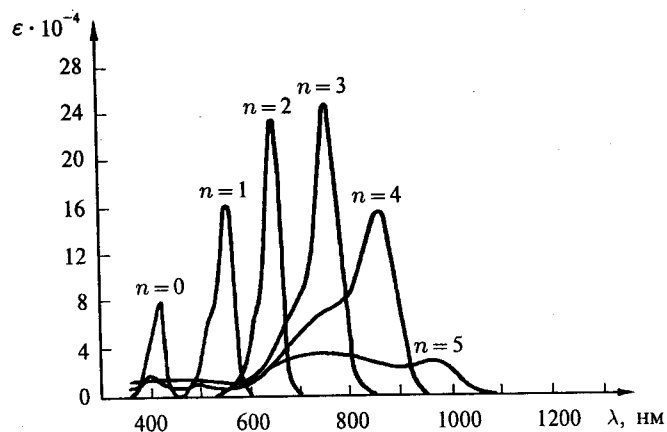
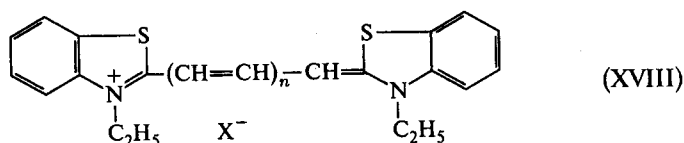


Рис. 79. Спектры поглощения красителей винилологического ряда тиополикарбоцианинов в метаноле [1, с. 196]

Согласно рис. 79 при удлинении метиновой цепи от  $n = 0$  до  $n = 5$  наблюдается сдвиг  $\lambda_{\text{полг}}^{\text{макс}}$ , а для красителей в интервале  $n = 0-3$  рост коэффициента экстинкции ( $\epsilon$ ). В таблице 4 приведены максимумы поглощения тиополикарбоцианинов формулы (XVIII) в этаноле и на AgHal (для  $n = 0-6$ ).

Таблица 4. Максимумы поглощения тиополикарбоцианинов (XVIII)

Краситель	n	Максимум, нм	
		Поглощения в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сенсбилизации AgHal
Тиацианин	0	425	450
Тиакарбоцианин	1	560	590
Тиадикарбоцианин	2	655	700
Тиатрикарбоцианин	3	761	810
Тиатетракарбоцианин	4	872	940
Тиапентакарбоцианин	5	985	1030
Тиагексакарбоцианин	6	1100	1150

Длинноволновый сдвиг  $\Delta\lambda \cong 100$  нм наблюдается в ряду тиополикарбоцианинов с  $n = 1-6$ . Сдвиг  $\Delta\lambda$  при переходе от тиацианина ( $n = 0$ ) к тиакарбоцианину ( $n = 1$ ) больше 100 нм, что связано со стерическими препятствиями в тиацианине.

Характер гетероциклических ядер так же, как и длина внешней полиметиновой цепи, сильно влияет на положение максимума поглощения красителя. Брукер, систематизировав экспериментальные данные, построил диаграмму (рис. 80), наглядно представляющую расположение максимумов поглощения виниленовых гомологических рядов симметричных цианиновых красителей с различными гетероциклическими ядрами, содержащими во всех случаях при атомах азота этильные группы [52, с. 219]. Число  $n$  указывает количество виниленовых групп. Брукер связал цвет красителей с основностью гетероциклических ядер. Согласно диаграмме рис. 80, с ростом основности наблюдается тенденция углубления цвета красителя. Существенное влияние на окраску ПМК оказывают заместители в ядрах и в полиметиновой цепи, и, прежде всего, электронодонорный или электроноакцепторный характер заместителей. Таким образом, своеобразие структуры полиметиновых красителей позволяет широко варьировать цветность соединений, что достигается либо изменением длины полиметиновой цепи, либо изменением типа гетероциклического ядра, либо введением заместителей в ядра или в цепь.

Современные представления о цветности  $\pi$ -сопряженных систем, к которым относятся полиметиновые красители, основаны на выводах теории молекулярных орбиталей (МО) в различных ее приближениях (МО ЛКАО, ППП, CNDO и др.) [53]. Для симметричных цианинов весьма корректные результаты получаются в приближении Хюккеля (МОХ). В рамках представлений о молекулярных орбиталях поглощение света красителем связано с переходом электрона с верхней заполненной молекулярной орбитали (ВЗ) на нижнюю вакантную (НВ). Это иллюстрируется рис. 81, согласно которому энергия кванта света, поглощенного молекулой, равна разности между энергией нижней вакантной МО ( $\epsilon_{\text{НВ}}$ )

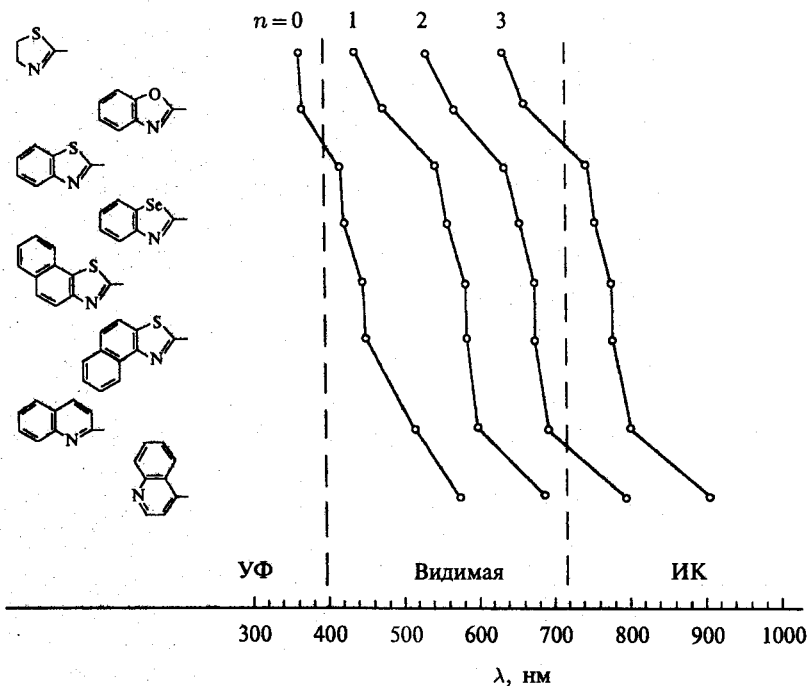


Рис. 80. Положение максимумов поглощения в метаноле для виниленовых серий цианинов в зависимости от типа гетероциклических ядер [52]

и верхней занятой МО ( $\epsilon_{ВЗ}$ ):

$$\Delta E = h\nu = \epsilon_{НВ} - \epsilon_{ВЗ}. \quad (35)$$

Переходы между другими орбиталями также возможны, но они менее вероятны.

Квантово-химические расчеты, выполненные Тани и Кикучи методом МОХ для триаполикарбодицианинов строения (XVIII), показали [54], что по мере удлинения полиметиновой цепи наблюдается сближение уровней  $\epsilon_{НВ}$  и  $\epsilon_{ВЗ}$  (см. рис. 82), т. е. уменьшается величина поглощаемого кванта света и, как следствие, имеет место длинноволновый сдвиг поглощения. Расчетные величины  $\lambda_{\text{полл}}^{\text{полл}}$  (из значений  $\Delta E = h\nu$ ) коррелируют с экспериментальными максимумами поглощения (рис. 83). В методе МОХ хорошо передается влияние различных гетероциклических ядер и заместителей на цветность красителей. Для примера на рис. 84 приведены диаграммы уровней триакарбодицианинов с различными заместителями в мезо-положении цепи. Как следует из рис. 84, введение электронодонорной аминогруппы раздвигает уровни  $\epsilon_{НВ}$  и  $\epsilon_{ВЗ}$  и смещает поглощение в область более

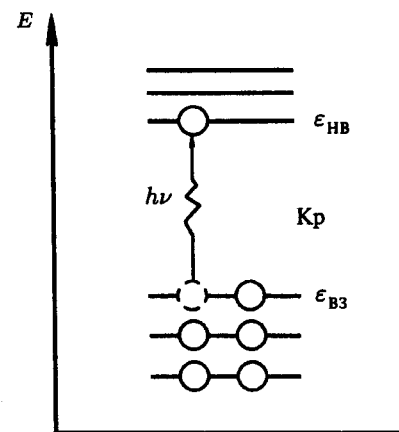


Рис. 81. Спектральный переход в молекуле красителя (Кр) в модели молекулярных орбиталей;  $\epsilon_{НВ}$  — нижняя вакантная орбиталь,  $\epsilon_{ВЗ}$  — верхняя занятая орбиталь

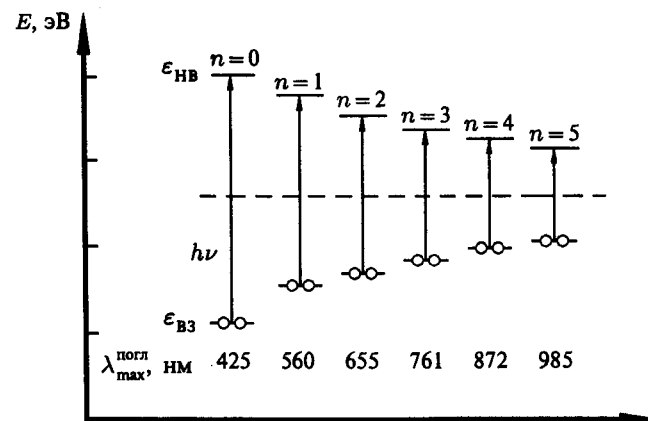


Рис. 82. Диаграмма энергетических уровней трицианиновых красителей формулы (XVIII) и максимумы поглощения в  $C_2H_5OH$

коротких длин волн, т. е. способствует повышению цвета (гипсохромный сдвиг; гипсос — высота, по-гречески) и, наоборот, электроноакцепторная циан-группа способствует сближению МО и длинноволновому сдвигу  $\lambda_{\text{полл}}^{\text{полл}}$ , т. е. углублению цвета (батохромный сдвиг; батос — глубина, по-гречески). Введение заместителей в это место цепи сравнительно мало влияет на положение  $\epsilon_{ВЗ}$ , однако существенно сказывается на положении уровня  $\epsilon_{НВ}$  — электронодонорная группа  $NHC_4H_9$  повышает этот уровень и, наоборот, электроноакцепторная CN-группа углубляет его.

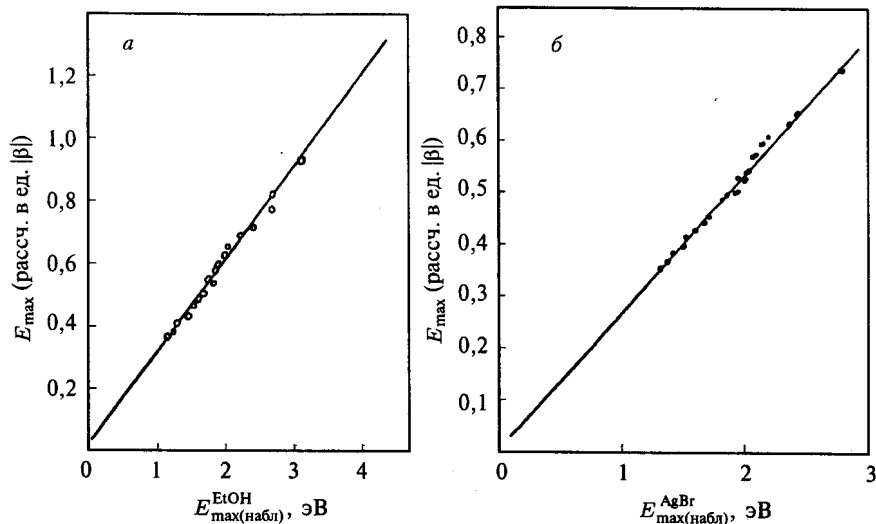


Рис. 83. Корреляция между рассчитанными величинами  $E_{\max}$  (МОХ) для цианиновых красителей и наблюдаемыми в метаноле (а) и при адсорбции на AgBr (б) [54]

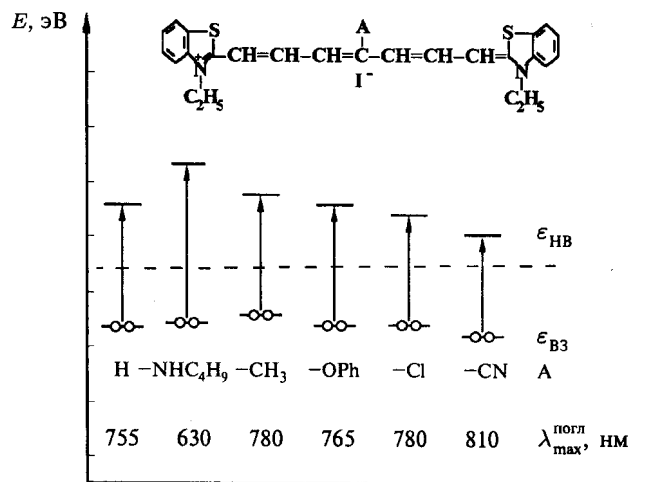


Рис. 84. Диаграммы энергетических уровней триарилметиновых красителей с заместителями в мезо-положении цепи и максимумы поглощения в ацетонитриле

## § 4. Полиметиновое состояние красителей

Своеобразие строения и свойств полиметиновых красителей, выдвигавшее этот класс красителей среди других, связано с так называемым *полиметиновым состоянием*, обусловленным наличием в  $\pi$ -системе нечетного числа сопряженных атомов углерода между полярными концевыми группами хромофорной системы (структуры (А), (Б), (В)). Идея существования полиметинового состояния была развита проф. З. Дэне [55]. Специфичность электронной структуры полиметиновых красителей способствовала широкому их применению в качестве спектральных сенсibilизаторов, несмотря на многочисленные попытки использования красителей других классов.

В чем своеобразие полиметинового состояния? Полиметиновое состояние существенно отличается от других известных состояний  $\pi$ -сопряженных систем — от полиенового состояния с четным числом метиновых групп ( $N$ ) и от ароматических соединений также с четным числом  $N$ . Для *полиенового* состояния  $X = (\text{CH}=\text{CH})_{N/2} = \text{X}$ , где  $X$  — концевые группы, характерны выровненность  $\pi$ -электронной плотности на метиновых атомах углерода вдоль цепи и альтернирование порядков связей (ординарные, двойные) (см. схему рис. 85).

Второе известное состояние  $\pi$ -сопряженной системы — *ароматическое*, также с четным  $N$ , характеризуется как выровненностью  $\pi$ -электронной плотности, так и порядков связей (полупорядковые связи).



Идеальное *полиметиновое* состояние  $X=(\text{CH})_N=\text{X}$  отличается как от полиенового, так и от ароматического состояния тем, что в нем нечетное число метиновых групп  $N$ , а поэтому наблюдается альтернирование  $\pi$ -электронной плотности на полиметиновой цепи и равные порядки  $\pi$ -связей (около полупорядковых). Эти свойства сохраняются и в фотовозбужденном состоянии полиметинового красителя, однако при этом имеет место обращение знака зарядов на метиновых атомах углерода. На диаграмме рис. 86 приведены  $\pi$ -электронные плотности на атомах углерода полиметиновой цепи для триарилметиновых строений (XVIII). Хорошо видно альтернирование заряда на цепи и его обращение в фотовозбужденном состоянии ( $S_1$ ).

Каковы следствия такого электронного строения полиметиновых красителей? Альтернирование зарядов вдоль хромофорной цепи и их обращение при фотовозбуждении определяет высокую степень поглощения света соединениями в видимой и инфракрасной областях спектра за счет эффективного взаимодействия с диполем световой волны. Коэффициенты экстинкции цианинов достигают максимальных для красителей



1. Полиеновое состояние	$X=(CH-CH)=X$ $N/2$	Выровненность $\pi$ -электронной плотности
N-четное	$O=CH-CH=CH-CH=O$	Альтернирование порядков связей
2. Ароматическое состояние		Выровненность $\pi$ -электронной плотности
N-четное		Выровненность порядков связей. Полуторные связи
3. Полиметиновое состояние	$X=(CH)_N=X$	Альтернирование $\pi$ -электронной плотности
N-нечетное	$O=CH-CH=CH-O^-$	Выровненность порядков связей. Полуторные связи

Рис. 85. Классификация  $\pi$ -сопряженных систем

значений  $\epsilon = 2 - 3 \cdot 10^5$  л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>. Кроме того, альтернирование зарядов в основном состоянии ( $S_0$ ) обуславливает хорошую адсорбируемость красителей на поверхности ионных кристаллов AgI, где также имеет место альтернирование зарядов, создаваемых ионами Ag<sup>+</sup> и I<sup>-</sup>.

Выровненность порядков связей в полиметиновой цепи красителей и приближение их к полуторным связям обуславливает жесткость молекулы и тем самым ее плоскостность. Данные рентгеноструктурного анализа для ряда симметричных красителей подтверждают этот вывод [1, с. 203]. Высокопрецизионный рентгеноструктурный анализ подтвердил теоретически предсказанную значительную выровненность для связей в ПМК производных бензимидазола, бензимидазола и других красителей, электронная структура которых приближается к идеальному полиметиновому состоянию. Вместе с тем длины связей могут несколько отклоняться от полуторных (1,39 Å), а углы между связями от 120°.

Согласно рентгеноструктурным данным, большинство молекул типичных сенсibilизаторов — почти плоские, с углами между плоскостями гетероколец меньше 15°. На рис. 87 приведены данные рентгеноструктурного анализа для кристалла простейшего цианина — стрептокарбоцианина [57]. Согласно приведенным результатам длины связей в поли-

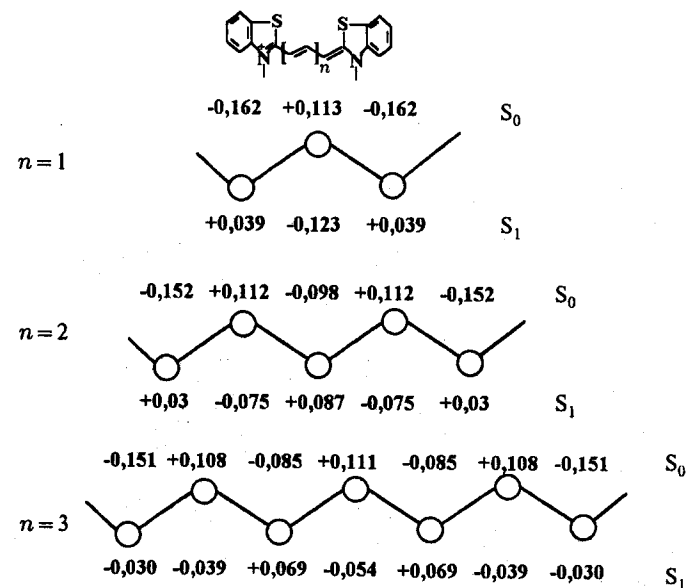
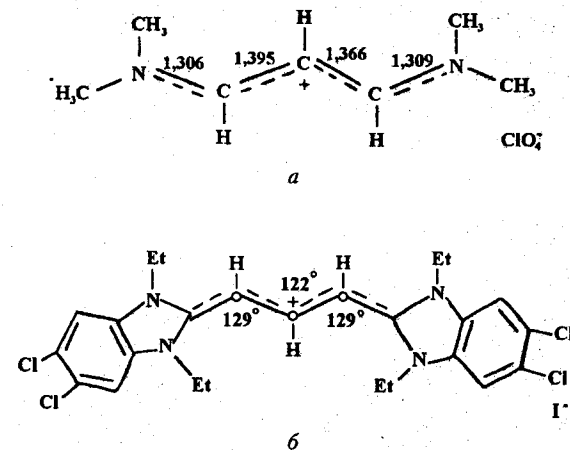
Рис. 86. Диаграммы распределения  $\pi$ -электронных плотностей в полиметиновой цепи тиополикарбоцианинов строения (XVIII) в основном ( $S_0$ ) и в первом фотовозбужденном ( $S_1$ ) состоянии [56]. Рассчитаны методом Паризера—Попла—Парра

Рис. 87. Рентгенографические структуры кристаллов стрептокарбоцианина (а) и имидакарбоцианина (б) [57]

метиновой цепи (1,395 и 1,366 Å) указывают на полную делокализацию  $\pi$ -электронов и на ее промежуточный характер между двойной ( $\sim 1,34$  Å) и ординарный (1,54 Å) в  $\pi$ -сопряженных системах полиенов. Для бензола с типичной полуторной связью расстояние C—C равно 1,40 Å. На этом же рисунке приведена рентгенографическая структура замещенного в ядрах имидакарбоцианина. Катион красителя близок к планарному. Угол связи между атомами углерода цепи равен  $122^\circ$  и, таким образом, приближается к теоретическому углу  $120^\circ$  для  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода в  $\pi$ -сопряженной системе. Жесткая планарная система способствует образованию узких селективных полос поглощения красителей. Планарность молекул полиметиновых красителей лежит в основе явления *агрегации* красителей.

Следует отметить, что для красителей с короткой внешней цепью возможны стерические затруднения при введении заместителей в цепь или в гетероциклические ядра, которые могут приводить к нарушению планарности красителя и, как следствие, к ухудшению полиметинового состояния. Это проявляется в уменьшении интенсивности поглощения света и в уширении полосы поглощения красителя. Известно, что в молекулах мезометилзамещенного тиахиномонометинцианина, 1,1'-диэтилхино (2)- и хино (4)-цианинов, угол между плоскостями гетероциклических систем составляет  $40\text{--}60^\circ$  [1, с. 203]. Неплоские красители, как правило, фотографически малоэффективны.

## § 5. Адсорбция сенсibilизирующих красителей на галогенидах серебра

Необходимым условием фотографической активности красителя является его адсорбция на микрокристаллах AgHal. Процесс адсорбции является экзотермическим, поэтому с повышением температуры количество адсорбированного красителя уменьшается. При адсорбции красителей на AgHal из раствора наблюдается изменение спектральных полос поглощения. Полоса поглощения мономерной формы красителя ( $M_{\text{адс}}$ ) имеет батохромный сдвиг максимума поглощения на  $\sim 10\text{--}80$  нм по сравнению с поглощением в растворе. Данные для производных бензтиазола приведены в табл. 4. Батохромный сдвиг молекулярной полосы зависит от поляризуемости субстрата (от показателя преломления) и поэтому возрастает в ряду AgCl, AgBr, AgI. Кроме того, он зависит от поляризуемости молекул красителя, а также от энергии спектрального перехода. Поэтому с ростом длины полиметиновой цепи красителей, например, в ряду красителей формулы (XVIII), батохромный сдвиг увеличивается от 25 нм для тиацианина ( $n = 0$ ) до 68 нм для тиатетракарбоцианина ( $n = 4$ ). Для более длинных красителей  $\Delta\lambda \cong 50$  нм.

При увеличении концентрации красителей в растворе наблюдается трансформация спектров адсорбированного красителя — наряду с  $M$ -полосой образуются новые полосы, батохромно сдвинутые относительно  $M$ -полосы ( $B$ -,  $J$ -полосы) или гипсохромно смещенные ( $D$ -,  $H$ -полосы). Происхождение этих полос становится понятным при изучении *изотерм адсорбции* красителей.

## § 6. Изотермы адсорбции красителей

Краситель, введенный в суспензию AgHal, распределяется между поверхностью микрокристаллов AgHal и диспергирующей средой так, что при данной температуре ( $T = \text{const}$ ) наступает равновесие между его адсорбированным и неадсорбированным количествами. Зависимость между равновесными концентрациями при  $T = \text{const}$  описывается *изотермой адсорбции*. На рис. 88 приведены наиболее характерные для цианиновых красителей типы изотерм. *Изотерма I* характерна для многих красителей. Это так называемый тип изотермы Ленгмюра. Аналитически она выражается в виде:

$$\frac{m}{M} = \frac{bC}{1 + bC}, \quad (36)$$

где  $m$  — количество красителя, адсорбированное определенной поверхностью адсорбента,  $M$  — количество адсорбированного красителя, соответствующее полному покрытию активной поверхности адсорбента мономолекулярным слоем красителя,  $C$  — концентрация свободного (неадсорбированного) красителя в равновесии с количеством  $m$ ,  $b$  — константа. Если адсорбция следует уравнению Ленгмюра, то в коор-

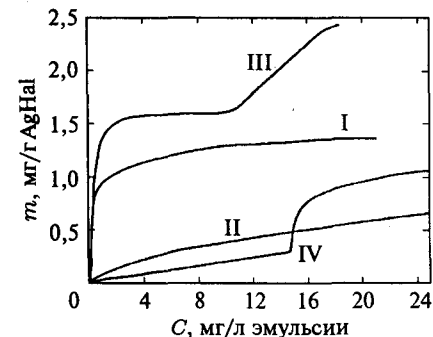


Рис. 88. Различные типы изотерм адсорбции цианиновых красителей на AgBr: I — типа изотермы Ленгмюра, II — типа изотермы Фрейндлиха, III — с многослойной адсорбцией, IV — с резким переломом, указывающим на изменение ориентации красителя

динах  $C/m - C$  ее изотерма линейна [52, с. 258]. Изотерма I имеет горизонтальный участок, соответствующий насыщению поверхности.

Изотермы адсорбции многих цианиновых красителей почти точно следуют типу I, а для других наблюдаются те или иные отклонения. Например, изотерма начинается не от нулевой точки, т. е. при нулевой равновесной концентрации красителя в растворе на  $AgHal$  может быть уже адсорбировано значительное количество красителя. Отсюда следует, что часть красителя, как правило небольшая, может быть адсорбирована необратимо. Это связано с существованием на поверхности МК  $AgHal$  ряда дефектных мест, которые адсорбируют краситель сильнее, чем остальная поверхность.

*Изотерма II* не имеет участка насыщения и описывается уравнением Фрейндлиха (изотерма Фрейндлиха):

$$m = kC^{1/n}, \quad (37)$$

где  $k$  и  $n$  — константы. Такие изотермы встречаются для некоторых мероцианинов [52, с. 259].

*Изотерма III* указывает на многослойную адсорбцию. Первый горизонтальный участок соответствует заполнению поверхности одним слоем молекул. За ним начинается довольно крутой и обычно непрерывный подъем, связанный с образованием нескольких слоев адсорбированных молекул. В некоторых случаях наблюдается второй горизонтальный участок, соответствующий адсорбции вдвое большего количества красителя, чем при однослойном покрытии поверхности  $AgHal$ . Это указывает на двухслойную адсорбцию красителя.

*Изотерма IV* имеет резкий перелом: при малых концентрациях краситель адсорбируется слабо, но, начиная с некоторой концентрации красителя, кривая резко поднимается вверх, напоминая с этого места изотерму Ленгмюра. Как будет показано дальше, такое изменение изотермы связано с изменением ориентации молекул красителя на поверхности  $AgHal$ , что сопровождается появлением новых полос поглощения.

Если предел насыщения поверхности  $AgHal$  красителем, адсорбция которого описывается изотермой Ленгмюра (изотерма I), соответствует полному покрытию поверхности монослоем, то можно вычислить площадь молекулы в том случае, когда известна площадь поверхности. На рис. 89 приведена проекция молекулы 3, 3'-диэтилтиакарбоцианина на плоскость и суммарные размеры (длина и ширина) молекулы [52, с. 260]. Площадь молекулы этого красителя, адсорбирующегося на поверхности плоскостью, равна  $\sim 173 \text{ \AA}^2$ . Как уже отмечалось, молекулы цианинов планарны. Если представить себе, что молекулы ориентированы на поверхности  $AgHal$  на длинном ребре перпендикулярно поверхности копланарно друг другу, то минимальная площадь, занимаемая адсорбированной молекулой, равна произведению ее длины ( $\sim 18,6 \text{ \AA}$ ) на толщину гетероциклического ядра ( $\sim 3,7 \text{ \AA}$ ), т. е.  $\sim 68 \text{ \AA}^2$ . Площадь, занимаемая

маловероятной ориентацией «концом» (длинная ось молекулы перпендикулярна к поверхности), равна  $\sim 34 \text{ \AA}^2$ .

Экспериментальное определение площади, приходящейся на одну молекулу 3, 3'-диэтилтиакарбоцианина, дало величину  $76 \text{ \AA}^2$ . Средняя площадь для 1, 1'-диэтил-2, 2'-цианина на  $AgBr$  оказалась также близкой величиной —  $74 \text{ \AA}^2$  [52, с. 260]. На основании полученных результатов был сделан вывод, что при мономолекулярном заполнении поверхности  $AgHal$  цианиновые красители должны быть ориентированы на длинном ребре перпендикулярно к поверхности. Поскольку длина катиона 3, 3'-диэтилтиакарбоцианина равна  $\sim 18,6 \text{ \AA}$ , а средняя площадь, занятая молекулой на микрокристалле, равна  $\sim 76 \text{ \AA}^2$ , то среднее расстояние между катионами красителя при насыщении поверхности в случае ориентации ребром будет  $4,1 \text{ \AA}$ . Для сравнения, вандерваальсова толщина бензольного кольца составляет около  $3,7 \text{ \AA}$ .

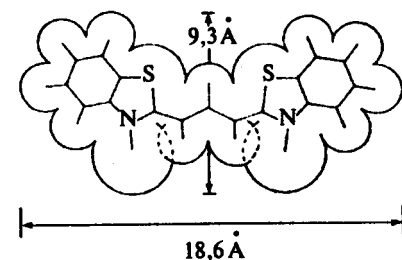


Рис. 89. Проекция катиона 3, 3'-диэтилтиакарбоцианина на плоскость [52, с. 260]

## § 7. Спектры поглощения красителей в растворах и в адсорбированном состоянии

Прежде, чем перейти к вопросу об изменениях в спектрах адсорбированного на  $AgHal$  красителя, рассмотрим трансформацию спектров в более простой системе — в водном растворе красителя. Пример изменения спектров поглощения водных растворов красителя с ростом их концентрации приведен на рис. 90 [52, с. 266]. Кривая поглощения сильно разбавленного раствора 1, 1'-диэтил-2, 2'-цианинхлорида (кривая 1) практически подобна кривой спиртового раствора с основным максимумом при  $\sim 525$  нм и побочным при  $\sim 490$  нм. Такой спектр приписывают отдельным изолированным молекулам красителя, находящимся под влиянием растворителя, но не взаимодействующим между собой. Побочный максимум и перегибы в коротковолновой области спектра представляют колебательные полосы, связанные с одновременным возбуждением всей электронной системы, а также некоторых колебаний отдельных атомов в сопряженной цепи красителя. При постепенном увеличении концентрации водного раствора наблюдается появление нового максимума  $D$ , смещенного в коротковолновую сторону, и одновременное уменьшение молекулярной полосы  $M$  (кривая 2).

Изменения такого типа наблюдались для многих классов красителей, включая цианины, мероцианины, трифенилметановые, ксантеновые, ро-

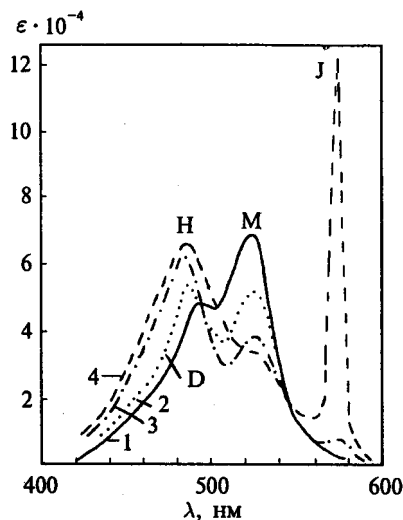


Рис. 90. Зависимость поглощения водных растворов 1,1'-диэтил-2,2'-цианинхлорида от молярной концентрации при 25°C. 1 —  $1,3 \cdot 10^{-5}$  М, 2 —  $1,3 \cdot 10^{-3}$  М, 3 —  $7,1 \cdot 10^{-3}$  М, 4 —  $1,4 \cdot 10^{-2}$  М [52, с. 266]

даминовые и др. красители. Считается, что новая полоса соответствует димерам (D). Вслед за образованием димеров происходит агрегация более высокой степени, обуславливающая гипсохромное смещение максимума от димерной полосы, а также его расширение (кривая 3). Это изменение спектра связывают с образованием полимолекулярных агрегатов. Эти агрегаты называют *H-агрегатами*, а соответствующие им полосы поглощения *H-полосами*.

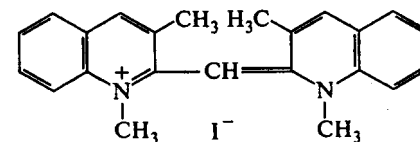
При концентрациях выше тех, при которых начинается H-агрегация, в спектре поглощения возникает интенсивная, чрезвычайно узкая полоса поглощения, впервые описанная в работах Джелли и Шайбе [52, с. 267]. Ее максимум при 573 нм батохромно смещен относительно M-полосы (кривая 4). Новая полоса в честь Джелли (Jelly) была названа *J-полосой*, а отвечающее ей агрегированное состояние *J-состоянием*. Считается, что J-агрегат, которому соответствует J-полоса, представляет собой полимолекулярное образование, в котором плоские молекулы красителя упакованы плоскость к плоскости. То есть структура J-агрегата подобна рассмотренной ориентации молекул при мономолекулярном покрытии поверхности AgHal. Однако сразу следует заметить, что не всегда мономолекулярное покрытие проявляется в образовании J-полосы, а следовательно, и J-агрегата. Поэтому ориентация плоскость к плоскости является необходимым, однако не обязательным условием формирования J-агрегата. Как мы покажем дальше, таким условием образования

J-агрегатов является определенный угол и характер упаковки плоских молекул в агрегат. При соблюдении этих условий возникает обобщенная система  $\pi$ -электронов в агрегате, что проявляется в батохромном сдвиге полосы поглощения и в уменьшении ее ширины, а следовательно, в увеличении интенсивности пика поглощения. Поглощение J-полосы обусловлено кооперативным действием всех молекул, образующих агрегат, и поглощенная энергия делокализована по всему агрегату. Такой процесс типичен для движения экситона, когда возбужденное состояние, возникающее при поглощении света одной молекулой в плотно упакованном агрегате, переносится от молекулы к молекуле за время, меньшее, чем период колебания молекул красителя.

В водном растворе J-агрегат состоит из многих молекул (от десятка до сотен). Согласно расчетам по мере присоединения дополнительных молекул к J-агрегату поглощение несколько смещается в длинноволновую область.

Агрегация красителей существенно облегчается на поверхности микрокристаллов AgHal. Уже отмечалось, что спектры поглощения малых количеств цианиновых красителей, адсорбированных на AgHal, воспроизводят их молекулярную полосу в спиртовом растворе, но с батохромным сдвигом, величина которого определяется показателем преломления адсорбента и строением красителя. При очень малых количествах адсорбированных красителей положение молекулярного максимума поглощения не зависит от концентрации, но с увеличением ее наблюдается сдвиг M-полосы до  $\sim 10$  нм в длинноволновую сторону без изменения формы, что свидетельствует о наличии межмолекулярного взаимодействия, при котором в основном сохраняется природа молекулярного поглощения. Эта полоса обозначается как измененная молекулярная или *B-полоса*, характеризующая *B-состояние* красителя [52, с. 269].

При более высоких концентрациях адсорбированного красителя начинается агрегация, и его спектр на микрокристаллах AgHal изменяется больше, чем в водном растворе, включая образование H-, J- и различных других полимолекулярных полос. Агрегация на поверхности AgHal обычно начинается при более низких концентрациях, чем в растворе, и многие красители, образующие J-агрегаты в эмульсии, не образуют их в водных растворах. Батохромный сдвиг максимума поглощения J-полосы относительно M-полосы может достигать 80–100 нм. Такое усиление агрегации (катализ) особенно свойственно красителям, имеющим отклонения от плоскостной структуры из-за стерических затруднений, например 1,1', 3,3'-тетраметил-2,2'-цианинийдииду (XIX).



(XIX)

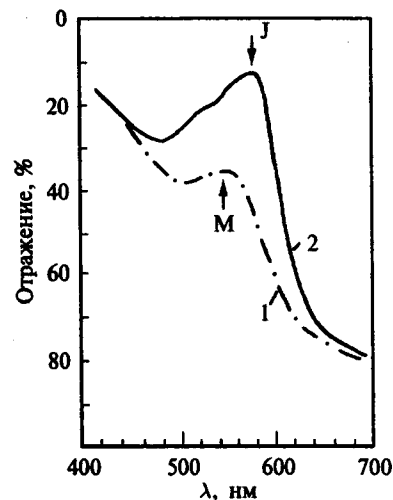


Рис. 91. Спектры отражения 1, 1', 3, 3'-тетраметил-2, 2'-цианиниодида в слое, адсорбированном на AgBr: 1 — концентрация ниже точки перелома на изотерме адсорбции, 2 — концентрация выше точки перелома (по Весту и Кэрролу) [18, с. 334]

Для него наблюдается изотерма IV (рис. 88). Спектры адсорбированного красителя ниже и выше точки перелома на изотерме значительно различаются (рис. 91). Согласно рисунку при заполнении поверхности микрокристаллов AgBr, соответствующем нижней части изотермы (до перелома), образуется M-полоса с максимумом около 550 нм. Когда же изотерма переходит точку перелома, в спектре поглощения появляется полоса с максимумом около 570 нм, соответствующим J-полосе. Таким образом, после точки перелома изотермы молекулы объединяются в J-агрегаты. До точки перелома молекулы адсорбируются плоскостью (плашмя), однако при увеличении поверхностной концентрации красителя они встают на ребро, образуя структуры J-агрегатов, в которых за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия соседних молекул появляется дополнительная энергия связи. Следует еще раз отметить, что ориентация молекулы на ребре при увеличении концентрации красителя не всегда сопровождается образованием J-агрегатов, а иногда сопровождается лишь незначительным bathochromным смещением M-полосы и появлением B-полосы.

Склонность красителей к J-агрегации зависит от многих факторов, в том числе от строения красителя. Например, стерически незатрудненный аналог красителя XIX 1, 1'-диэтил-2, 2'-цианинхлорид (XV), имеющий плоское строение, образует J-агрегаты в эмульсии при весьма низких концентрациях. Это иллюстрирует рис. 92.

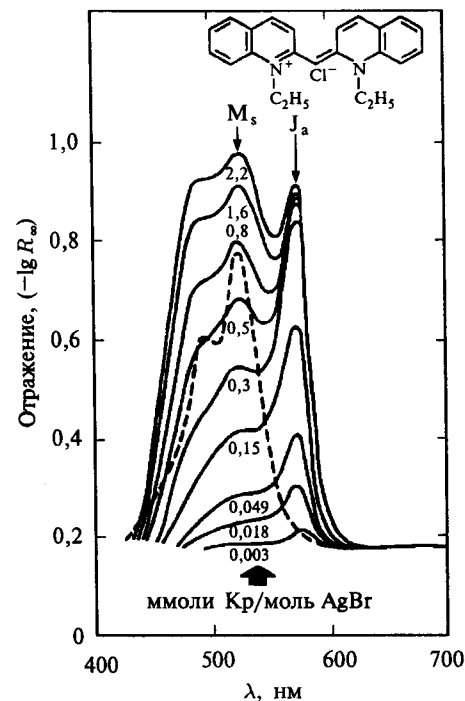


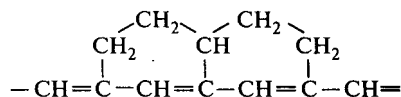
Рис. 92. Спектры отражения 1, 1'-диэтил-2, 2'-цианинхлорида в желатиновой дисперсии AgBr при изменении концентрации красителя в несколько раз. Пунктирная кривая относится к разбавленному водно-желатиновому раствору красителя [1, с. 242]

## § 8. Агрегация красителей: связь между агрегацией и строением красителей

Склонность к J-агрегации проявляют, как правило, монометин- и триметинцианины, т. е. красители с короткой внешней полиметиновой цепью. Реже наблюдается J-агрегация среди пентаметинцианинов (дикарбоцианинов) [52, с. 270]. Ди- и трикарбоцианины образуют на AgHal обычно H-, а не J-агрегаты. Это, прежде всего, связано как с плоскостностью молекул красителей, так и с возможностью существования цис-, транс-изомеров, количество которых увеличивается с удлинением полиметиновой цепи. J-агрегат представляет собой упорядоченную обобщенную  $\pi$ -систему из единообразно построенных структурных единиц — молекул. Поэтому всякое отклонение от единообразия в структурных элементах, в частности, за счет цис-транс-изомерии, затрудняет формирова-

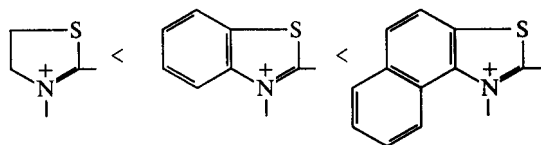


ние агрегатов. Например, только жесткое закрепление цепи с помощью полиметиленовых мостиков типа



в молекулах триакарбоцианинов, препятствующее цис-транс-изомеризации, позволяет наблюдать J-агрегацию красителей со столь длинной полиметиновой цепью в растворах.

Известно, что в случае тиа- и селенакарбоцианинов введение этильной или метильной групп в мезо-положение цепи способствует J-агрегации. Это также связывают с преимущественным существованием красителей в *N, N'*-цис-состоянии (моно-цис-изомер). Тенденция к J-агрегации почти полностью отсутствует у красителей, содержащих моноциклические ядра, например, тиазолина или пиридина и усиливается у производных бензтиазола, бензоксазола, бензселеназола, хинолина и, особенно, бензмидазола. Склонность к образованию этих состояний весьма облегчается введением дополнительных бензогрупп, как например, у производных нафтотиазола. Таким образом, способность к J-агрегации увеличивается в следующем ряду гетероциклов:



Такое влияние строения красителей на агрегацию, вероятно, отражает увеличение вклада межмолекулярного взаимодействия  $\pi$ -электронов с ростом числа бензоидных колец [52, с. 270]. J-агрегации способствует замена алкильных групп у атомов азота гетероциклов на кислотные группы — сульфоалкильные или карбоксильные. Такие красители бетаиновой структуры с суммарным отрицательным зарядом, как правило, растворимы в водных растворах, легче образуют упорядоченные структуры J-агрегатов.

Считается, что существенные различия красителей близкого строения в процессах J- и H-агрегации определяются небольшими пространственными изменениями в молекулах, изменяющими их склонность к такой взаимной ориентации, при которой возникает межмолекулярное взаимодействие, приводящее к появлению либо J-, либо H-агрегатов. По-видимому, J-агрегаты представляют собой более упорядоченные структуры, поэтому структурные требования к J-агрегирующимся красителям более жесткие, чем к H-агрегирующимся. Характерно, что некоторые

красители могут образовывать более чем по одной J- и H-полосе. Например, 5, 5'-дихлор-3, 3',9-триэтилтиакарбоцианин на некоторых AgHal-эмульсиях может образовывать две J-полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 638$  и 655 нм [52, с. 270], что по-видимому, определяется различным пространственным строением 2-х J-агрегатов.

Для многих типичных цианинов уменьшение свободной энергии при агрегировании  $\Delta G_{\text{ар}}$  сравнительно невелико (5–7 ккал/моль). Поэтому неудивительно, что небольшие изменения в системе, в которой происходит агрегация, заметно влияют на равновесие процесса агрегирования. Агрегация красителей в существенной степени зависит от огранки микрокристаллов AgHal. По-видимому, это определяется как различием межзонных расстояний на различных плоскостях микрокристаллов и общим зарядом поверхности, так и дефектностью поверхности AgHal. Так, например, октаэдрическая поверхность (111) микрокристаллов AgBr существенно более дефектна, чем кубическая (100). Поскольку агрегация, по-видимому, начинается на дефектах поверхности, то она должна быть облегчена на поверхности (111). При обычно используемом значении  $r_{\text{Br}} = 3,0$ , т. е. при избытке ионов  $\text{Br}^-$ , поверхность (111) преимущественно состоит из ионов  $\text{Br}^-$ , т. е. несет больший отрицательный заряд, чем поверхность (100). Так как молекула красителя сама заряжена, то зарядовое состояние поверхности микрокристалла также сильно влияет на агрегацию.

Проиллюстрируем влияние огранки микрокристаллов AgBr на J-агрегацию. Например, максимум J-полосы 1, 1'-диэтил-2, 2'-цианина в AgBr-эмульсии с кубическими микрокристаллами находится при 575 нм, а с октаэдрическими — при 571 нм. Очевидно, J-агрегация начинается на изломах ступеней, вершинах, ребрах и других дефектах поверхности, число которых зависит от индекса поверхности, но в дальнейшем продолжается на относительно правильных поверхностях. Особенно наглядно влияние огранки микрокристаллов AgHal проявляется на примере 9-метилтиакарбоцианинов, что иллюстрируется рис. 93. Из рис. 93 следует, что образование более длинноволновых J-агрегатов облегчается на октаэдрических микрокристаллах AgBr.

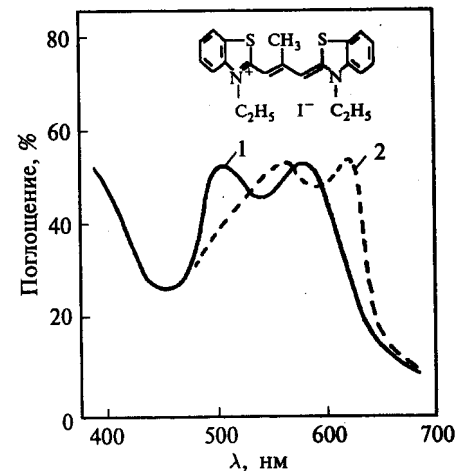
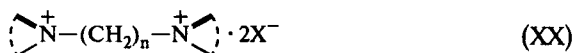


Рис. 93. Спектры отражения 3, 3'-диэтил-9-метилтиакарбоцианина в эмульсии с кубическими (1) и октаэдрическими (2) микрокристаллами AgBr [1, с. 248]

Существенное влияние на агрегацию оказывает галогенидный состав субстрата. Как правило, J-агрегация легче происходит на AgBr, чем на AgCl микрокристаллах. Увеличение содержания иодид-ионов в AgBr(I)-эмульсиях до определенного значения ( $\sim 3-6$  мол.%) способствует J-агрегации ряда красителей. Согласно [58], добавление иодид-ионов к AgBr-эмульсии с кубическими микрокристаллами приводит к образованию на вершинах и ребрах микрокристаллов иодида серебра, на котором облегчается J-агрегация. Естественно, что на J-агрегацию оказывает влияние концентрация ионов  $Ag^+$  и  $Hal^-$  в фотографической эмульсии. При избытке  $Ag^+$  адсорбция и J-агрегация катионных цианинов уменьшается. Оптимальной для адсорбции и агрегации подобных красителей на AgBr является величина  $pVg \cong 3$ . Прочно адсорбированные цианины нечувствительны к изменению концентрации ионов  $Vg^-$  в пределах  $pVg = 2-5$ , однако адсорбция некоторых катионных цианинов на AgBr сильно уменьшается с ростом концентрации  $Vg^-$  выше оптимального значения  $pVg$  [1, с. 244], что обусловлено конкуренцией ионов решетки и катионов красителей за места адсорбции. Для некоторых высокоосновных цианинов и для мероцианинов увеличение концентрации ионов  $Ag^+$  в определенных пределах способствует адсорбции, как правило, в М-состоянии, за счет образования комплексов с  $Ag^+$ . J-агрегации способствует введение в AgHal-эмульсию роданид ( $NCS^-$ ) и цианид ( $CN^-$ )-ионов, а также ряда органических веществ, например, бис-четвертичных солей азотсодержащих гетероциклических оснований (хинолина, бензимидазола и др.) общей формулы



где  $n \geq 2$ ,  $X^-$  — анион [59]. Присутствие  $H_2O$ , по-видимому, необходимо для J-агрегации. Например, 3, 3'-диметил-9-этилтиакарбоцианин адсорбируется на AgHal из спиртового раствора в М-форме и только в присутствии воды появляется J-полоса. Предполагается, что отдельные молекулы красителя в J-агрегате структурно соединены молекулами  $H_2O$  [52, с. 271]. Если по предположению Шеппарда молекулы воды образуют мостики, обеспечивающие структурообразование в агрегатах, то удаление воды при вакуумировании может вызвать разрушение структуры агрегатов или сдвиг в сторону мелких агрегатов, что наблюдалось на примере 5, 5'-дихлор-3, 3', 9-триэтилтиакарбоцианина [2, с. 401]. После вакуумирования J-полоса красителя, адсорбированного на зернах Липпмановской эмульсии, уменьшалась по интенсивности, однако после повторного напуска комнатного воздуха, содержащего  $H_2O$ , интенсивность J-полосы вновь возрастала.

## § 9. Структура агрегатов

Какова структура агрегатов, образующихся на поверхности AgHal, и в чем различие между J- и H-агрегатами одного и того же красителя? На основании рентгеноструктурных и расчетных данных для агрегатов красителей сделан общий вывод, что наиболее важным для спектральных свойств агрегатов является структурный параметр — угол упаковки молекул в агрегате [1, с. 225; 60]. Для наглядности агрегат можно представить в виде колоды карт. Угол сдвига карт в «распушенной» колоде и есть тот самый угол упаковки, определяющий спектральное поглощение агрегата. Структурный параметр  $\alpha$  представляет собой угол между длинными осями молекул красителей и осью, соединяющей эквивалентные атомы соседних катионов красителей, или осью агрегата (рис. 94). В соответствии с расчетными данными H-агрегатам соответствует угол  $\alpha = 60^\circ$ , а J-агрегатам более острые углы  $\alpha = 30^\circ$  и  $\alpha = 19^\circ$ . При этом чем меньше угол  $\alpha$ , тем сильнее батохромно смещена полоса поглощения J-агрегата.

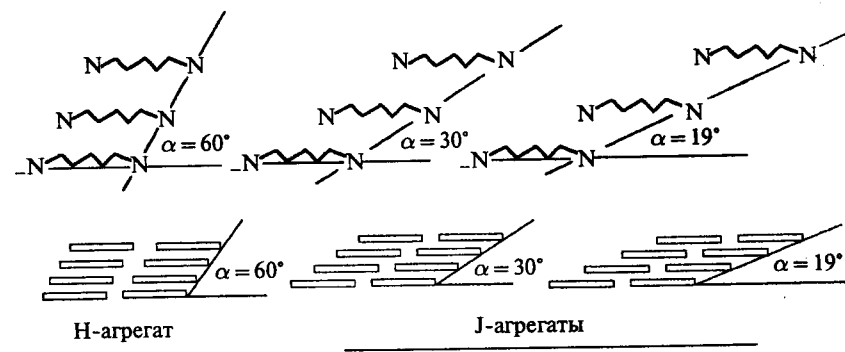


Рис. 94. Схематическое изображение структур H- и J-агрегатов цианиновых красителей;  $\alpha$  — угол упаковки агрегата [60; 1, с. 225]

В настоящее время наиболее обоснована двумерная структура Куна для J-агрегатов, так называемая структура «кирпичной кладки» с углом упаковки  $19^\circ$  (рис. 95, а). Расчеты по методу МО показывают, что для появления J-полосы поглощения в структуре «кирпичной кладки» требуется всего 3-5 молекул сенсбилизатора [1, с. 250].

Необходимо отметить, что некоторые красители, например, уже упоминавшиеся мезо-метилзамещенные тиакрбоцианины, при агрегации образуют двойные полосы поглощения — один из пиков поглощения при этом гипсохромно смещен относительно М-полосы, а другой, примерно равной интенсивности, смещен батохромно (рис. 93). Для таких агрегатов рассматривается структура типа «селодочной кости» (рис. 95, б).

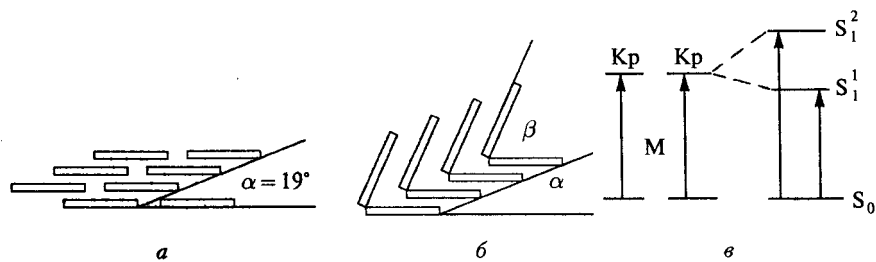


Рис. 95. Структура J-агрегата типа «кирпичной кладки» (а) и типа «селедочной кости» (б). Схема расщепления уровней в димерных фрагментах агрегата (в)

В таких агрегатах основным структурным элементом является димер красителя, который многократно повторяется (транслируется). Благодаря расщеплению уровней красителя в димере (по Давыдову) возникают два спектральных перехода (рис. 95, в), соотношение интенсивностей которых определяется углами  $\alpha$  или  $\beta$ . Для угла  $\beta = 90^\circ$  интенсивности двух переходов равны.

В настоящее время принято считать, что в J-агрегаты, образующиеся на поверхности реальных микрокристаллов  $\text{AgHal}$ -эмульсий, входит небольшое количество молекул красителей, в среднем от 4-х до 10, в зависимости от типа красителя [1, с. 224, 250; 60]. В растворах могут образовываться более крупные агрегаты. На рис. 96 приведена микрофотография люминесцирующих J-агрегатов оксакарбоцианина на реальном кубическом микрокристалле  $\text{AgBr}$  размером 1 мкм [61]. Из рисунка следует, что при практически применяемых концентрациях красителя J-агрегаты преимущественно вытянуты в одном направлении и невелики по размерам. Более протяженные J-агрегаты красителя были обнаружены Маскаски [62] на крупных микрокристаллах  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgCl}$ .

## § 10. Адсорбционные силы

Для понимания адсорбционных процессов очень важно знать, за счет каких сил происходит притяжение молекул или ионов красителей к поверхности  $\text{AgHal}$  и молекул друг к другу при формировании агрегатов красителей. Первоначально полагали, что адсорбция определяется только лишь электростатическим притяжением положительных ионов цианинов к поверхности  $\text{AgHal}$ , несущей в обычных условиях избытка  $\text{Hal}^-$  отрицательный заряд. Электростатические представления об адсорбции хорошо объясняют падение адсорбции катионов красителей по мере уменьшения отрицательного заряда поверхности  $\text{AgHal}$  с уменьшением концентрации  $\text{Hal}^-$  и с ростом концентрации  $\text{Ag}^+$ . Однако адсорбция имеет место и в точке нулевого заряда  $\text{AgHal}$ . В настоящее время большинство исследователей признают, что электростатическое притяжение

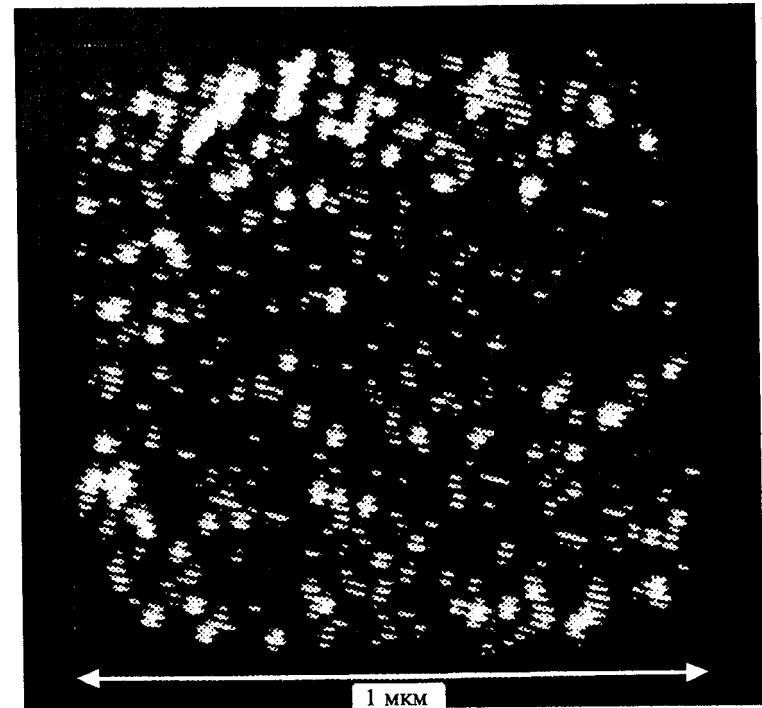


Рис. 96. Микрофотография люминесцирующих J-агрегатов оксакарбоцианина на кубическом микрокристалле  $\text{AgBr}$  размером 1 мкм [61]

хотя и играет заметную роль среди сил, обуславливающих адсорбцию, но не является основной причиной ее. Основную роль в адсорбции, по-видимому, играют вандерваальсовы силы, возникающие благодаря взаимодействию  $\pi$ -электронов  $\pi$ -сопряженной системы цианинов. Так как в вандерваальсовом взаимодействии красителя с субстратом участвуют все атомы  $\pi$ -системы, то изолированные молекулы, обуславливающие M-полосу поглощения, должны лежать на поверхности плоскостью. При увеличении концентрации адсорбированных молекул начинает уже проявляться вандерваальсово взаимодействие между молекулами красителя на поверхности. Это приводит к агрегации красителей и к появлению H- и J-полос поглощения. При этом  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие между параллельными плоскими молекулами красителей характеризуется энергией, большей, чем необходимо для изменения ориентации молекул из положения «плоскостью» в положение «ребром». Для красителей первоначально адсорбированных в виде мономеров, а затем по мере агрегации, участвующих в кооперативной адсорбции, наблюдается увеличение теплоты

адсорбции (до 2-х раз) за счет вклада межмолекулярного взаимодействия. Для J-агрегации оно может достигать 7 ккал/моль [1, с. 253; 58]. Положение анионов красителя в адсорбционном слое катионных цианинов известно неточно. Предполагается, что большинство анионов играет роль противоионов с внешней стороны адсорбционного слоя [52, с. 264].

Теплоты адсорбции красителей колеблются от 5–12 ккал/моль. При адсорбции часть энергии затрачивается на вытеснение с поверхности AgHal желатины и ионов, поэтому приведенные значения относятся к кажущейся энергии адсорбции. Истинная энергия связи красителей с AgHal, по-видимому, больше. Теплота адсорбции зависит от поверхностной концентрации красителей и, как правило, больше при малых концентрациях красителей в М-состоянии, т.е. при адсорбции на дефектах поверхности. Теплоты адсорбции непланарных красителей существенно меньше, чем планарных. Например, теплота адсорбции прочно адсорбирующегося 1, 1'-диэтил-2, 2'-цианина на микрокристаллах обычных фотографических эмульсий, содержащих 5% желатины, составляет ~ 12 ккал/моль (для первых порций красителя), а для непланарного аналога — 1, 1', 3, 3'-тетраметил-2, 2'-цианиниодида в тех же условиях теплота адсорбции всего ~ 7 ккал/моль.

Хотя спектрально сенсibilизируют лишь адсорбированные красители, однако простой зависимости между адсорбируемостью и эффективностью спектральной сенсibilизации не найдено. Поэтому адсорбция является лишь необходимым, но недостаточным условием спектральной сенсibilизации и высокоэффективные красители, как правило, хорошо адсорбируются на AgHal. В то же время эффективность спектральной сенсibilизации в не меньшей степени определяют и другие факторы, влияющие на сам процесс спектральной сенсibilизации. Эти вопросы являются предметом следующего раздела книги.

## § 11. Эффективность спектральной сенсibilизации

Эффективность спектральной сенсibilизации, создаваемой адсорбированным на микрокристаллах AgHal красителем (Кр), в значительной мере определяется строением спектрального сенсibilизатора, агрегационным его состоянием на поверхности микрокристалла, составом и огранкой микрокристаллов AgHal, типом химической сенсibilизации, присутствием в фотографической эмульсии различных неорганических и органических соединений и другими факторами. Для характеристики эффективности спектральной сенсibilизации введен критерий — относительный квантовый выход спектральной сенсibilизации  $\varphi_r$ . Суть критерия состоит в сравнении фотографической эффективности квантов

света, поглощаемых красителем («красных») и решеткой AgHal («синих»).

$$\varphi_r = \frac{n_{\text{AgHal}}}{n_{\text{Кр}}}, \quad (38)$$

где  $n_{\text{AgHal}}$  и  $n_{\text{Кр}}$  — число поглощенных квантов (фотонов) галогенидом серебра и красителем, соответственно, необходимых для получения одинакового числа проявляемых зерен на единицу площади эмульсионного слоя. Фотон, поглощенный адсорбированным красителем, может вызвать такой же фотографический эффект, как поглощенный галогенидом серебра, однако не больший. Как правило  $n_{\text{Кр}} > n_{\text{AgHal}}$ , а  $\varphi_r < 1,0$ . Относительный квантовый выход спектральной сенсibilизации определяется квантовым выходом первичного фотопроецесса передачи энергии фотовозбуждения от  $\text{Кр}^*$  к AgHal —  $\varphi_{\text{сенси}}$  и квантовым выходом вторичных темновых процессов, приводящих к образованию скрытого изображения —  $\varphi_{\text{си}}$ .

$$\varphi_r = \varphi_{\text{сенси}} \cdot \varphi_{\text{си}}. \quad (39)$$

Считается, что  $\varphi_r$  в значительной мере определяется квантовым выходом первичного акта спектральной сенсibilизации  $\varphi_{\text{сенси}}$ , который лимитирован конкурентными процессами: флуоресценцией фотовозбужденного красителя (фл), когда  $\text{Кр}^*$  из фотовозбужденного состояния  $S_1$  возвращается в исходное состояние  $S_0$  с испусканием кванта света (рис 97, а), термической безизлучательной дезактивацией возбужденной молекулы красителя за счет внутренней конверсии (вн. конв), когда энергия возбуждения переходит в тепловую энергию (рис. 97, б) и переходом в триплетные состояния (тр,  $S_1 \rightarrow T$ , рис. 97, в). Переход  $T \rightarrow S_0$  может сопровождаться фосфоресценцией ( $h\nu_{\text{фосф}}$ ). Сумма квантовых выходов сенсibilизации и всех конкурирующих процессов равна 1,0.

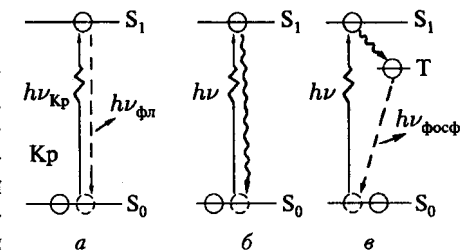


Рис. 97. Схема деградации фотовозбужденных состояний красителя.  $S_0$  — основное состояние,  $S_1$  — фотовозбужденное синглетное состояние красителя,  $T$  — триплетное состояние красителя

$$\varphi_{\text{сенси}} + \varphi_{\text{фл}} + \varphi_{\text{вн.конв}} + \varphi_{\text{тр}} = 1,0. \quad (40)$$

Квантовый выход спектральной сенсibilизации  $\varphi_{\text{сенси}}$  определяется соотношением скоростей всех упомянутых процессов в виде:

$$\varphi_{\text{сенси}} = \frac{k_{\text{сенси}}}{k_{\text{фл}} + k_{\text{тр}} + k_{\text{вн.конв}} + k_{\text{сенси}}} \quad [2, \text{с. 387}]. \quad (41)$$

Квантовый выход фотопроецесса в области поглощения AgHal  $\varphi_{\text{AgHal}}$  может быть близок к единице [1, с. 115]. Поэтому, если принять, что относительный квантовый выход спектральной сенсibilизации определяется

только эффективностью первичного акта, то

$$\varphi_r = \frac{\varphi_{\text{сенс}}}{\varphi_{\text{AgHal}}} \leq 1,0, \quad \text{т. е. определяется значением } \varphi_{\text{сенс}}.$$

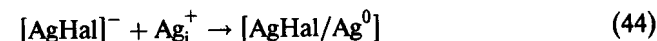
Как правило, для эффективных сенсibilизаторов, адсорбированных на AgHal, при комнатной температуре люминесценция не наблюдается, т. е.  $\varphi_{\text{фл}} \cong 0$ . Переход фотовозбужденных красителей в триплетное состояние для типичных сенсibilизирующих красителей практически не имеет значения, т. е.  $\varphi_{\text{тр}} \cong 0$  [2, с. 387]. И, наконец, для жестких структур цианинов в адсорбированном состоянии можно принять  $\varphi_{\text{вн.конв}} \cong 0$ . Следовательно, эффективность спектральной сенсibilизации AgHal красителями в основном должна определяться квантовым выходом спектральной сенсibilизации  $\varphi_{\text{сенс}}$ . От чего должна зависеть величина  $\varphi_{\text{сенс}}$ ? Иными словами, что определяет эффективность передачи энергии фотовозбуждения красителя к галогениду серебра, ибо в конечном счете скрытое изображение образуется на AgHal? Здесь мы подходим к вопросу о механизме первичного акта спектральной сенсibilизации.

## § 12. Основные модели спектральной сенсibilизации: переносом электронов от фотовозбужденного красителя к AgHal и резонансным переносом энергии возбуждения от красителя к галогениду серебра

Основной проблемой, которая возникает при спектральной сенсibilизации широкозонных полупроводников, в том числе галогенидов серебра, органическими красителями является проблема «дефицита» энергии. Теория спектральной сенсibilизации должна, прежде всего, объяснить, каким образом фотон меньшей энергии, поглощаемый спектральным сенсibilизатором, производит такое же фотографическое действие, как квант большей энергии, поглощаемый решеткой AgHal? Например, ширина запрещенной зоны AgBr равняется 2,6 эВ (граница поглощения ~ 500 нм), однако спектральная сенсibilизация красителями наблюдается во всем видимом и в ИК-диапазоне спектра, т. е. под действием квантов света с меньшей энергией, приблизительно от 2,0 до 1,0 эВ. В литературе рассматриваются два основных механизма спектральной сенсibilизации: 1) механизм переноса фотоэлектронов от возбужденной светом молекулы красителя ( $\text{Kp}^*$ ) на галогенид серебра и 2) механизм резонансного переноса энергии возбуждения красителя к AgHal [1, с. 286].

В первом случае  $\text{Kp}^*$  обменивается фотоэлектронами с AgHal, во втором электронами не обменивается, а обменивается лишь энергией.

Механизм электронного переноса в процессе спектральной сенсibilизации в рамках зонной модели AgHal рассмотрели в 1938 году Р. Герни и Н. Мотт [37]. На рис. 98, а приведена схема процесса. Согласно Герни и Мотту, фотоэлектрон с фотовозбужденного уровня красителя  $\epsilon_{\text{НВ}}$  переходит в зону проводимости AgHal, т. е. как и при поглощении света галогенидом серебра. После переноса электрона от  $\text{Kp}^*$  к AgHal образуется катион-радикал красителя  $\text{Kp}^+$  с незаполненным электронным уровнем  $\epsilon_{\text{ВЗ}}$  (дырка красителя). Схематически процесс спектральной сенсibilизации можно записать:



В этой схеме стадия (44) соответствует образованию скрытого фотографического изображения при рекомбинации захваченного на ловушке фотоэлектрона с межузельным ионом серебра. Таким образом, по результату спектральная сенсibilизация аналогична непосредственному поглощению света AgHal, за исключением того, что в этом случае образуется другая дырка — дырка красителя.

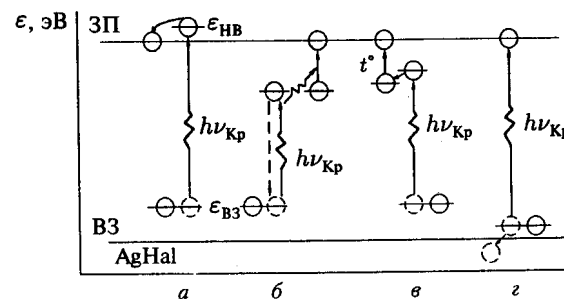


Рис. 98. Схема процессов спектральной сенсibilизации по механизму переноса электрона (а, в, г) и энергии возбуждения (б): а — перенос электрона в зону проводимости, в — 2-х ступенчатый перенос электрона в зону проводимости, г — инжекция дырки из  $\text{Kp}^*$  в валентную зону AgHal

Известно, что при спектральной сенсibilизации рядом красителей в кристаллах галогенида серебра появляются электроны проводимости так же, как и при поглощении излучения AgHal [1, с. 277]. Поэтому в рамках механизма переноса фотоэлектрона от  $\text{Kp}^*$  к AgHal необходимым условием спектральной сенсibilизации является превышение уровня  $\epsilon_{\text{НВ}}$

красителя над дном зоны проводимости или, в крайнем случае, близость этих уровней (рис. 98, а). Такая энергетическая ситуация, однако, не является общей. В ряде работ показано [1, с. 279; 51], что спектральная сенсбилизация происходит и тогда, когда уровень фотовозбужденного красителя находится под зоной проводимости AgHal. Поэтому в 60-х гг. А. Н. Терениным и И. А. Акимовым в СССР [63] и Г. Куном и Д. Мёбиусом в Германии [64] разработана другая физическая концепция спектральной сенсбилизации, основанная на резонансном переносе энергии возбуждения. Согласно этому механизму, поглощенная красителем световая энергия расходуется на освобождение электрона, находящегося на локальном уровне в запрещенной зоне AgHal. Как это условно показано на рис. 98, б, акт сенсбилизации может осуществляться путем передачи энергии фотовозбуждения от донора-красителя на акцепторный уровень в запрещенной зоне AgHal по резонансному механизму Фёрстера, в результате чего происходит переход электрона с этого уровня в зону проводимости. При таком механизме взаимное расположение уровней красителя и зон AgHal становится уже несущественным. В ряде экспериментов, послуживших основанием для этого механизма, было показано, что спектральную сенсбилизацию AgHal можно осуществить с помощью красителей, отделенных от поверхности AgHal изолирующими слоями, состоящими, например, из монослоев жирных кислот [63; 64]. В этих условиях прямой перенос фотоэлектронов от  $Kp^*$  к AgHal мало вероятен из-за удаленности  $Kp^*$  от AgHal.

Долгое время два указанных подхода к первичному акту спектральной сенсбилизации сосуществовали друг с другом, хотя между последовательными механизмами переноса энергии и переноса электронов велась интенсивная научная дискуссия [51]. Итог спору был подведен в работе [65], некоторые из авторов которой ранее придерживались концепции переноса энергии фотовозбуждения. В этой работе сделан четкий вывод о том, что спектральная сенсбилизация реальных фотографических эмульсий определяется переносом электронов от  $Kp^*$  к AgHal, а вклад переноса энергии не превышает нескольких процентов.

Для объяснения механизма спектральной сенсбилизации в рамках переноса электронов красителями, фотовозбужденные уровни которых лежат ниже дна зоны проводимости AgBr, привлекают двухступенный механизм электронного переноса — сначала на электроноакцепторные уровни под зоной проводимости с последующим термическим возбуждением электронов с этих уровней в зону проводимости (рис. 98, в).

### § 13. Связь между эффективностью спектральной сенсбилизации и положением электронных уровней красителей

В рамках механизма переноса электронов определяющим фактором эффективности спектральной сенсбилизации является энергетический, т. е. взаимное расположение возбужденных уровней спектрального сенсбилизатора и зоны проводимости галогенида серебра. Поэтому совершенно естественным было стремление исследователей соотнести электронные уровни ( $\epsilon_{НВ}$  и  $\epsilon_{ВЗ}$ ) красителей с электронными зонами AgHal. Этому посвящены многочисленные исследования, выполненные в 60–80-е годы З. Дэне, Т. Тани, С. Кичуки, М. Тамурой, Х. Хадой, П. Гильманом, Р. Нельсоном, Т. Джеймсом, Д. Штурмером, И. Лёбнером и др. [см. обзоры 1, с. 282; 54; 2, с. 388; 66–68].

Определение положения электронных уровней красителей, адсорбированных на AgHal, в абсолютной шкале потенциалов представляет собой довольно сложную задачу. Существуют как экспериментальные методы определения, так и расчетные квантово-химические. Нижний вакантный уровень красителя  $\epsilon_{НВ}$  может быть охарактеризован средством красителя к электрону  $E_{адс}$ , а верхний заполненный  $\epsilon_{ВЗ}$  потенциалом ионизации красителя  $I_{адс}$ . Попытки определения величин  $E_{адс}$  и  $I_{адс}$  предпринимались неоднократно [1, с. 282], однако из-за трудностей, возникающих при интерпретации экспериментальных результатов, в настоящее время однозначное определение уровней  $\epsilon_{НВ}$  и  $\epsilon_{ВЗ}$  красителей затруднено. Может быть установлен лишь некоторый интервал изменения потенциалов адсорбированных красителей, ширина которого может достигать нескольких десятых эВ (до 0,6 эВ).

Энергетические уровни красителей могут быть рассчитаны различными квантово-химическими методами. Первые систематические работы в этом направлении были выполнены Тани и Кичуки [54]. Применяя полуэмпирический метод молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля (МОХ), они вычислили для большого числа цианиновых красителей энергии низших вакантных орбиталей  $\epsilon_{НВ}$ , и энергии высших заполненных орбиталей  $\epsilon_{ВЗ}$ . В методе МОХ энергии выражаются через собственные значения Гамильтониана, так называемые корни векового уравнения  $X_i$ :

$$\epsilon_i = \alpha - X_i \cdot \beta, \quad (45)$$

где  $\alpha$  — кулоновский интеграл  $2p$ -орбитали атома углерода,  $\beta$  — обменный интеграл соседних атомов углерода в ароматических углеводородах [53].

$$\epsilon_{НВ} = \alpha - X_{НВ} \cdot \beta, \quad (46)$$

$$\epsilon_{ВЗ} = \alpha - X_{ВЗ} \cdot \beta. \quad (47)$$

Для  $\epsilon_{\text{НВ}}$  величина  $X_{\text{НВ}}$  положительная (разрыхляющая МО), для  $\epsilon_{\text{ВЗ}}$  величина  $X_{\text{ВЗ}}$  отрицательная (связывающая МО). Энергии были вычислены как для молекул в газообразном состоянии, так и для адсорбированных на эмульсионных микрокристаллах AgBr ( $\epsilon_{\text{НВ}}^{\text{эм}}$  и  $\epsilon_{\text{ВЗ}}^{\text{эм}}$ ). Величины энергий  $\epsilon_{\text{НВ}}^{\text{эм}}$  и  $\epsilon_{\text{ВЗ}}^{\text{эм}}$ , выраженные в эВ относительно нулевого уровня — энергии электрона в вакууме, были сопоставлены с положением дна зоны проводимости AgBr ( $-3,5$  эВ) и с верхней границей валентной зоны ( $-6,0$  эВ) при комнатной температуре. На рис. 99 приведены диаграммы уровней для тиополикарбонианов строения (XVIII) [54]. Уже отмечалось, что с удлинением полиметиновой цепи уровни  $\epsilon_{\text{НВ}}$  углубляются и это в согласии с экспериментальными данными сопровождается уменьшением эффективности спектральной сенсibilизации. Например, по данным Веста [69] относительный квантовый выход спектральной сенсibilизации при переходе от тиакрбонианина ( $n = 1$ ) к тиадикарбонианину ( $n = 2$ ) уменьшается от  $\varphi_r = 0,27$  до  $\varphi_r = 0,02$ . Уменьшение эффективности спектральной сенсibilизации по мере углубления уровня  $\epsilon_{\text{НВ}}$  было установлено в ряде работ, например, в [70]. На рис. 100 приведена зависимость спектральной чувствительности AgBr(I)-эмульсии ( $\lg S_{\lambda}$ , отн. ед.) от величин  $\epsilon_{\text{НВ}}$ , выраженных в единицах резонансного интеграла  $\beta$  [70]. На рис. 100 четко прослеживается уменьшение эффективности спектральной сенсibilизации с углублением уровня  $\epsilon_{\text{НВ}}$ . Необходимо отметить, что квантово-химические полуэмпирические методы расчета являются

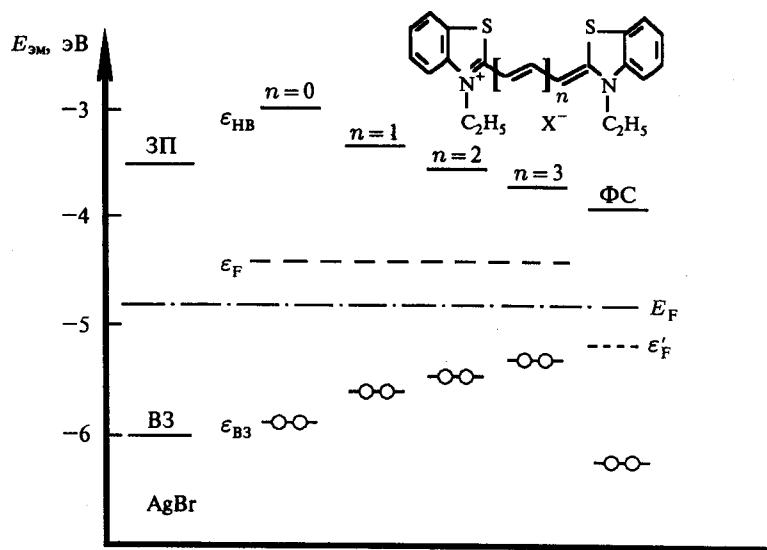


Рис. 99. Диаграмма энергетических уровней тиацианиновых красителей строения (XVIII) и феносафранина (ФС) по данным Тани [54]

лишь приближенными, хотя они правильно передают тенденции в изменении величин  $\epsilon_{\text{НВ}}$  и  $\epsilon_{\text{ВЗ}}$  красителей. Однако к абсолютным значениям энергий, а следовательно, и к взаимному расположению этих уровней и электронных зон AgHal, следует подходить с большой осторожностью.

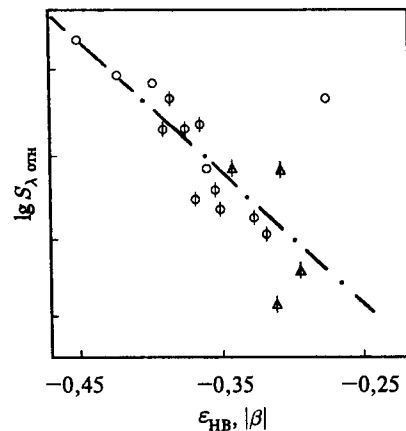
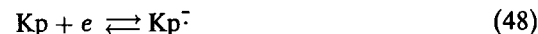
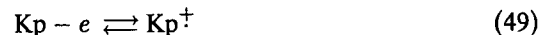


Рис. 100. Зависимость эффективности спектральной сенсibilизации цианиновыми красителями от  $\epsilon_{\text{НВ}}$  [70]

В работах по спектральной сенсibilизации для определения энергетических уровней красителей широкое применение нашли электрохимические потенциалы и, прежде всего, полярографические потенциалы полуволн восстановления и окисления красителей [1, с. 284; 54; 66; 67]. Полярографический потенциал полуволны восстановления  $E_{1/2}^{\text{red}}$  характеризует сродство Кр к электрону в растворе, а потенциал полуволны окисления  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  — потенциал ионизации.  $E_{1/2}^{\text{red}}$  относится к реакции на катоде:



а  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  к реакции на аноде:



Характерно, что для обратимых окислительно-восстановительных систем потенциалы полуволн практически совпадают с нормальными окислительно-восстановительными потенциалами ( $E^0$ , В). Согласно [71; 2, с. 391] для многих цианиновых красителей требование обратимости электродной реакции выполняется при определенных условиях измерения, следовательно,  $E_{1/2}^{\text{red}} \cong E_{\text{Кр}^-/\text{Кр}}^0$ , а  $E_{1/2}^{\text{ox}} \cong E_{\text{Кр}/\text{Кр}^+}^0$ .

Потенциалы  $E_{1/2}^{\text{red(ox)}}$  измеряют в растворах в вольтах относительно стандартных электродов — насыщенного каломельного (н. к. э.) или хло-

посеребряного (х.с.э.). Найдены хорошие количественные корреляции между  $E_{1/2}^{\text{red}}$  и  $\epsilon_{\text{НВ}}$ , с одной стороны, и между  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  и  $\epsilon_{\text{ВЗ}}$ , с другой, типа:

$$\epsilon_{\text{НВ}} = -E_{1/2}^{\text{red}} + C \quad (50)$$

и

$$\epsilon_{\text{ВЗ}} = -E_{1/2}^{\text{ox}} + C' \quad [54, 66]. \quad (51)$$

Для иллюстрации на рис. 101 приведены потенциалы  $E_{1/2}^{\text{red}}$  и  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  для тиополикарбонианов строения (XVIII), измеренные в спирто-водном растворе относительно н. к. э. [54].

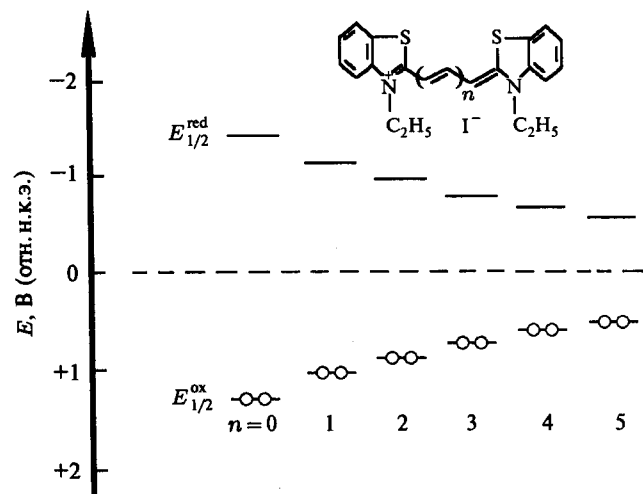


Рис. 101. Полярографические потенциалы тиополикарбонианов строения (XVIII) [54]

Полярографические потенциалы полувольт восстановления и окисления красителей в настоящее время широко используются в работах по спектральной сенсibilизации. Ими часто оперируют вместо величин  $\epsilon_{\text{НВ}}$  и  $\epsilon_{\text{ВЗ}}$ . Главная причина этого заключается в легкости их определения. Найдены корреляции между эффективностью спектральной сенсibilизации и величинами  $E_{1/2}^{\text{red}}$  красителей [2, с. 394; 66], согласно которым в определенной области потенциалов (как правило,  $|E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}| < 1,0$  В, отн. н. к. э.) с увеличением потенциала (или с уменьшением абсолютного значения) эффективность сенсibilизации уменьшается. Общий вид зависимости эффективности спектральной сенсibilизации от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$  представлен на рис. 102, а [72]. Характерно, что для ряда красителей в области

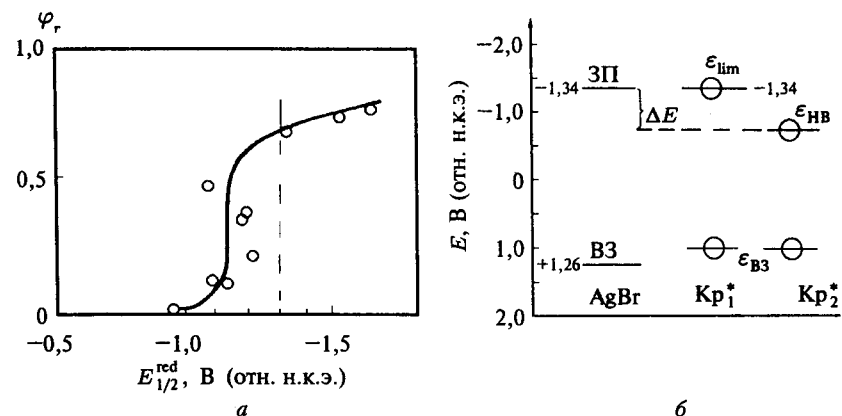


Рис. 102. Зависимость относительного квантового выхода спектральной сенсibilизации от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$  (а) [72]. Положение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны AgBr в шкале электрохимических потенциалов (отн. н. к. э.) (б) [67, 68]

потенциалов  $E_{1/2}^{\text{red}}$  отрицательнее  $\sim -1,3$  В (отн. н. к. э.) чувствительность мало зависит от  $E_{1/2}^{\text{red}}$ . Этот граничный потенциал считают близким к потенциалу дна зоны проводимости AgHal [72]. Все это справедливо лишь для красителей в М-состоянии. В работе [73] методом фазоселективной АС-вольтамперометрии на 2-й гармонике более точно измерены нормальные потенциалы красителей ( $E^0$ , В) и затем [74] построена зависимость  $\varphi_r$  от  $E^0$ , согласно которой граничное значение потенциала ( $E_R^*$ ) находится между  $-1,3$  и  $-1,4$  В (рис. 103) [74]. Следует заметить, что значение граничного потенциала зависит от типа AgHal-эмульсии, химической сенсibilизации и, особенно, от значения рAg [2, с. 397; 66].

Несмотря на то, что полярографические потенциалы относятся к растворам красителей, а не к адсорбированным красителям, рассмотрение процесса спектральной сенсibilизации с использованием окислительно-восстановительных потенциалов методологически оправдано в том смысле, что при таком подходе могут рассматриваться не только величины потенциалов красителей, но и других компонентов фотографической эмульсии [66–68]. Следует отметить, что в ряде работ (см. обзор [75]) проведено отнесение потенциала нормального водородного электрода к нулевому уровню электрона в вакууме. В этой абсолютной шкале энергии потенциал нормального водородного электрода равен  $-4,4$  эВ. Если принять потенциал дна зоны проводимости AgBr равным  $-3,3$  эВ, а верхней границы валентной зоны  $-5,9$  эВ, то их значения в шкале электрохимических потенциалов будут соответственно  $-1,1$  и  $+1,5$  В (отн. н. в. э.). Относительно насыщенного каломельного электрода, применяемого для



определения  $E_{1/2, \text{Kp}}^{\text{red(ox)}}$ , потенциал зоны проводимости  $E_{\text{зп}} = -1,34$  В, потенциал валентной зоны  $E_{\text{вз}} = 1,26$  В (рис. 102, б) [67; 68]. Таким образом, потенциал  $E_{\text{зп}}$  близок к граничному значению  $E_R^*$   $-1,37$  В (н. к. э.), установленному позже Тани в работе [74] (рис. 103).

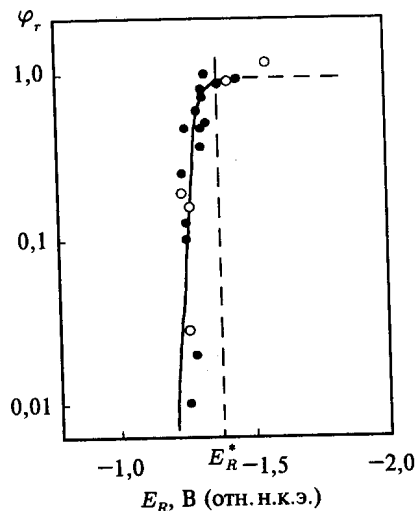
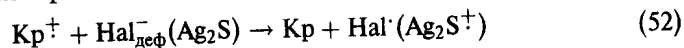


Рис. 103. Зависимость относительного квантового выхода спектральной сенсibilизации ( $\varphi_r$ ) от нормальных окислительно-восстановительных потенциалов красителей ( $E_R$ ) [74]

В обсуждаемом энергетическом подходе к проблеме спектральной сенсibilизации внимание акцентировалось лишь на судьбе фотоэлектронов, а судьба дырок красителя оставалась вне поля зрения. В то же время судьба дырок красителя также важна. На это обратил внимание Т. Тани, предложив модифицированный механизм электронного переноса [54]. В принципе, образующиеся дырки красителя могут быть захвачены дефектами поверхности AgHal, в том числе дефектными ионами  $\text{Hal}_{\text{деф}}^-$ , либо продуктами сернистой сенсibilизации ( $\text{Ag}_2\text{S}$ -центрами):



В результате этого происходит регенерация молекул красителя, что обуславливает его многократное функционирование в качестве спектрального сенсibilизатора. Кроме того, что весьма важно для процесса спектральной сенсibilизации, возможна инжекция дырки красителя в валентную зону AgHal (рис. 98, з). Вероятность этого процесса определяется взаимным расположением  $\epsilon_{\text{вз}}$  уровня красителя и потолка валентной зоны ( $E_{\text{вз}}^0 = +1,26$  В, отн. н.к.э.). В результате инжекции дырки в валентную зону возможна рекомбинация дырки (ставшей уже дыркой AgHal)

с захваченным фотоэлектроном или даже окисление образовавшегося серебряного скрытого изображения.



В модифицированном механизме электронного переноса Т. Тани [54] рассматривается не только инжекция фотоэлектронов с  $\epsilon_{\text{нв}}$  в зону проводимости AgHal, но также инжекция дырок с  $\epsilon_{\text{вз}}$  в валентную зону AgHal. Таким образом, суммарный фотографический результат определяется конкуренцией этих двух процессов. Для учета обоих процессов Тани ввел понятие квазиуровня Ферми красителя, за который он принимает середину между уровнями  $\epsilon_{\text{нв}}^{\text{эм}}$  и  $\epsilon_{\text{вз}}^{\text{эм}}$ .

$$\epsilon_{\text{F}} = \frac{\epsilon_{\text{нв}}^{\text{эм}} + \epsilon_{\text{вз}}^{\text{эм}}}{2} \quad (55)$$

Предполагается, что если квазиуровень Ферми красителя лежит выше уровня Ферми AgVg (для AgVg уровень Ферми помещен посередине запрещенной зоны, т. е. равен  $-4,75$  эВ), то количество инжектированных фотовозбужденным красителем электронов больше количества инжектируемых дырок и краситель является спектральным сенсibilизатором. И, наоборот, если квазиуровень ниже уровня Ферми AgHal, то краситель не является спектральным сенсibilизатором из-за преобладающей отбеливающей способности его дырок (рис. 99). Согласно этой концепции, все приведенные на рис. 99 тиацианиновые красители — спектральные сенсibilизаторы, а феносафранин (ФС), квазиуровень Ферми которого ( $\epsilon_{\text{F}}$ ) ниже уровня Ферми AgHal, не способен к спектральной сенсibilизации негативного фотографического процесса. Концепция квазиуровня Ферми является весьма условной, за что подвергалась критике [66]. Она, например, не передает различия в фотографической активности триполикарбодианиновых строения (XVIII) (падения эффективности с  $\eta$ ), для которых уровень  $\epsilon_{\text{F}}$  постоянен. Однако несомненным достоинством подхода Т. Тани является привлечение внимания к судьбе дырок красителя.

Таким образом, в рамках энергетического подхода к переносу электронов при спектральной сенсibilизации, казалось бы, находит решение проблема эффективности спектральной сенсibilизации, а именно, уменьшение эффективности сенсibilизации с углублением уровня  $\epsilon_{\text{нв}}$  красителя ( $E_{1/2, \text{Kp}}^{\text{red}} > -1,34$  В). При этом увеличивается энергетическая щель  $\Delta E$  между  $\epsilon_{\text{нв}}$  и дном зоны проводимости AgHal (рис. 102, б) и уменьшение спектральной чувствительности  $S_{\lambda}$  ( $\varphi_r$ ) (рис. 100; 102, а) вполне закономерно, так как константа скорости сенсibilизации  $k_{\text{сенс}}$ , определяющая квантовый выход спектральной сенсibilизации  $\varphi_{\text{сенс}}$ , должна экспоненциально зависеть от  $\Delta E$ :

$$k_{\text{сенс}} = A \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \Delta E}{RT}\right), \quad (56)$$

где  $A$  и  $\alpha$  — некоторые постоянные величины. В таком случае близкий к линейному характер зависимости  $\lg S_\lambda$  от  $\Delta E$  или от  $\epsilon_{\text{HВ}}$  понятен, ибо  $S_\lambda \sim k_{\text{сенси}}, a$

$$\lg S_\lambda \sim \lg k_{\text{сенси}} \sim -m \cdot \Delta E \sim -m(E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}} - E_{3\text{П}}^0) \sim -m \cdot E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}} + C, \quad (57)$$

где  $m$  — постоянная при  $T = \text{const}$ . Именно такое объяснение зависимости  $S_\lambda$  от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$ , как правило, можно найти в литературе.

Несмотря на отмеченное соответствие между экспериментальными результатами и предсказаниями теории переноса электрона от  $\text{Кр}^*$  в зону проводимости  $\text{AgHal}$ , нужна определенная осторожность при оценке адекватности этой модели. До настоящего времени дискутируется вопрос о реальном расположении уровней  $\text{Кр}$  относительно электронных зон  $\text{AgHal}$ . Соотнесение уровней, полученное на основании фотографического эксперимента, электрохимических данных и квантово-химических расчетов, также неоднозначно. Однако основной недостаток рассмотренной модели электронного переноса заключается в отсутствии зависимости  $S_\lambda$  от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$  при экспонировании фотослоев в вакууме.

К числу важнейших работ в области спектральной сенсibilизации, несомненно, относятся работы Т. Джеймса с сотрудниками [76; 77; 2, с. 395] по влиянию вакуумирования фотографических слоев на эффективность спектральной сенсibilизации. В этих работах было показано, что после удаления из слоев кислорода и воды при вакуумировании эффект спектральной сенсibilизации наблюдался для красителей с  $E_{1/2}^{\text{red}} = -0,25$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -электрода), для которых переход фотоэлектронов от  $\text{Кр}^*$  в зону проводимости  $\text{AgHal}$  практически невозможен ( $\Delta E \cong 1,1$  В). Подобное влияние вакуумирования на спектрально сенсibilизированные слои наблюдали также и другие авторы [2, с. 298].

Характерно, что эффективность спектральной сенсibilизации в вакууме  $\text{AgBr(I)}$ -эмульсий ( $p\text{Ag} = 8,0$ ), подвергнутых, кроме того, дополнительной восстановительной сенсibilизации водородом для уменьшения рекомбинации электронов с дырками либо для образования субцентров скрытого изображения ( $\text{Ag}_2^0$ ), была одинаковой для красителей с  $E_{1/2}^{\text{red}}$  вплоть до  $-0,36$  В (рис. 104). Этому потенциалу соответствует величина  $\Delta E \cong 1,0$  эВ, для которой переход электрона от  $\text{Кр}^*$  в зону проводимости  $\text{AgHal}$  за время жизни фотовозбужденного красителя ( $10^{-9}$ – $10^{-10}$  с [1, с. 280]) невозможен. Так как при вакуумировании взаимное расположение уровней красителей и  $\text{AgHal}$ , по-видимому, не изменяется, сам по себе отмеченный факт свидетельствует о том, что переход электронов от  $\text{Кр}^*$  на  $\text{AgHal}$  довольно эффективен вне зависимости от положения уровня фотовозбужденного красителя относительно зоны проводимости  $\text{AgHal}$ . Это был своеобразный решающий эксперимент *сuis generis*, который убедительно показал, что эффективность спектральной сенсibilизации определяется не столько расположением уровней красителя относительно зон  $\text{AgHal}$ ,

сколько химическими реакциями с участием кислорода и  $\text{H}_2\text{O}$ , приводящими к образованию вторичных химических продуктов реакции, и тем самым отвлекающими фотоэлектроны от формирования скрытого изображения. На этих процессах мы остановимся несколько позже.

Для объяснения сенсibilизации красителями, чьи уровни  $\epsilon_{\text{HВ}}$  располагаются под зоной проводимости  $\text{AgHal}$ , Джеймс использовал двухстадийный перенос электронов от  $\text{Кр}^*$  на  $\text{AgHal}$  [78], согласно которому первоначально электрон переходит не в зону проводимости, а на локальные поверхностные уровни захвата, лежащие глубже (либо вблизи) уровня электрона в  $\text{Кр}^*$  (рис. 98, в). Такими уровнями могут быть дефекты поверхности, и, прежде всего, поверхностные ионы  $\text{Ag}^+$  (на изломах ступеней). Далее электроны с поверхностных уровней захвата термически возбуждаются в зону проводимости  $\text{AgHal}$ . Процессы спектральной сенсibilизации «под зоной проводимости» с участием поверхностных ловушек электронов рассмотрел также П. Гильман с сотрудниками [73].

Хорошо известно, что эффективность спектральной сенсibilизации  $\text{AgHal}$  красителями с уровнями  $\epsilon_{\text{HВ}}$  под ЗП и, прежде всего инфракрасными, сильно зависит от концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  в эмульсии ( $p\text{Ag}$ ). При этом с ростом  $[\text{Ag}^+]$  наблюдается рост спектральной чувствительности  $S_\lambda$  [1, с. 263]. Увеличение  $S_\lambda$  с ростом  $[\text{Ag}^+]$  связывают с непосредственным фотопереносом электронов от  $\text{Кр}^*$  на поверхностные ионы  $\text{Ag}_{\text{пов}}^+$ . В рамках зонной схемы уровней  $\text{AgHal}$  это равносильно загибу зон вниз и приближению дна зоны проводимости к  $\epsilon_{\text{HВ}}$  красителя (рис. 105).

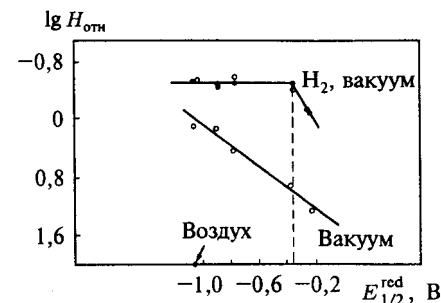


Рис. 104. Зависимость спектральной чувствительности  $\text{AgBr(I)}$ -эмульсии без химической сенсibilизации от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$  при экспонировании фотографических слоев на воздухе, в вакууме и в вакууме с предварительной сенсibilизацией водородом;  $\circ$  — экспериментальные значения,  $\bullet$  — скорректированные для одинакового числа квантов [77]

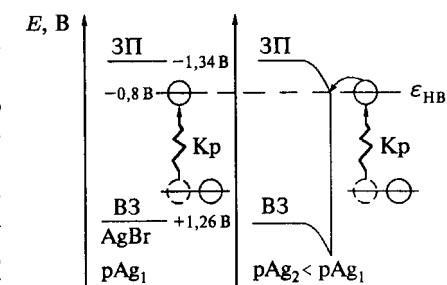
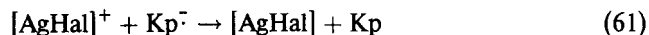
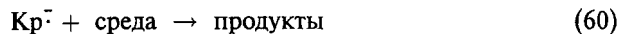
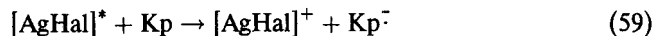
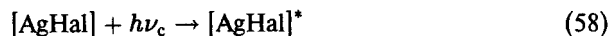


Рис. 105. Схема загиба зон  $\text{AgBr}$  при увеличении концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  в фотографической эмульсии и спектральной сенсibilизации красителем с глубоким уровнем  $\epsilon_{\text{HВ}}$

Наиболее важный вывод, который может быть сделан из экспериментов Джеймса заключается в том, что спектральная сенсibilизация определяется не столько взаимным расположением уровней Кр и электронных зон AgHal, сколько химическими реакциями с кислородом и водой, содержащимися в слоях. Речь идет о так называемых процессах десенсибилизации AgHal красителями.

## § 14. Десенсибилизация галогенидов серебра красителями

Под процессом десенсибилизации AgHal красителями понимают уменьшение собственной (синей) чувствительности фотографической эмульсии при адсорбции красителей на микрокристаллах AgHal. Впервые десенсибилизацию AgHal красителями рассмотрел Люппо-Крамер, который ввел термин десенсибилизация [80]. В настоящее время различают два основных механизма десенсибилизации — электроноакцепторный и дырочноакцепторный. Десенсибилизацию по электроноакцепторному механизму — десенсибилизацию I типа — вызывают красители, в том числе спектральные сенсibilизаторы, со сродством к электрону, при этом наибольший эффект десенсибилизации характерен для органических красителей, несущих положительный заряд. Десенсибилизирующие красители после воздействия света на AgHal ( $h\nu_c$ ) захватывают фотоэлектроны из зоны проводимости на уровни  $\epsilon_{\text{НВ}}$ , лежащие ниже дна зоны проводимости AgHal, и тем самым отвлекают их от образования скрытого фотографического изображения (рис. 106). Таким образом, условием десенсибилизации I типа является  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}} > E_{\text{ЗП}}^0$ . Схематически этот процесс можно изобразить следующим образом:



В этой схеме стадия (60) соответствует необратимой потере электронов в результате химического воздействия  $\text{Кр}^-$  с компонентами фотографического слоя. Стадия (61) отражает процесс рекомбинации электронов, захваченных Кр, с дырками галогенида серебра. Возможен захват фотоэлектронов не только непосредственно из зоны проводимости, но также из ловушек электронов на поверхности AgHal.

Уже сравнительно давно было замечено усиление десенсибилизации электроноакцепторными красителями в присутствии  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (см. обзор [81]). Так, еще в работах М. Блау и Г. Вамбахера отмечено, что десенсибилизирующее действие пинакриптола желтого и феносафранина

проявляется только в присутствии кислорода [82]. Влияние  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  уже рассматривалось ранее в разделе отклонения от взаимозаместимости при низкой освещенности НВЗ-НО и связано с окислением СИ ( $\text{Ag}^0$ ). В настоящее время рассматривается следующая схема десенсибилизации I типа [77, 66–68]:

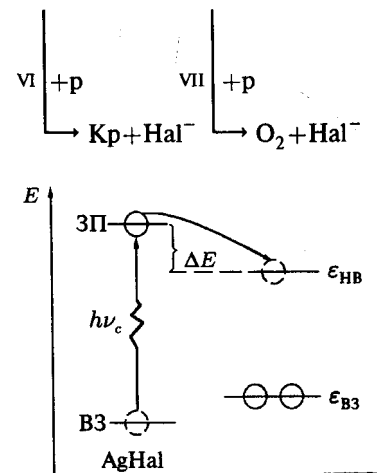
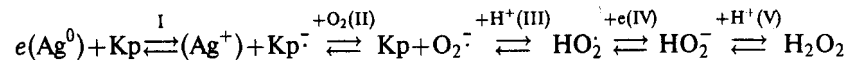


Рис. 106. Схема десенсибилизации I типа

В представленной схеме (62) процесса электрон из ЗП AgHal или из поверхностной ловушки (в частности, из предцентра скрытого изображения,  $\text{Ag}^0$ ) захватывается красителем в основном состоянии с образованием анион-радикала красителя. Лишний электрон из  $\text{Кр}^-$  далее переносится на  $\text{O}_2$  с образованием анион-радикала  $\text{O}_2^- \cdot$ . Анион радикала  $\text{O}_2^- \cdot$ , как хорошо известно, легко протонируется, с образованием радикала  $\text{HO}_2 \cdot$ , обладающего значительно большим сродством к электрону, чем  $\text{O}_2$  [66–68]. Поэтому  $\text{HO}_2 \cdot$  может легко захватывать второй электрон с образованием  $\text{HO}_2^-$  и далее при протонировании перекиси водорода. Кроме того, возможна рекомбинация  $\text{Кр}^-$  и  $\text{O}_2^- \cdot$  с дырками (стадии VI и VII схемы (62)).

Согласно приведенной схеме краситель в основном состоянии играет роль как бы промежуточного переносчика электронов (катализатора) на  $\text{O}_2$  и протоны воды, а также центров рекомбинации электронов и дырок. То есть речь идет о катализе красителем процессов окисления с участием  $\text{O}_2$  и протонов. При этом, как и в любых каталитических процессах, в данном случае превращение одностадийной реакции окисления

в ряд последовательных реакций, в каждой из которых энергия активации процесса меньше, чем в одностадийной, должно приводить к ускорению суммарного процесса.

Промежуточное участие красителя на стадии I схемы определяется сродством Кр к электрону, а конкретнее, глубиной ( $\Delta E$ ) уровня  $\epsilon_{\text{НВ}}$  адсорбированного красителя под зоной проводимости AgHal (рис. 106). Таким образом, чем глубже уровень  $\epsilon_{\text{НВ}}$  красителя, тем больше десенсибилизация, что подтверждается экспериментально зависимостью степени десенсибилизации (СД) от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$ , приведенной на рис. 107 [67, 68]. Под степенью десенсибилизации понимают отношение собственной светочувствительности AgHal-эмульсии без красителя к чувствительности с красителем:  $\text{СД} = S_{\text{без Кр}}^c / S_{\text{с Кр}}^c$ . Согласно рис. 107, СД логарифмически зависит от потенциала  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$ , который характеризует  $\epsilon_{\text{НВ}}$ , увеличиваясь с возрастанием потенциала. Зависимость имеет вид

$$\lg \text{СД} = m E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}} + n. \quad (63)$$

С ростом концентрации красителя степень десенсибилизации растет. Степень десенсибилизации уменьшается с ростом  $[\text{Ag}^+]$  и с увеличением рН.

На рис. 108, а представлена диаграмма окислительно-восстановительных потенциалов (в шкале стандартных потенциалов, относительно нормального водородного электрода, н.в.э.) для компонентов фотографической системы, включая уровни Кр,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$  и др. [67, 68]. На том же рис. 108, б показан маршрут реакции десенсибилизации I типа для красителя с  $E_{1/2}^{\text{red}} = -0,6$  В (отн. н. в. э.). Логарифмический характер зависимости степени десенсибилизации СД от положения уровня  $\epsilon_{\text{НВ}}$  красителя, характеризуемого величиной  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$ , может быть объяснен, если предположить, что лимитирующей стадией процесса десенсибилизации является стадия I схемы (62), т.е. захват электрона красителем в основном состоянии (скоростьопределяющая стадия). В этом случае константу скорости десенсибилизации можно выразить в виде:

$$k_D = A_D \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_1 \cdot \Delta E_1^0}{RT}\right), \quad (64)$$

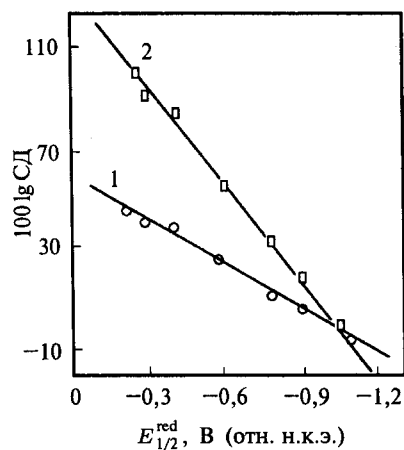


Рис. 107. Зависимость десенсибилизации AgBr(I)-эмульсии от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$ : 1 — концентрация красителей  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/моль AgHal [68]; 2 — концентрация красителей  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/моль AgHal [68]

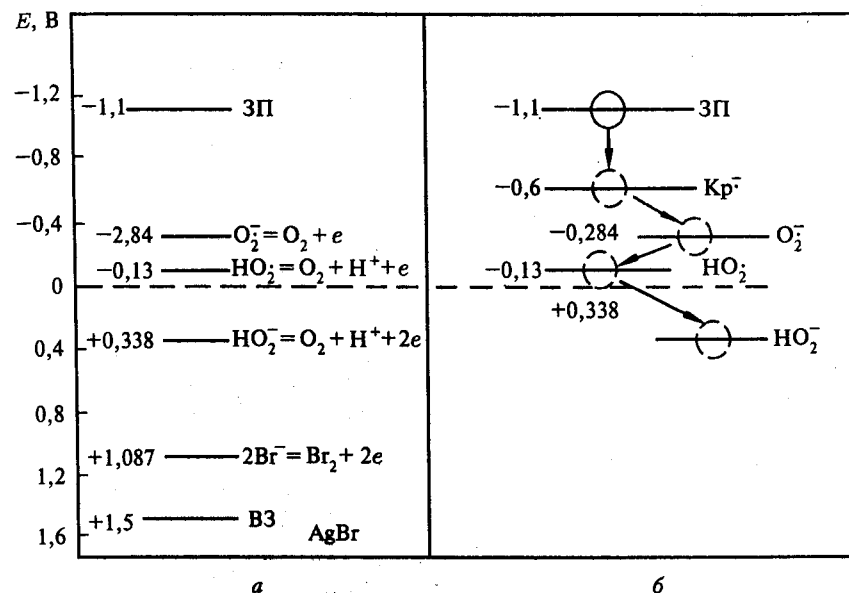


Рис. 108. Диаграмма окислительно-восстановительных потенциалов для компонентов фотографической системы (а) и схема процесса десенсибилизации I типа (б) [67, 68]

где  $\Delta E_1^0 = E_{3П}^0 - E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$  [66–68]. Степень десенсибилизации при постоянном значении рAg должна быть пропорциональной  $k_D$ , концентрации электронов ( $c_e$ ), вышедших через зону проводимости на поверхность микрокристаллов AgHal, и концентрации красителя ( $c_{\text{Кр}}$ ):

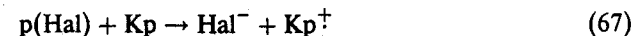
$$\text{СД} \sim k_D \cdot c_e \cdot c_{\text{Кр}}. \quad (65)$$

При постоянных  $c_e$  и  $c_{\text{Кр}}$  и рAg,  $\text{СД} \sim k_D$ , а

$$\lg \text{СД} \sim \lg k_D \sim -m \cdot \Delta E_1^0 \sim -m(E_{3П}^0 - E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}) \sim m E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}} + C', \quad (66)$$

в соответствии с экспериментальными результатами (рис. 107) [67, 68].

Десенсибилизация по дырочному механизму — десенсибилизация II типа — также является окислительным процессом, однако в этом случае окислителем является катион-радикал красителя  $\text{Кр}^{\dagger}$  (дырка красителя). Дырка красителя образуется при реакции окисления Кр дыркой галогенида серебра, возникающей при фотовозбуждении AgHal [1, с. 271], согласно схеме:



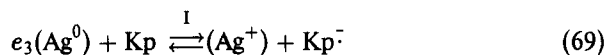
Дырка красителя может окислять серебро скрытого изображения ( $\text{Ag}^0$ ) либо рекомбинировать с электроном, захваченным ловушкой ( $e_3$ ). Процесс дырочной десенсибилизации особенно характерен для J-агрегирующих красителей, когда дырка красителя, передвигаясь по агрегату на значительные расстояния, может достигать центра скрытого изображения и окислять серебро центра [67, 68].

Для десенсибилизации по дырочному механизму необходимо, чтобы вышай заполненный электронный уровень красителя  $\epsilon_{\text{ВЗ}}$  был выше потолка валентной зоны  $\text{AgBr}$ . Или в шкале потенциалов  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ок}} < E_{\text{ВЗ}}^0$ , т. е.  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ок}} < 1,26$  В (отн. н. к. э.).

Следовало бы ожидать определенной зависимости степени десенсибилизации II типа от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ок}}$ . К сожалению, зависимости СД от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ок}}$  не выявлено [67, 68], что обусловлено более сложным характером процесса. Процессы десенсибилизации II типа будут подробнее рассмотрены в следующем разделе.

## § 15. Процессы самодесенсибилизации красителей

Процессы десенсибилизации должны иметь место и при фотовозбуждении красителей. Речь идет о процессах *самодесенсибилизации* (автодесенсибилизации) *красителей* [1, с. 272; 66–68]. По аналогии с десенсибилизацией 2-х типов — по электроноакцепторному и дырочному механизмам — самодесенсибилизация также может быть 2-х типов. В процессе *самодесенсибилизации I типа* в качестве электроноакцепторных молекул могут выступать сами молекулы спектральных сенсibilизаторов с  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ред}} > -1,0$  В (отн. н. к. э.). Схема самодесенсибилизации I типа аналогична схеме десенсибилизации (62) с той лишь разницей, что на стадии I фотоэлектрон может захватываться молекулой красителя не столько из зоны проводимости, сколько из поверхностных ловушек электронов ( $e_3$ ), в которые тот попадает непосредственно от  $\text{Kp}^+$ . Кроме того, краситель может окислять предцентры скрытого изображения:



На рекомбинационных стадиях VI и VII схемы (62) в качестве дырки  $p$  может быть дырка красителя  $\text{Kp}^+$ . К сожалению, самодесенсибилизацию нельзя измерить непосредственно фотографическим методом, так как невозможно сделать контрольное экспонирование фотоматериала при той же длине волны без спектрального сенсibilизатора. Однако косвенные свидетельства наличия самодесенсибилизации имеются. В работе [83] для оценки влияния десенсибилизирующих красителей на собственную ( $S_0$ ) и спектральную ( $S_\lambda$ ) светочувствительность в слое, спектральносенсibilизированные красителями формулы

(XVIII), вводили десенсибилизаторы с варьируемыми значениями  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ред}}$  в интервале от  $-0,25$  до  $-1,1$  В (отн. н. к. э.). На рис. 109 на примере слоев, сенсibilизированных 3, 3'-диэтилтиадикарбоцианином и 3, 3'-диэтилтиатрикарбоцианином, показано, что дополнительно введенные десенсибилизаторы вызывают большую десенсибилизацию в области поглощения красителя ( $\text{СД}_\lambda$ ), чем в зоне поглощения  $\text{AgHal}$  ( $\text{СД}$ ).

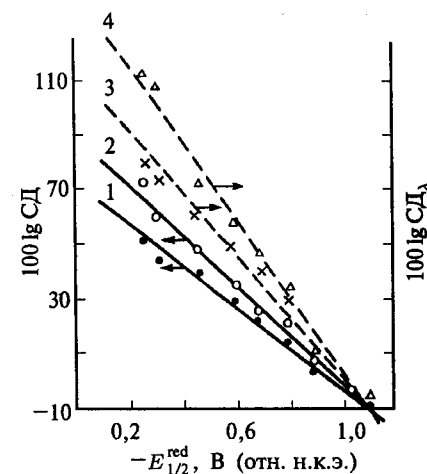


Рис. 109. Зависимость  $\lg \text{СД}$  (1, 2) и  $\lg \text{СД}_\lambda$  (3, 4) от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ред}}$  для  $\text{AgBr(I)}$ -эмульсий, сенсibilизированных 3, 3'-диэтилтиадикарбоцианиниодидом (1, 3) и 3, 3'-диэтилтиатрикарбоцианиниодидом (2, 4). Концентрация красителей  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/моль  $\text{AgHal}$ ,  $p\text{Ag} = 8,0$  [67, 68]

Различие в процессах десенсибилизации и самодесенсибилизации в области поглощения красителя связывают с различиями фотопроцессов при фотовозбуждении  $\text{AgHal}$  и  $\text{Kp}$  [84; 77]. При фотовозбуждении  $\text{AgHal}$  все электроны первоначально переходят в зону проводимости  $\text{AgHal}$ , из которой лишь часть их захватывается красителями десенсибилизаторами, а другая часть — центрами чувствительности. Таким образом, в уравнении (65)  $\text{СД} \sim k_D \cdot c_e \cdot c_{\text{Кр}}$ , величина  $c_e$  составляет лишь часть всех электронов, образовавшихся при фотовозбуждении  $\text{AgHal}$ . При фотовозбуждении же красителей большая часть ( $c'_e$ ) электронов, первоначально переносится от  $\text{Kp}^+$  на поверхностные ловушки ( $c'_e > c_e$ ), благодаря чему вероятность их захвата электроноакцепторными молекулами красителей, также находящимися на поверхности  $\text{AgHal}$ , существенно возрастает:  $\text{СД}_\lambda \sim k_D \cdot c'_e \cdot c_{\text{Кр}}$ ; поэтому  $\text{СД}_\lambda > \text{СД}$ . Единый характер зависимости  $\text{СД}$  и  $\text{СД}_\lambda$  от  $E_{1/2}^{\text{ред}}$  (рис. 109) позволяет утверждать [67; 68], что самодесенсибилизация первого типа самими спектральными сенсibilизаторами,

обладающими сродством к электрону, вполне реальна и при этом может существенно превышать десенсибилизацию.

С точки зрения рассмотренного различного влияния десенсибилизаторов на  $S_c$  и  $S_\lambda$  естественным представляется предположение [84, 67, 68], что в процессах спектральной сенсibilизации AgHal красителями с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами, например тиополикарбоцианинами с  $n \geq 2$  (как правило, инфрахроматическими сенсibilизаторами), красители в основном состоянии сами по себе должны сильнее влиять на дополнительную чувствительность, чем на собственную чувствительность AgHal. Таким образом, относительный квантовый выход спектральной сенсibilизации, равный  $\varphi_r = \varphi_{\text{сенси}} \cdot \varphi_{\text{си}}$ , в значительной степени зависит от  $\varphi_{\text{си}}$ , т. е. от темновых процессов образования скрытого изображения. Каталитические процессы самодесенсибилизации I типа, по-существу, могут определять спектральную чувствительность фотоматериала. Можно высказать предположение, что наблюдаемая экспоненциальная зависимость эффективности спектральной сенсibilизации от  $\epsilon_{\text{нв}}$  (рис. 100) или от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$  (рис. 102, а) обусловлена экспоненциальной зависимостью самодесенсибилизации красителей (СД $_\lambda$ ) от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$  типа зависимости десенсибилизации от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$  (уравнение (63)):  $\lg \text{СД}_\lambda \sim m_\lambda \cdot E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}} + c''$ .

Процессы самодесенсибилизации красителей II типа по дырочному механизму представляют собой рекомбинацию дырок красителя с фотоэлектронами, захваченными ловушками на поверхности микрокристаллов AgHal. Эти процессы наиболее характерны для J-агрегатов красителей, в которых дырка транслируется на значительные расстояния. Отличие процессов десенсибилизации II типа от самодесенсибилизации II типа состоит в следующем. Процесс десенсибилизации II типа более многостадийен. Это условно показано на рис. 110. При фотовозбуждении AgHal часть дырок может быть захвачена на поверхности микрокристалла AgHal красителем с образованием дырок красителя, а часть примесными центрами — акцепторами дырок (ПЦ $_p$ ) (рис. 110, а). Процесс же самодесенсибилизации II типа, по-видимому, более простой, так как дырка красителя неизбежно возникает при спектральной сенсibilизации, т. е. при переносе электронов от Кр\* на AgHal (рис. 110, б). Таким образом, число дырок красителя может быть большим. Поэтому вероятность самодесенсибилизации также может быть большей, чем десенсибилизации и, как следствие, ее влияние на спектральную чувствительность может превосходить влияние десенсибилизации на собственную светочувствительность. Следует отметить, что если уровень  $\epsilon_{\text{вз}}$  красителя расположен глубже потолка валентной зоны AgHal или близок к нему, то дырка красителя может быть инжектирована непосредственно в валентную зону (см. рис. 98, з).

Характерно, что в отличие от десенсибилизации и самодесенсибилизации I типа, для которой наблюдается закономерная связь с  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}}$ , для десенсибилизации и самодесенсибилизации II типа не найдена

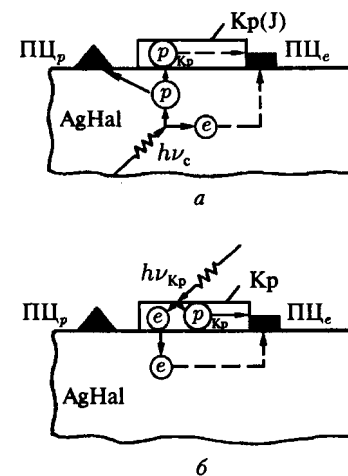


Рис. 110. Схема процессов десенсибилизации (а) и самодесенсибилизации (б) красителей II типа. ПЦ $_e$  — примесный центр — акцептор электронов; ПЦ $_p$  — примесный центр — акцептор дырок; e — фотоэлектрон; p — фотодырка;  $h\nu$  — квант света, поглощаемый AgHal;  $h\nu_{\text{кр}}$  — квант света, поглощаемый красителем [85]

отчетливая зависимость от  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ox}}$ , т. е. от потенциала дырки красителя [67, 68, 83]. Более того, красители близкого строения, образующие J-агрегаты с близкими максимумами поглощения и с практически равными  $E_{1/2}^{\text{ox}}$ , могут существенно различаться по десенсибилизирующей способности и эффективности спектральной сенсibilизации. Это иллюстрируется рис. 111 на примере 2-х имидакарбоцианинов на AgVg-эмульсии с кубическими микрокристаллами [67, 68]. Если 1, 1', 3, 3'-тетраэтил-5, 5'-дихлоримидакарбоцианинийодид ( $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0,55$  В;  $E_{1/2}^{\text{red}} = -1,73$  В, в метаноле отн. н. к. э.) малоэффективен, то его аналог -1, 1'3, 3'-тетраэтил-5,6, 5', 6'-тетрахлоримидакарбоцианинийодид ( $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0,60$  В;  $E_{1/2}^{\text{red}} = -1,58$  В) высокоэффективен, хотя различие потенциалов  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  сравнительно невелико  $\Delta E_{1/2}^{\text{ox}} = 0,05$  В, а значение  $E_{1/2}^{\text{red}}$  для обоих красителей превышает потенциал дна зоны проводимости AgVg  $E_{\text{зп}} = -1,34$  В.

В работах [67, 68, 59] эффективность самодесенсибилизации II типа связана не только с энергетическим, но, главным образом, с кинетическим фактором. Согласно уже рассмотренным представлениям, продуктами сернистой сенсibilизации являются  $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ -кластеры, образующиеся на дефектах поверхности AgHal. Сернисто-серебряные кластеры формируют примесные центры (ПЦ), которые в зависимости от  $n$ , заряда  $10^+$

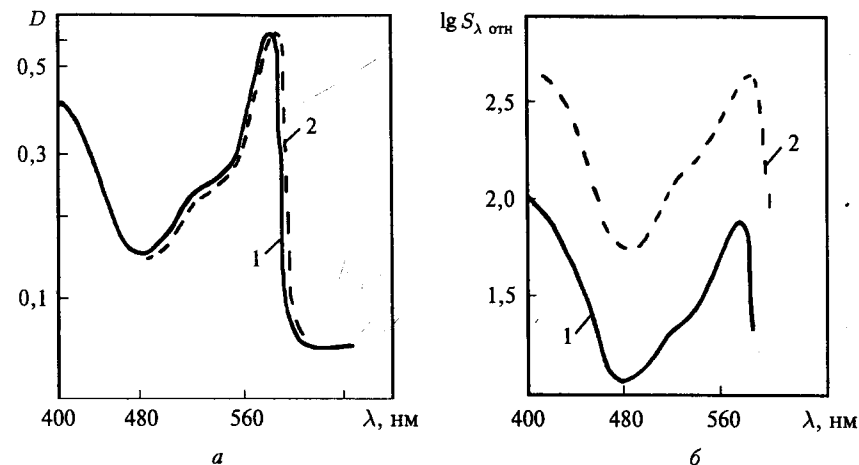


Рис. 111. Спектры отражения (а) и кривые спектральной чувствительности (б) AgBr-эмульсии (кубы,  $\bar{l} = 0,17$  мкм, S+Au-сенсibilизация), сенсibilизированной 1, 1', 3, 3'-тетраэтил-5, 5'-дихлоримидакарбоцианиниодидом (1) и 1, 1', 3, 3'-тетраэтил-5, 6, 5', 6'-тетрахлоримидакарбоцианиниодидом (2). Концентрация красителей  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgBr [68]

и места локализации имеют либо электроноакцепторные (ПЦ<sub>e</sub>), либо дырочноакцепторные (ПЦ<sub>p</sub>) свойства. На той же поверхности AgHal адсорбируются и молекулы спектральных сенсibilизаторов, некоторые из которых самоорганизуются в довольно протяженные J-агрегаты.

В соответствии с кинетической моделью десенсibilизации [67, 68] процессы десенсibilизации и особенно самодесенсibilизации II типа должны существенно зависеть от пространственного расположения Кр и центра рекомбинации, на котором локализуются фотоэлектроны, т. е. от расположения Кр и ПЦ<sub>e</sub>. Константа скорости десенсibilизации (рекомбинации) по дырочному механизму ( $k'_D$ ) может быть описана уравнением:

$$k'_D = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2 \Delta E_2^0}{RT}\right), \quad (70)$$

где  $\Delta E_2^0$  — разность электрохимических потенциалов дырки красителя и электрона, захваченного ловушкой (примесным центром) на поверхности AgHal ( $\Delta E_2^0 = E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ox}} - E_{\text{ПЦ}_e}^0$ ). Характерно, что в случае организованных систем J-агрегатов, в отличие от стохастических систем, в которых краситель находится в молекулярном состоянии, константа скорости рекомбинации определяется не столько энергетическим фактором ( $\Delta E_2^0$ ), сколько частотным фактором  $A_2$ , который является функцией

расстояния  $r$  между J-агрегатом и примесным центром — акцептором электронов (ПЦ<sub>e</sub>).

Если перенос дырки красителя на ПЦ<sub>e</sub> осуществляется без участия валентной зоны AgHal, а на поверхности, туннельно под барьером шириной  $r$ , то фактор  $A_2 \sim \exp(-2r)$ , т. е. очень сильно зависит от  $r$ . Кроме того, он связан с подвижностью дырок красителя ( $\mu$ ) внутри агрегата. Последняя определяется строением J-агрегата и, прежде всего, межплоскостным расстоянием между молекулами красителей в агрегате и углом их упаковки. Следовательно,  $A_2 = f(\mu, r)$ .

Если самоорганизация молекул красителя в J-агрегат затруднена, то, как уже отмечалось выше, она начинается на дефектах поверхности AgHal, в том числе на примесных центрах (продуктах химической сенсibilизации) (рис. 112, а). В результате контакта J-агрегата с ПЦ<sub>e</sub> ( $r \rightarrow 0$ ) частотный фактор  $A_2$  и скорость рекомбинации  $k'_D$  возрастают, что проявляется в значительной самодесенсibilизации красителя. Наоборот, если J-агрегация осуществляется легко и образование агрегатов возможно не только на дефектах AgHal, но и на других местах, то уменьшается вероятность контакта агрегатов с ПЦ<sub>e</sub>, растет  $r$  (рис. 112, б) и, как следствие, уменьшается скорость рекомбинации. По-видимому, различие в фотографических свойствах близких по строению и энергетике имидакарбоцианинов (рис. 111) связано с топографией образовавшихся на поверхности AgHal агрегатов. В случае более симметричного 5, 5', 6, 6'-тетрахлоримидакарбоцианина J-агрегирование должно быть облегчено и, таким образом, вероятность контакта агрегатов с ПЦ<sub>e</sub> уменьшена.

Еще раз следует отметить, что вероятность самодесенсibilизации II типа, зависящая от строения красителя, огранки микрокристаллов AgHal, pAg и других эмульсионных факторов, может быть существенно большей, чем десенсibilизация, в результате чего она может в значительной степени определять эффективность спектральной сенсibilизации AgHal агрегирующимися красителями.

## § 16. Процессы суперсенсibilизации

Под процессом суперсенсibilизации понимают увеличение эффективности спектральной сенсibilизации под действием дополнительно вво-

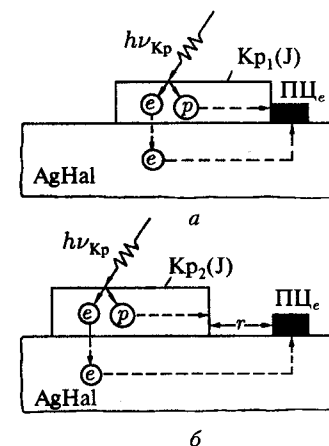


Рис. 112. Схема процессов самодесенсibilизации J-агрегатов красителей по дырочному механизму. ПЦ<sub>e</sub> — примесный центр — акцептор электронов; p — фотодырка;  $h\nu_{\text{Кр}}$  — квант света, поглощаемый J-агрегатом красителя [68]

димых в фотографическую эмульсию соединений — суперсенсibilизаторов [52, с. 287; 1, с. 265; 86]. В отечественной литературе повышение спектральной чувствительности веществами, не являющимися красителями, часто называют *активацией* [9, с. 344; 87]. При этом, как правило, активаторы применяют в количествах, значительно (в сотни–тысячи раз) превосходящих количество красителя. Вопросы суперсенсibilизации AgHal-фотоматериалов относятся к числу наиболее интересных и важных вопросов спектральной сенсibilизации. Это определяется, во-первых, практической значимостью суперсенсibilизации как метода повышения светочувствительности фотографических слоев и, во-вторых, тем, что суперсенсibilизация — одна из принципиальных проблем теории фотографического процесса, не нашедших до настоящего времени достаточно полного объяснения.

Явление суперсенсibilизации было открыто в 1920 г. Блохом и Ренвиком [88], которые показали значительное суперсенсibilизирующее действие аурамина (дифенилметановый краситель) на слои, сенсibilизированные различными цианинами. Известно, что суперсенсibilизация наблюдается при очень малых концентрациях добавок — порядка  $10^{-4}$  моля суперсенсibilизатора на моль красителя, однако эффективность суперсенсibilизации, как правило, максимальна при мольных отношениях суперсенсibilизатора к красителю от 1 : 20 до 1 : 1 либо при значительно превосходящих (от 100 : 1 до 1000 : 1) количествах суперсенсibilизатора [87, 89].

Каковы современные представления о механизмах суперсенсibilизации?

## § 17. Основные механизмы суперсенсibilизации

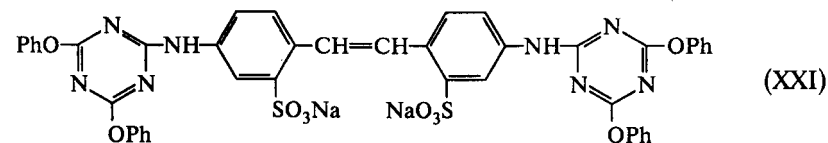
Следует отметить, что продолжительное время исследования процессов десенсibilизации и суперсенсibilизации были в значительной мере разобщены. В цикле работ Шапиро [67, 68, 59] изложена обобщенная химическая концепция процессов спектральной сенсibilизации. В ней особое внимание уделено вторичным реакциям окисления серебряных частиц — продуктов первичного сенсibilизированного фотовосстановления AgHal, в которых краситель или его дырка играют роль катализатора окисления. Речь идет об уже рассмотренных процессах самодесенсibilизации I и II типов. В химической теории спектральной сенсibilизации процессы суперсенсibilизации рассматриваются как процессы торможения (ингибирования) вторичных реакций самодесенсibilизации красителей.

Для процессов самодесенсibilизации I типа возможно торможение реакций на стадиях I–VII схем ((69), (62)) [67, 68, 89]. Для ингибирования стадии I молекулы красителя должны быть отделены от поверхности AgHal, на дефектах которой может происходить захват фотоэлектронов

от  $Kr^*$ . Речь идет о своеобразной изоляции красителя от AgHal, которая, однако, не должна препятствовать переносу электрона от  $Kr^*$ , т. е. между красителем и AgHal должна быть создана «прокладка» молекулярных размеров, которая достаточно проницаема для фотовозбужденных электронов (возможно по туннельному механизму) и непроницаема для электронов, захваченных ловушками на поверхности AgHal. Подобная изоляция важна для устранения реакций рекомбинации электронов с катион-радикалами красителей. Для ингибирования реакций с  $O_2$  и протонами на стадиях II, III и V схемы (62) перспективна изоляция молекул красителя, адсорбированных на AgHal, от  $O_2$  и  $H_2O$  гидрофобными органическими соединениями, вводимыми на стадии получения фотографических эмульсий.

Заранее можно полагать, что для создания «прокладки» между AgHal и  $Kr$  необходимы органические вещества, хорошо адсорбирующиеся на AgHal, напротив, соединения ингибирующие реакции на стадиях II, III и V, не должны сильно адсорбироваться на AgHal, однако они должны быть в достаточной степени гидрофобными, т. е. способными при введении в водно-желатиновую среду высаживаться на микрокристаллах AgHal и создавать своеобразную оболочку («шубу»), защищающую краситель от  $O_2$  и  $H_2O$ . Наконец, для торможения стадий VI и VII, связанных с рекомбинацией электронов с  $Kr^+$ , необходимы суперсенсibilизаторы, способные восстанавливать дырки красителя, т. е. восстановители.

Применение веществ, адсорбирующихся на AgHal, в качестве суперсенсibilизаторов фотографических соединений хорошо известно. К ним относятся потенциаторы Ристера — соединения, содержащие меркаптогруппу и образующие связь  $R-S^- \dots Ag^+$  с поверхностными ионами серебра [86, 89]. В патентной литературе описано суперсенсibilизирующее действие на инфрахроматические слои бис-триазиниламинопроизводных стильбен-0, 0'-дисульфокислоты [86, 89]. Широко применяется соединения строения:



Изолирующий механизм действия таких соединений показан на рис. 113. Согласно рис. 113 соединения такого типа, имеющие плоское строение, адсорбируются своими  $SO_3^-$  группами на поверхности микрокристалла AgHal и тем самым создают прокладку между AgHal и  $Kr$ . Так же по изоляционному механизму действуют некоторые органические соединения, способные к комплексообразованию с ионами  $Ag^+$ , например, триарилфосфины [67, 68], которые при адсорбции на AgHal образуют связь с  $Ag_{пов}^+$ . В качестве примера можно привести применяемый супер-



сенсibilизатор ди-(*n*-анизил)фенилфосфин:

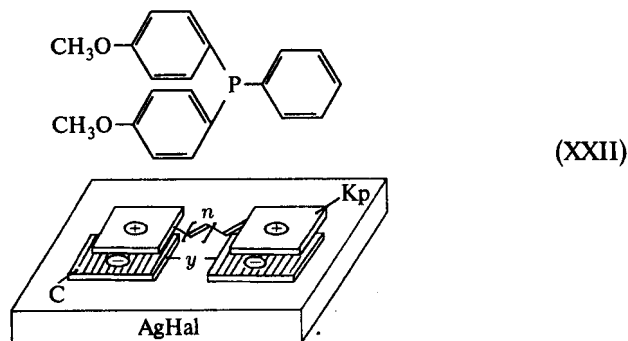
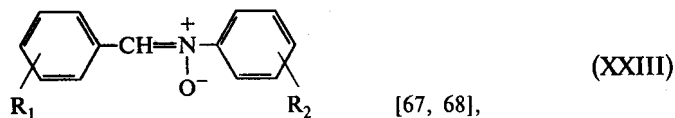


Рис. 113. Схема суперсенсibilизирующего действия органического суперсенсibilизатора (С) по механизму изоляции красителя (Кр) от AgHal

Среди гидрофобных соединений подробно изучены, так называемые, нитроны строения:



где  $R_1$  и  $R_2$  — различные заместители.

Показано, что введение как адсорбирующихся суперсенсibilизаторов (суперсенсibilизаторов 1-го рода), так и гидрофобных соединений (суперсенсibilизаторов 2-го рода) приводит к значительному росту спектральной чувствительности ИК-слоев, сенсibilизированных тиатри-, тетра- и пентакарбоцианинами [67, 68]. На рис. 114 в качестве примера приведены кривые спектральной чувствительности фотослоев, сенсibilизированных тиатрикарбоцианином. Введение суперсенсibilизатора 1-го рода — динатриевой соли *n, n'*-бис(4,6-дифенокси-1,3,5-триазинил-2-амино)-стильбен-*о, о'*-дисульфокислоты (С-1, кривая 3) и суперсенсibilизатора 2-го рода — С, *N*-дифенилнитрона (С-2, кривая 2) по отдельности приводит к повышению спектральной чувствительности. Композиция суперсенсibilизаторов С-1 + С-2 обуславливает суперрадикативный рост чувствительности (кривая 4). Аналогичная картина наблюдается для слоев, сенсibilизированных тиатетра- и пентакарбоцианинами. Наличие сверхрадикативного эффекта для композиций суперсенсibilизаторов двух типов — адсорбирующихся и слабо адсорбирующихся на AgHal — можно рассматривать как результат действия веществ на последовательных стадиях процесса самодесенсibilизации красителя, представленного в виде схемы (62). Условно это показано на рис. 115. Суперсенсibilизатор С-1 отделяет краситель от AgHal, благодаря чему уменьшается

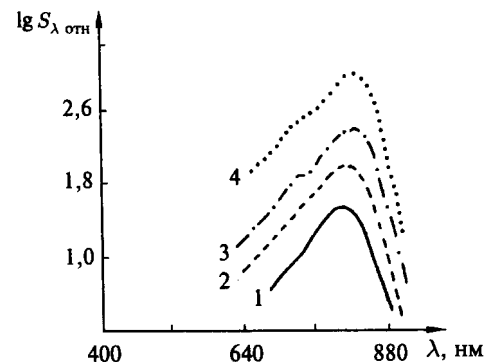


Рис. 114. Кривые спектральной чувствительности AgBr(I)-эмульсии, сенсibilизированной 3,3'-диэтил-10,12-триметилэтилатрикарбоцианиниодидом (1) и в присутствии С, *N*-дифенилнитрона С-2 (2), динатриевой соли *n, n'*-бис(4,6-дифенокси-1,3,5-триазинил-2-амино)-стильбен-*о, о'*-дисульфокислоты С-1 (3) и композиции С-1 + С-2 (4). Концентрация красителя  $2 \cdot 10^{-4}$ , суперсенсibilизаторов  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/моль AgHal [67]

доля электронов  $f_1$ , захватываемых десенсibilизатором (D), в данном случае самим электроноакцепторным красителем в основном состоянии с образованием продуктов десенсibilизации. Доля теряемых электронов становится меньше —  $f_1 \cdot f_2$ , и светочувствительность, пропорциональная доле оставшихся электронов  $(1 - f_1 \cdot f_2)$ , возрастает от  $S_0 = m(1 - f_1)$  до  $S_1 = m(1 - f_1 \cdot f_2)$ . Аналогичное влияние на величину теряемых электронов оказывает суперсенсibilизатор С-2, изолирующий Кр от  $O_2$  и  $H_2O$  и тем самым препятствующий образованию продуктов десенсibilизации. Значение светочувствительности возрастает до  $S_2 = m(1 - f_1 \cdot f_3)$ . При последовательном действии С-1 и С-2 доля теряемых электронов минимальна  $f_1 \cdot f_2 \cdot f_3$ , а светочувствительность максимальна  $S_3 = m(1 - f_1 \cdot f_2 \cdot f_3)$  [67, 68]. Коэффициент суперсенсibilизации ( $K_C$ ) инфрахроматических слоев, равный отношению спектральной чувствительности слоев с суперсенсibilизаторами к светочувствительности с одним красителем, может достигать нескольких десятков единиц. Наконец, в качестве суперсенсibilизаторов-восстановителей, действующих на стадиях VI и VII схемы самодесенсibilизации I типа, описано применение органических веществ с восстановительными функциями [Б. И. Шапиро, Журн. научн. и прикл. фотогр., 1996, Т. 41, № 2, с. 71].

Для ингибирования процессов дырочной самодесенсibilизации II типа возможны по крайней мере три пути: 1) захват дырки красителя суперсенсibilизатором, 2) «изоляция» дырки от примесного центра-акцептора фотоэлектронов (ПЦ<sub>e</sub>) и 3) регулирование процесса агрегации таким образом, чтобы исключить возможность контакта агрегата с ПЦ<sub>e</sub> [59].

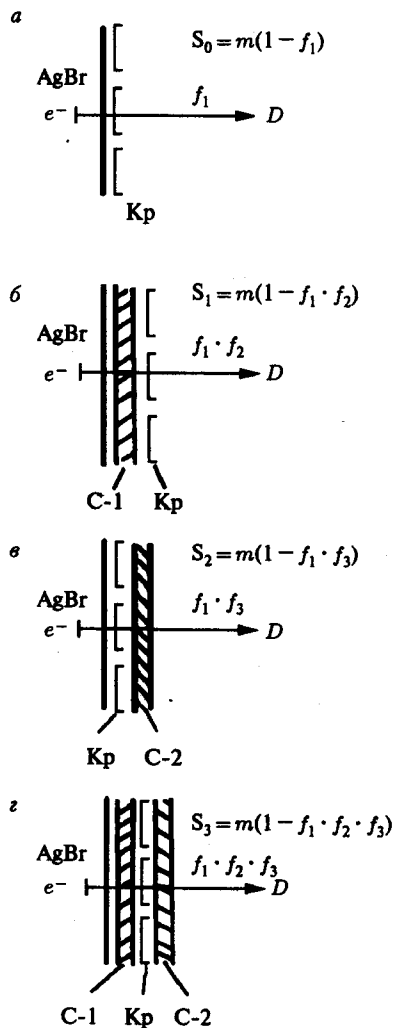
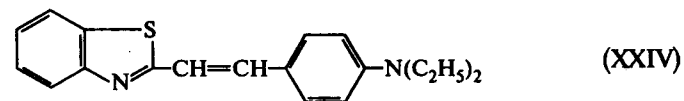


Рис. 115. Схема суперсенсibilизации фотографических AgHal-слоев, спектрально сенсibilизированных красителем Кр, с индивидуальными органическими суперсенсibilизаторами (С-1, С-2) и их композицией (С-1 + С-2).  $D$  — акцептор электронов,  $f$  — доля теряемых фотоэлектронов при десенсibilизации [67]

Механизм захвата дырки красителя суперсенсibilизатором (условно «восстановительный» механизм) подробно рассмотрен П. Гильманом [86]. Он наиболее характерен для J-агрегирующихся красителей, дырка которых может перемещаться на значительные расстояния по агрегату. Яр-

кий пример суперсенсibilизирующего действия стирильного основания 2-(*n*-диэтиламиностирил)бензтиазола (XXIV):



на 1, 1'-диэтил-2, 2'-цианиниодид, находящийся на поверхности AgHal в J-агрегированном состоянии, приведен в работах [90, 91]. При незначительном изменении полосы поглощения света J-агрегатом в присутствии суперсенсibilизатора наблюдался резкий рост фотографической чувствительности (более чем в 10 раз). Измерения фотопроводимости фотографических слоев показали также значительный рост ее при поглощении света в J-полосе, что явилось прямым свидетельством увеличения квантового выхода электронов из  $Kp^*$  в зону проводимости AgHal [90]. Эти результаты иллюстрируются рис. 116 [90]. Согласно Весту и Кэрроллу [91] при фотовозбуждении J-агрегата в нем образуется экситон, скорость распространения которого по слою красителя столь велика, что передача электрона в зону проводимости AgHal может быть затруднена. Поэтому возбуждение теряется либо путем тепловой деградации энергии,

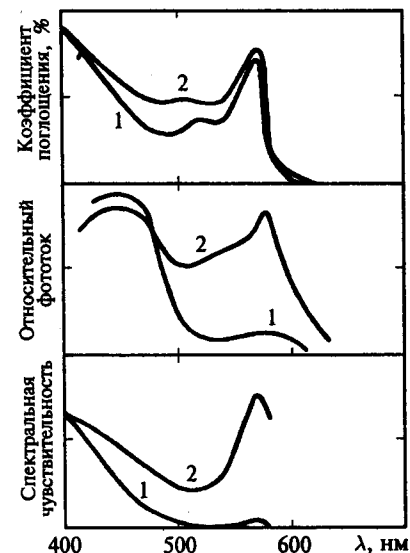


Рис. 116. Суперсенсibilизация фотографической и фотоэлектрической чувствительности [52, с.279]. Сенсibilизатор 1, 1'-диэтил-2, 2'-цианиниодид, суперсенсibilизатор 2-(*n*-диэтиламиностирил)бензтиазол. Кривые: 1 — только сенсibilизатор, 2 — сенсibilизатор и суперсенсibilизатор

либо путем флуоресценции красителя. При добавлении суперсенсibilизатора и при включении его в J-агрегат создаются препятствия для движения экситона. Таким образом, суперсенсibilизатор играет роль ловушки экситона. Благодаря захвату экситона на ловушке возрастает вероятность перехода электрона в AgHal. Более детально это явление было рассмотрено Гильманом [86].

Согласно Гильману суперсенсibilизация сводится к окислению фотовозбужденным красителем  $Kp^*$  или дыркой красителя ( $Kp_j^+$ ) суперсенсibilизатора (C) по реакции ((71) и (72)) и тем самым к перелокализации дырки на суперсенсibilизатор.



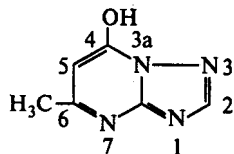
При суперсенсibilизации по реакции (71), т.е. при взаимодействии  $Kp^*$  с C образуется анион-радикал  $Kp^-$ . Так как уровень  $\epsilon_{нв}$  электрона в  $Kp^-$  выше, чем в  $Kp^*$  за счет межэлектронного отталкивания лишнего электрона, увеличивается вероятность перехода электрона в ЗП AgHal и, как следствие, фотопроводимость и эффективность сенсibilизации. При суперсенсibilизации по схеме (72) благодаря удалению дырки красителя уменьшается вероятность рекомбинационных процессов и, следовательно, также может возрастать как фотопроводимость, так и  $S_\lambda$ . Для суперсенсibilизации по дырочноакцепторному механизму необходимо, чтобы суперсенсibilизатор окислялся легче, чем краситель. Таким образом, условие суперсенсibilизации можно выразить в виде:

$$E_{1/2,C}^{ox} < E_{1/2,Kp}^{ox} \quad [86].$$

«Изоляционный» механизм суперсенсibilизации [67, 68] заключается в избирательной адсорбции органических соединений на ПЦ<sub>e</sub>, как правило, на Ag<sub>2</sub>S-центрах, в изоляции J-агрегатов от ПЦ<sub>e</sub> и в уменьшении тем самым вероятности рекомбинационных процессов. Это схематически показано на рис. 117. По «изоляционному» механизму могут работать суперсенсibilизаторы, которые окисляются труднее, чем красители сенсibilизаторы, т.е.

$$E_{1/2,C}^{ox} > E_{1/2,Kp}^{ox} \quad [59].$$

В качестве суперсенсibilизаторов такого рода могут применяться различные гетероциклические соединения, имеющие избирательную адсорбцию на Ag<sub>2</sub>S-центрах и, прежде всего, известный стабилизатор 4-гидрокси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаден (III), известный под названием *ста-соли*.



(III)

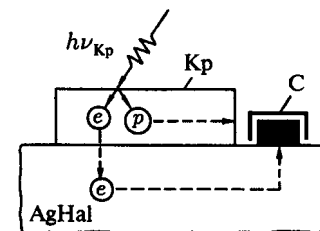
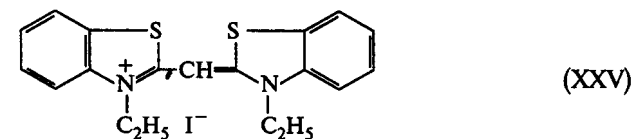


Рис. 117. Схема ингибирования самодесенсibilизации II типа суперсенсibilизатором C по «изоляционному» механизму

Действие ста-соли в качестве стабилизатора фотографических эмульсий, связанное также со специфической адсорбцией на Ag<sub>2</sub>S-центрах, будет рассмотрено в разделе по стабилизации эмульсий.

Суперсенсibilизирующее действие оказывают пуриновые основания, например, гуанин и аденин. Влияние их и ста-соли на десенсibilизирующий 5, 5'-дихлоримидакарбоцианин показано на рис. 118. Эффективными суперсенсibilизаторами «изолирующего» типа являются некоторые монометинцианины, например, простейший тиамометинцианин строения (XXV). Суперсенсibilизирующее действие монометинцианинов на слои, сенсibilизированные 5, 5'-дихлоримидакарбоцианином, показано на рис. 119.



(XXV)

Характерно, что одновременная реализация двух рассмотренных способов ингибирования самодесенсibilизации II типа приводит к сверхаддитивному росту светочувствительности [67, 68]. Это иллюстрирует рис. 120. Введение в фотографический слой, сенсibilизированный малоэффективным 1, 1'-диэтил-2, 2'-хиноцианийодидом, легко окисляемого стирильного основания 2-(*n*-диметиламиностирил)-бензтиазола, который работает по механизму захвата дырок Гильмана, вызывает рост спектральной чувствительности (кривая 3). Трудно окисляемый селенамонометинцианин также способствует росту чувствительности (кривая 2). Для композиции трудноокисляемого селенамонометинцианина и легко окисляемого стирильного основания наблюдается эффект, значительно превосходящий эффекты для индивидуальных соединений (ср. кривые 2, 3 и 4).

Сверхаддитивный эффект суперсенсibilизации служит определенным доказательством различного механизма суперсенсibilизации фотографических слоев соединениями 2-х типов на последовательных стадиях дырочной самосенсibilизации красителей. При этом происходит либо

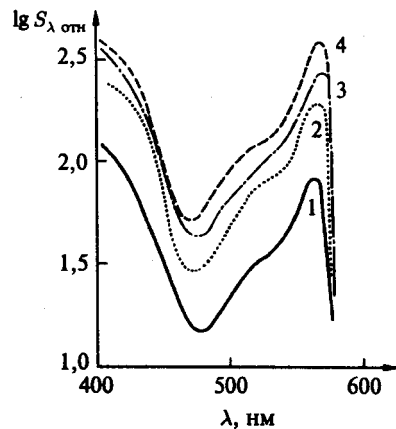


Рис. 118. Кривые спектральной чувствительности AgBr-эмульсии, сенсibilизированной 1, 1', 3, 3'-тетраэтил-5, 5'-дихлоримидакарбоцианиниодидом (Кр-1) без суперсенсibilизатора (1), с гуанином (2), аденином (3) и ста-солью (4). Концентрация красителя  $2 \cdot 10^{-4}$ , суперсенсibilизаторов  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgBr [59]

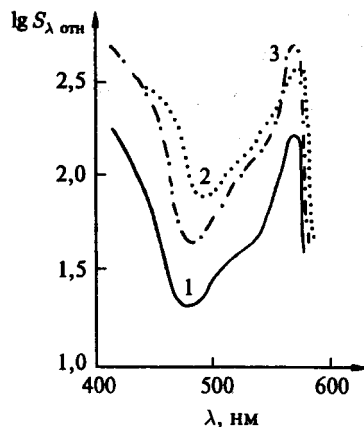


Рис. 119. Кривые спектральной чувствительности AgBr-эмульсии, сенсibilизированной Кр-1 ( $2 \cdot 10^{-4}$ ) без суперсенсibilизатора (1), в присутствии 3, 3'-диэтилселенамометинцианиниодида (2) и 3, 3'-диэтилтиамонометинцианиниодида (3). Концентрация красителей-суперсенсibilизаторов  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgBr [59]

первоначальный захват дырок красителя легкоокисляющимся суперсенсibilизатором С-4 и последующая изоляция оставшихся дырок от фотографически активных центров трудноокисляемым и адсорбирующимся

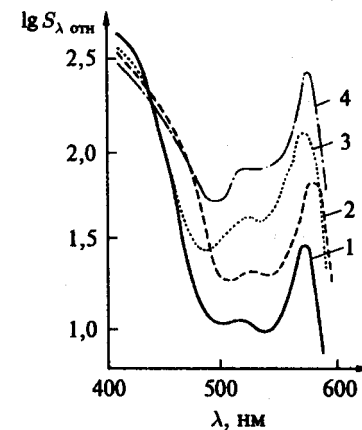


Рис. 120. Кривые спектральной чувствительности AgBr-эмульсии, сенсibilизированной 1, 1'-диэтил-2, 2'-хиноцианиниодидом ( $2 \cdot 10^{-4}$ ) без суперсенсibilизатора (1), с 3, 3'-диэтилселенамометинцианиниодидом С-3 (2), 2-(*n*-диметиламиностирил)-бензтиазолом С-4 (3) и с композицией суперсенсibilизаторов (4). Концентрация селенамометинцианина  $4 \cdot 10^{-4}$ , стирильного основания  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgBr [68]

на них соединением С-3, либо эти суперсенсibilизаторы действуют в обратной последовательности. Это схематически показано на рис. 121.

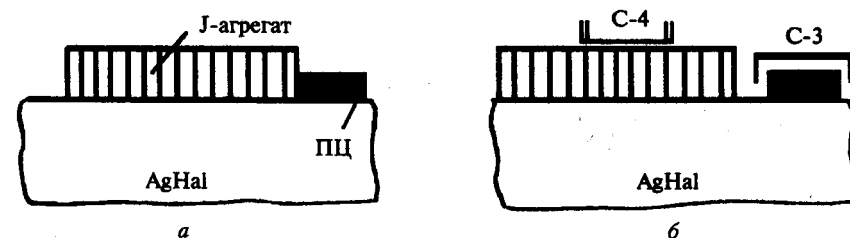
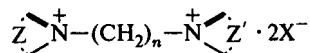


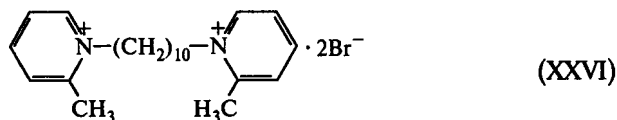
Рис. 121. Схема действия суперсенсibilизаторов в слоях с дырочной самодесенсibilизацией красителей II типа [68]

Третий метод суперсенсibilизации J-агрегирующихся красителей заключается в регулировании J-агрегации [59]. Регулирование может осуществляться с помощью дополнительно вводимых в фотографическую эмульсию органических соединений, которые либо облегчают агрегацию, либо участвуют в «перекристаллизации» агрегатов, способствуя тем самым росту более упорядоченных структур J-полимеров. Следствием этого может быть отсутствие контакта J-агрегата и ПЦ<sub>e</sub> (увеличение  $\tau$ , рис. 112), либо образование более упорядоченных, т. е. более единообраз-

но построенных структур J-агрегатов, что может уменьшить вероятность деградации энергии фотовозбуждения J-агрегата между различно построенными агрегатами, отличающимися набором энергетических уровней (прежде всего  $\epsilon_{\text{HВ}}$ ). В качестве регуляторов J-агрегации могут выступать, например, бис-четвертичные соли гетероциклических оснований общей формулы (XX)

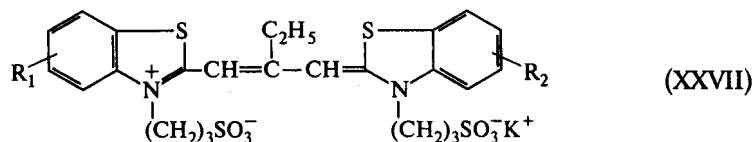


где Z и Z' — группы атомов, образующие ядра пиридина, хинолина или бензимидазола;  $n \geq 2$ ,  $\text{X}^-$  — анион. Например, нашло практическое применение производное  $\alpha$ -пиколина (XXVI).



Введение бис-четвертичных солей в фотографическую эмульсию в концентрации, сравнимой с концентрацией J-агрегирующегося красителя, усиливает склонность красителя к J-агрегации, вызывает батохромный сдвиг максимума полосы поглощения красителя и рост эффективности спектральной сенсibilизации. Вероятно, при адсорбции бис-солей на микрокристаллах AgHal из-за определенного соответствия парных положительных зарядов, локализованных на атомах азота, парным отрицательным зарядам галогенид-ионов на поверхности AgHal создается такой рельеф потенциала поверхности, при котором облегчается образование J-агрегатов не только на дефектах, но и на других местах поверхности, и который благоприятствует росту более упорядоченных структур агрегатов.

Хорошо известно, что J-агрегации, кроме того, способствует замена алкильных групп у атомов азота цианиновых красителей на сульфоалкильные [87], т. е. при переходе к красителям бетаиновой структуры типа (XXVII)



По-видимому, наличие в анионных красителях диполярных бетаиновых структур может облегчать как стадию зарождения J-агрегатов на диполярной же поверхности микрокристаллов AgHal (ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hal}^-$ ), так и последующий рост самих агрегатов.

Известно, что на J-агрегацию оказывают влияние различные фотографически малоактивные соединения, например, кетоны, нитрилы, ароматические спирты (фенолы) и др. Эти соединения также вызывают батохромный сдвиг J-полос и рост эффективности спектральной сенсibilизации [59]. Батохромный сдвиг J-полос, как правило, связывают с уменьшением угла упаковки ( $\alpha$ ) красителей либо с увеличением числа входящих в агрегат молекул сенсibilизатора [57, 59]. Оба параметра должны зависеть от скорости агрегации. При быстрой агрегации должно происходить хаотическое образование на дефектах поверхности AgHal многих разнородных по размерам агрегатов. Под действием органических соединений происходит как бы «перекристаллизация» J-агрегатов или, в привычных фотографических терминах, «первое созревание J-агрегатов». При этом органические соединения, вводимые в эмульсию в заметных количествах (0,1–1,0 моль/моль AgHal), играют роль среды (растворителя), способствующей перекристаллизации. Одним из результатов этого может быть образование более упорядоченных структур J-агрегатов с батохромно смещенными полосами поглощения и удаленных от ПЦ<sub>е</sub> ( $\tau > 0$ , рис. 112). Вторым — рост фотографической активности агрегатов. Часто J-агрегации способствует повышение температуры расплавленной эмульсии и выдерживание эмульсии перед поливом при повышенной температуре.

J-агрегации должно способствовать создание на поверхности микрокристаллов AgHal перед введением спектрального сенсibilизатора множества новых дефектов, стимулирующих рост J-агрегатов в местах, не связанных с примесными центрами. Такие множественные дефекты возникают, например, при синтезе микрокристаллов AgHal с переменным галогенидным составом, особенно AgBr(I)-эмульсий. Поэтому J-агрегация, как правило, облегчается при увеличении до определенного предела содержания иодид-ионов в AgBr(I)-эмульсиях [1, с. 246]. Этим же можно объяснить влияние тиоцианат- и цианид-ионов на J-агрегацию. В работе [58] показано, что при введении в AgBr-эмульсию с кубическими микрокристаллами иодид-ионов, йодид серебра образуется около вершин и ребер куба. На этих местах локализации AgI происходит зарождение J-агрегатов красителей.

## § 18. Гиперсенсibilизация фотографических слоев

Другим известным методом увеличения спектральной чувствительности является гиперсенсibilизация фотослоев. Гиперсенсibilизации, как правило, подвергаются уже готовые фотографические слои. Наибольшее распространение получили методы гиперсенсibilизации инфракрасных или высокоразрешающих слоев в растворах солей серебра или оснований, а также прогревом или вакуумированием фотослоев перед

экспонированием. Согласно современным представлениям гиперсенсibilизация, также как суперсенсibilизация, сводится к торможению процессов десенсibilизации и самодесенсibilизации красителей [67].

Значительный рост спектральной чувствительности фотослоев с электроакцепторными красителями (прежде всего, ИК-пленок) наблюдается при повышении концентрации ионов серебра в эмульсии [1, с. 264]. На этом основан метод гиперсенсibilизации слоев в растворе соли серебра либо в воде. В рамках рассмотренной схемы ((62), (69)) самодесенсibilизации I типа гиперсенсibilизация связана с тем, что равновесие стадии I смещается влево, т.е. затрудняется окисление предцентра СИ ( $Ag^0$ ) красителем. Гиперсенсibilизация инфрахроматических фотоматериалов обработкой в триэтаноламине или в растворах других оснований в том числе в растворе аммиака) сводится к элиминированию стадии III благодаря уменьшению концентрации протонов. Это способствует смещению равновесий стадий I и II в сторону предцентров  $Ag^0$ . Стадия III также исключается при гиперсенсibilизации слоев прогревом за счет удаления из слоя влаги. При уже рассматривавшемся вакуумировании слоев перед экспонированием [77] из фотоматериала удаляются летучие компоненты —  $O_2$  и  $H_2O$ . Благодаря этому, по-видимому, ингибируются реакции с  $O_2$  и  $H^+$  на стадиях II–IV схемы (62) и равновесие реакции I смещается влево в сторону серебряной частицы. Следует отметить, что применение длительного вакуумирования в реальных условиях эксплуатации фотографических слоев весьма неудобно. Гиперсенсibilизация в растворах солей серебра и оснований маловоспроизводима и, кроме того, фотоматериалы после подобной обработки быстро вуалируются. Чувствительность же прогретых слоев уменьшается при эксплуатации фотоматериалов в условиях обычной влажности, при этом тем в большей степени, чем больше влажность среды и продолжительность съемки. Поэтому методы гиперсенсibilизации, где это возможно, постепенно заменяются методами суперсенсibilизации.

Гиперсенсibilизация фотографических слоев с красителями, десенсibilизирующими по дырочному механизму, наблюдается при обработке слоев в водороде (*водородная гиперсенсibilизация*) [2]. Серебряные частицы, образующиеся при водородной гиперсенсibilизации, служат акцепторами дырок красителей. Благодаря этому уменьшается вклад рекомбинационных процессов.

## § 19. Кинетические модели спектральной сенсibilизации

Впервые еще Джеймс [78] отметил, что к проблеме спектральной сенсibilизации необходимо подходить не с энергетических, а с кинетических позиций. Иначе говоря, энергетика создает только предпосылки

для осуществления процесса, а реальный процесс диктуется соотношением скоростей реакций. Особенно это важно для процессов, к которым относится и спектральная сенсibilизация, протекающих в виде ряда последовательных стадий, т.е. для *многостадийных* процессов. Многостадийность процесса — основная характерная черта фотохимических реакций, связанных с большими энергетическими затратами.

Уже отмечалось, что проблема дефицита энергии при спектральной сенсibilизации  $AgHal$  красителями, нижние вакантные уровни которых  $\epsilon_{HВ}$  расположены под зоной проводимости  $AgHal$ , возникает в том случае, если процесс сенсibilизации формально рассматривать в виде одностадийного переноса электрона от  $Kp^*$  в зону проводимости  $AgHal$ . Многостадийность процесса есть основной путь преодоления энергетических ограничений. Дробление процесса на ряд последовательных стадий, энергии активации которых меньше энергии одностадийного процесса, подобно катализу позволяет реализовать процесс. Уже отмечалось, что по Джеймсу [78] электрон из  $Kp^*$  не сразу переходит в зону проводимости  $AgHal$ , а последовательно на поверхностные ловушки электронов, из которых термически возбуждается в зону проводимости (рис. 98, е). Согласно Джеймсу вероятность перехода электрона из ловушки в зону проводимости, а, следовательно, и вероятность образования скрытого изображения определяется временем жизни электрона в ловушке  $\tau$ . Оно связано с глубиной ловушки  $\Delta E$  соотношением:

$$\Delta E = (\ln \nu \cdot \tau) kT,$$

где  $\nu$  — частота колебаний электрона в ловушке, приблизительно равная  $10^{12}$  для электрона, захваченного в кристалле [78]. Согласно оценкам, время перехода электронов из ловушки с глубиной  $\Delta E = 0,24$  эВ в зону проводимости  $AgBr$  составляет  $\tau = 10^{-8}$  с (для  $\nu = 10^{12}$ ), для  $\Delta E = 0,6$  эВ время  $\tau = 10^{-2}$  с, а для ловушки с глубиной  $\Delta E = 1,1$  эВ переход электрона возможен лишь за  $\tau = 10^5$  с (т.е. примерно за 1 сутки, см. рис. 30).

Кинетическая модель спектральной сенсibilизации на основе электрохимических потенциалов красителей и других компонентов фотографической эмульсии (см. рис. 108) была развита в работах Шапиро [66–68]. Поскольку рассмотренные процессы спектральной сенсibilизации, десенсibilизации и самодесенсibilизации красителей являются типичными окислительно-восстановительными реакциями, то к ним применимы представления теории Маркуса для описания кинетики реакций переноса электронов в полярных средах [92]. Согласно теории Маркуса существует линейная зависимость между изменением свободной энергии переходного состояния ( $\Delta G^\ddagger$ ) и термодинамическими характеристиками элементарного окислительно-восстановительного акта:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k \cong a \cdot \Delta G^0 + b \cong a \cdot n \cdot F \cdot \Delta E^0 + b, \quad (73)$$

где  $\Delta G^0$  — изменение стандартной свободной энергии реакции,  $k$  — константа скорости реакции,  $a$  и  $b$  — постоянные для определенного класса реакций,  $n$  — число электронов в реакции,  $F$  — число Фарадея,  $\Delta E^0$  — разность стандартных потенциалов.

В таком случае скорость реакции электронного переноса между компонентами фотографического слоя —  $\text{Kp}^*$ ,  $\text{AgHal}^*$ ,  $\text{Kp}$ ,  $\text{AgHal}$  и другими соединениями можно выразить кинетическими уравнениями, в которых энергия активации является функцией разности между нормальными окислительно-восстановительными потенциалами систем, участвующих в электронных переносах. При подобном допущении скорость поступления электронов в зону проводимости или на поверхностные уровни  $\text{AgHal}$ , определяющая светочувствительность негативного процесса, может быть выражена в виде суммы скоростей электронного потока в отдельных каналах реакций электронного переноса:

$$\sum_i \frac{dn_{i(e)}}{dt} = \sum_i k_i \cdot c_i = \sum_i A_i \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_i \cdot \Delta E_i^0}{RT}\right) c_i, \quad (74)$$

где  $n_{i(e)}$  — количество электронов в зоне проводимости или на поверхности  $\text{AgHal}$ ,  $k_i$  — константа скорости электронного переноса,  $c_i$  — концентрация (или, точнее, активная концентрация) электронодонорной (восстановленной) формы  $i$ -й системы, образующейся после фотовозбуждения и способной к электронному обмену с зоной проводимости или с поверхностными уровнями,  $\Delta E_i^0$  — разность нормального потенциала  $i$ -й системы, образующейся после фотовозбуждения, и потенциала дна зоны проводимости ( $E_{3\Pi}^0$ ) или поверхностных электроноакцепторных уровней ( $E_{\text{ПВ}_e}^0$ ).

Кинетика захвата электронов из зоны проводимости (или с поверхностных уровней) компонентами фотографической эмульсии ( $\text{Kp}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$  и др.) может быть представлена в виде суммы скоростей реакций, одной из которых является образование скрытого изображения:

$$\sum_j -\frac{dn_{j(e)}}{dt} = \sum_j k_j \cdot c_j \cdot n_{(e)} = \sum_j A_j \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_j \cdot \Delta E_j^0}{RT}\right) c_j \cdot n_{(e)}, \quad (75)$$

где  $c_j$  — концентрация электроноакцепторной (окисленной) формы  $j$ -й системы,  $\Delta E_j^0$  — разность потенциалов  $E_{3\Pi}^0$  (или  $E_{\text{ПВ}_e}^0$ ) и  $j$ -й системы. Фотографическая чувствительность будет определяться соотношением скоростей реакций поступления электронов в  $\text{AgHal}$  и их необратимого связывания.

Приложение кинетической модели было нами рассмотрено на примере процессов десенсибилизации I типа (см. раздел «Десенсибилизация галогенидов серебра красителями»), в которых энергия активации

$\Delta E_1^0 = E_{\text{B3}}^0 - E_{1/2, \text{Kp}}^{\text{red}}$ . Величина потенциала дна зоны проводимости  $\text{AgBr}$  определена равной  $E_{3\Pi}^0 = -1,1$  В (отн. н. в. э.) [83] (см. рис. 108).

Для процессов обмена дырок между  $\text{Kp}^*$ ,  $\text{AgHal}$ ,  $\text{AgHal}^*$ ,  $\text{Kp}$ ,  $\text{Kp}^+$  важна величина  $\Delta E_2^0 = E_{\text{B3}}^0 - E_{1/2, \text{Kp}}^{\text{ox}}$ , равная разности между потенциалом валентной зоны  $\text{AgHal}$  и уровнем  $\epsilon_{\text{B3}}$  красителя, характеризующим потенциалом  $E_{1/2, \text{Kp}}^{\text{ox}}$ . Величина потенциала потолка валентной зоны  $\text{AgBr}$  определена:

$$E_{\text{B3}}^0 = +1,5 \text{ В (отн. н. в. э.) [83] (см. рис. 108).}$$

Дырочные процессы играют важную роль в спектральной сенсibilизации прямого позитивного фотографического процесса, основанного на окислении (отбеливании) частиц  $\text{Ag}_n^0$ , созданных предварительным вуалированием эмульсии, дырками красителей (см. следующий раздел). Дырочные процессы рассматриваются и при спектральной сенсibilизации негативных материалов красителями с  $E_{1/2, \text{Kp}}^{\text{red}} > -1,0$  В, но одновременно с  $E_{1/2, \text{Kp}}^{\text{ox}} > 1,2$  В (отн. н. в. э.). Разгадка фотографического действия таких красителей в обычных условиях (не в вакууме) содержится в объяснениях, предложенных Штурмером, Гауфом и Бруши [70], «ненормальной» спектральной сенсibilизации, получаемой с одним из десенсибилизирующих красителей. Авторы отметили, что «возбужденное состояние (этого красителя) с большой степенью вероятности может быть восстановлено экзотермически бромид-ионом валентной зоны (инжекция дырки). Электроны проводимости, необходимые для спектрально сенсibilизированного образования скрытого изображения, затем могут появиться в зоне проводимости из восстановленного красителя, образованного в процессе инжекции дырки. Электрон из восстановленного красителя ( $\text{Kp}^-$ ) либо попадает в зону проводимости, либо необратимо взаимодействует с окружающей средой». Это схематически показано на рис. 122. После инжекции дырки из  $\text{Kp}^*$  в валентную зону  $\text{AgHal}$  образуется  $\text{Kp}^-$ . В результате электростатического отталкивания лишнего электрона в  $\text{Kp}^-$  электронами на заполненных уровнях  $\epsilon_{\text{B3}}$ , энергия этого электрона становится  $\sim$  на 0,2 эВ выше уровня  $\epsilon_{\text{НВ}}$  в  $\text{Kp}^*$ , благодаря чему облегчается его переход в зону проводимости  $\text{AgHal}$ . Возможно, что тот же механизм «подскока» электрона лежит в основе «восстановительного» механизма суперсенсibilизации Гильмана.

Эффективность спектральной сенсibilизации  $\text{AgHal}$ -эмульсий рядом красителей в рамках кинетической модели, основанной на окислительно-восстановительных потенциалах, была также рассмотрена Мунтер, Гильманом, Ленхардом и Пеннером [2, с. 407]. Была найдена корреляция между энергией активации спектральной сенсibilизации  $\Delta G^\ddagger$  и величиной  $\Delta E_1^0$  в виде, соответствующем варианту теории Маркуса — теории

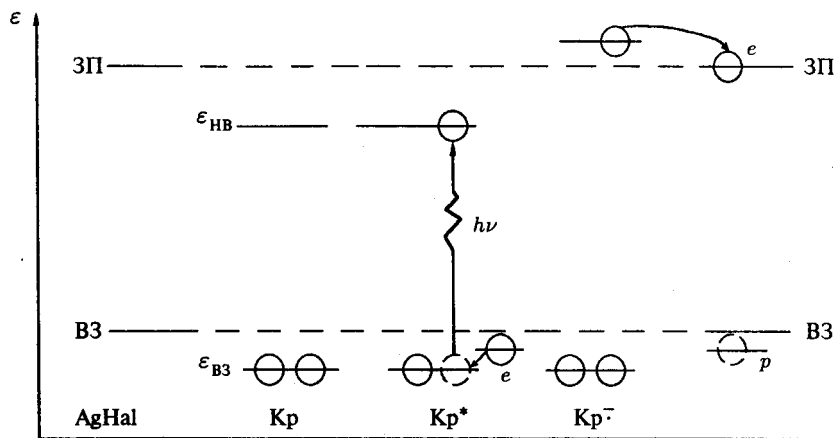


Рис. 122. Схема спектральной сенсibilизации с инъекцией дырки из  $Kp^*$  в валентную зону  $AgHal$ . Схема с «подскоком» фотоэлектрона

Маркуса и Левича для гетерофазных систем:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(E_{Kp}^{0(red)} - E_{ЗП}^0 + \lambda)^2}{4\lambda}, \quad (76)$$

где  $E_{Kp}^{0(red)}$  — обратимый потенциал восстановления красителя,  $\lambda$  — энергия реорганизации, теоретический параметр. Величина  $E_{Kp}^{0(red)}$  определяется методом высокочастотной полярографии и для некоторых красителей может несколько отличаться от  $E_{1/2, Kp}^{red}$ . Подобная же аппроксимация может быть проведена для зависимости энергии активации от обратимого потенциала окисления ( $E_{Kp}^{0(ox)}$ ) для красителей, инжектирующих дырки.

В этом случае  $\Delta G^\ddagger$  определяется разностью  $E_{ВЗ}^0 - E_{Kp}^{0(ox)}$ . На основе этих аппроксимаций получены значения  $\lambda = 0,42$  эВ,  $E_{ЗП}^0 = -0,92$  В и  $E_{ВЗ}^0 = +1,41$  В для  $AgBr(I)$ -эмульсии.

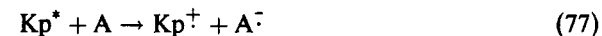
Таким образом, механизм первичного акта спектральной сенсibilизации определяется кинетикой переноса электронов от  $Kp^*$  на  $AgHal$  для негативного процесса, кинетика же этого процесса обусловлена взаимным расположением уровней  $\epsilon_{НВ}$  красителей относительно зоны проводимости  $AgHal$  и электроноакцепторных поверхностных уровней. Для красителей с  $E_{1/2, Kp}^{red} < -1,2 \div -1,3$  В (отн. н. к. э.) возможен прямой перенос электронов от  $Kp^*$  в зону проводимости  $AgHal$  за время жизни фотовозбужденного состояния красителя ( $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$  с). Для красителей с  $E_{1/2, Kp}^{red} > -1,2$  В возможен как перенос электронов в зону проводимости, так и на поверхностные уровни захвата, при этом вероятность

прямого переноса электронов в зону проводимости экспоненциально уменьшается с ростом  $\Delta E_{1, 1}^0$ , и одновременно возрастает доля электронов, переносимых на поверхностные уровни. По-видимому, второй механизм является превалирующим для красителей с  $E_{1/2, Kp}^{red} > -1,0$  В, особенно для инфракрасных красителей, эффективность сенсibilизации которыми увеличивается с ростом концентрации ионов серебра в эмульсии, создающих поверхностные уровни захвата фотоэлектронов.

Первичный акт спектральной сенсibilизации заканчивается за времени порядка  $10^{-9} - 10^{-12}$  с в зависимости от типа эмульсии и состояния красителя на микрокристаллах  $AgHal$  [2, с. 387]. Вне зависимости от того, каким путем был перенесен фотоэлектрон от  $Kp^*$  на  $AgHal$ , первичным продуктом фотореакции является предцентр скрытого изображения  $Ag^0$ . Согласно кинетической модели спектральной сенсibilизации [66–68] эффективность суммарного процесса в значительной мере определяется кинетикой вторичных реакций окисления предцентров СИ, так называемых процессов самодесенсibilизации красителей. Характерно, что краситель в этих вторичных процессах играет роль катализатора окисления. Поэтому в общем смысле можно говорить о катализе реакций окисления фотографически активных частиц с участием вакантных молекулярных орбиталей таких  $\pi$ -сопряженных систем, каковыми являются электроноакцепторные красители в основном состоянии (перенос электронов от  $Ag^0$  на  $\epsilon_{НВ}$ ) либо катион-радикалы красителей (перенос электронов от  $Ag^0$  на  $\epsilon_{ВЗ}$ ). Процессы же суперсенсibilизации, ингибируя эти реакции, позволяют перерасти предцентрам СИ в центры СИ. Необходимо отметить, что для эмульсий с глубинными центрами чувствительности (эмульсии типа ядро-оболочка или эмульсии с  $I_3^{3+}$ ) предцентры СИ, образующиеся в глубине микрокристаллов  $AgHal$ , более стабильны, менее подвержены процессам самодесенсibilизации, так как отделены от красителей. Поэтому эффективность спектральной сенсibilизации таких эмульсий в меньшей степени зависит от свойств красителей и внешних условий.

## § 20. Спектральная сенсibilизация прямых позитивных эмульсий

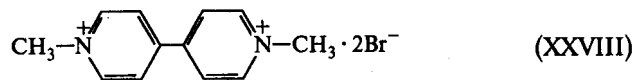
Спектральная сенсibilизация прямого позитивного процесса связана с окислением дырками красителя (или самим фотовозбужденным красителем) серебряных центров, предварительно созданных засвечиванием либо химическим вуалированием эмульсии [1, с. 184]. Электроны из фотовозбужденного красителя необратимо захватываются специальными электроноакцепторными добавками (А). В виде схемы описанный процесс можно выразить следующим образом:





Дырки могут инжектироваться  $Kr^+$  или  $Kr^\dagger$  в валентную зону  $AgHal$ . В этом случае кинетика процесса, и, следовательно, его эффективность будут определяться соотношением  $E_{1/2, Kp}^{ox}$  и  $E_{B3}^0$  ( $\Delta E_2^0$ ). Однако дырки могут быть захвачены поверхностными ловушками дырок, например, дефектными ионами  $Bg^-$  или  $I^-$ . В таком случае эффективность спектральной сенсбилизации должна определяться величиной концентрации  $[Hal^-]$ . Действительно, для ряда красителей спектральная чувствительность позитивных эмульсий возрастает с уменьшением рВг.

В случае J-агрегирующихся красителей дырка может транслироваться по агрегату и окислять  $Ag_n^0$  непосредственно, минуя валентную зону  $AgHal$ . Таким образом, в варианте прямого позитивного процесса самодесенсбилизация красителей II типа трансформируется в процесс сенсбилизации. В качестве акцепторов электронов (А) применяют органические соединения со значительным сродством к электрону, например виологены. Используемый метилвиологен имеет строение:



## § 21. Химическая сенсбилизация красителями

Введение красителей, в том числе цианиновых, в фотографические эмульсии может увеличивать собственную (синюю) чувствительность их. Такое действие красителей называют *химической сенсбилизацией*.

Известно, что некоторые десенсбилизующие красители при относительно малой концентрации повышают поверхностную чувствительность химически несенсбилизированных  $AgBr(I)$ -эмульсий. Глубинная чувствительность при этом уменьшается. Химическая сенсбилизация такого типа наблюдалась в эмульсиях, содержащих такие десенсбилизующие красители, как капри синий или другие оксазиновые или диазиновые красители [1, с. 275]. Это явление называют *эффектом капри синего*. Эффект капри синего наблюдается также для некоторых цианиновых и мероцианиновых красителей, значительно возрастающая с длиной цепи, т. е. с углублением уровня  $\epsilon_{HB}$ . Эффект капри синего растет с понижением рАг и падает с ростом содержания  $O_2$  в окружающей среде.

Химическая сенсбилизация малочувствительных эмульсий десенсбилизующими красителями связана с захватом ими фотоэлектронов на поверхности  $AgHal$  с образованием  $Kr^\cdot$  с последующим переносом электронов на поверхностные ионы серебра с образованием предцентра СИ. По-видимому, захват электронов  $Kr$  позволяет уменьшить вероятность электрон-дырочных процессов рекомбинации.

Известна химическая сенсбилизация красителями с малым сродством к электрону, которая объясняется захватом дырок  $AgHal$  красителем и тем самым также с уменьшением рекомбинационных процессов [2, с. 400]. Такого типа химическая сенсбилизация характерна

для мелкозернистых эмульсий. Сенсбилизация красителями, захватывающими дырки, была продемонстрирована Лейбнером [93], который показал связь эффективности химической сенсбилизации с  $E_{1/2, Kp}^{ox}$ : с уменьшением  $E_{1/2, Kp}^{ox}$  до 0,5 В наблюдался рост светочувствительности, после 0,5 В химическая сенсбилизация была постоянной. В работе [94] на особомелкозернистых  $AgBr(I)$ -эмульсиях без химической сенсбилизации, с S- и S + Au-сенсбилизацией было показано, что введение красителей с  $E_{1/2, Kp}^{ox} < 0,75$  В (отн. н. к. э.) вызывает дополнительный рост чувствительности, по-видимому, также за счет акцептирования дырок  $AgHal$ .

## § 22. Вуалирующее действие красителей

Известно, что некоторые красители вызывают рост вуали фотослоев сразу после их введения в эмульсию или в процессе хранения политых слоев [1, с. 275]. Характерно, что вуалирование вызывают как красители электронодонорного типа, так и красители электроноакцепторного типа. Вуалирование электронодонорными красителями связано с темновым восстановлением  $AgHal$  с образованием  $Ag_n^0$ -центров вуали. Склонность к вуалированию увеличивается у эмульсий с химической сенсбилизацией, особенно с S- и S + Au-сенсбилизацией. Вуалирующая способность красителей возрастает с уменьшением  $E_{1/2, Kp}^{ox}$ . Среди цианинов, мероцианинов и сложных цианиновых красителей вуалирующее действие растет с длиной полиметиновой цепи и основностью гетероциклических ядер. Для симметричных бензимидакарбоцианинов отмечена корреляция между присутствием электронодонорных групп ( $CH_3-$  или  $CH_3O-$ ) и ростом вуалирования [1, с. 275].

Вуалирование красителями включает термически возбуждаемый переход электронов от молекул  $Kr$  в основном состоянии (с уровней  $\epsilon_{B3}$ ) к электроноакцепторным центрам на поверхности микрокристаллов  $AgHal$ , например к  $Ag_{пов}^+$ , с образованием сначала атомов  $Ag^0$ , а затем проявляемых центров  $Ag_n^0$ . Естественно, чем выше уровень  $\epsilon_{B3}$  красителя, тем сильнее вуалирующая способность.

Хорошо известно вуалирующее действие некоторых трудноокисляемых красителей таких, как метиленовый голубой (МГ) и янус зеленый. Вуалирующий эффект МГ связан с его адсорбцией на дефектах решетки  $AgHal$  и, прежде всего, на ПЦ<sub>с</sub> [59]. В работе [59] показано, что в процессе сернистой сенсбилизации  $AgBr$ -микрокристаллов по мере накопления  $Ag_2S$ -центров вуаль, вызываемая малыми количествами МГ, закономерно возрастает. Это иллюстрируется рис. 123. Вуалирующее действие МГ объясняется адсорбцией его катиона ( $MG^+$ ) на примесных  $Ag_2S$ -центрах и катализом электронного переноса от проявляющего вещества (Red) на эти центры. Схематически это показано на рис. 124,

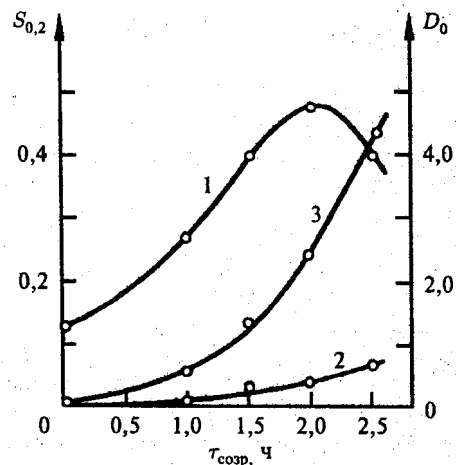


Рис. 123. Зависимость светочувствительности  $S_{0,2}$  (1) и вуали  $D_0$  (2,3) AgBr-эмульсии от времени сернисто-золотой сенсibilизации  $\tau_{\text{сопр}}$ : 2 — эмульсия без МГ; 3 — эмульсия с МГ с концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/моль AgBr [59]

согласно которому в результате адсорбции  $\text{MГ}^+$  на  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центрах процесс переноса электрона от Red к  $\text{Ag}_2\text{S}$  и далее на  $\text{AgHal}$  разбивается на две стадии, первой из которых является электронный перенос от Red на  $\text{MГ}^+$ , адсорбированный на  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Благодаря уменьшению энергий активации  $E'_{\text{акт}}$  и  $E''_{\text{акт}}$  двух стадий по сравнению с  $E_{\text{акт}}$  одностадийного переноса электрона от Red на  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центр наблюдается катализ окислительно-восстановительной реакции.

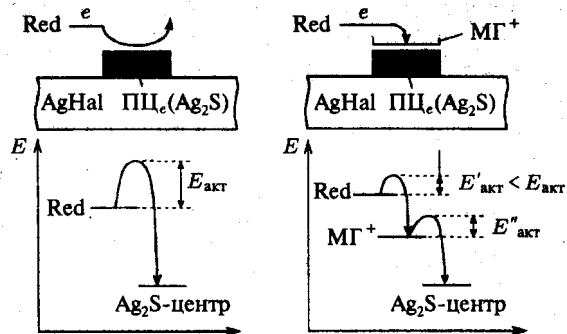


Рис. 124. Схема катализа переноса электронов от проявляющего вещества (Red) на  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центр с участием  $\text{MГ}^+$  [59]

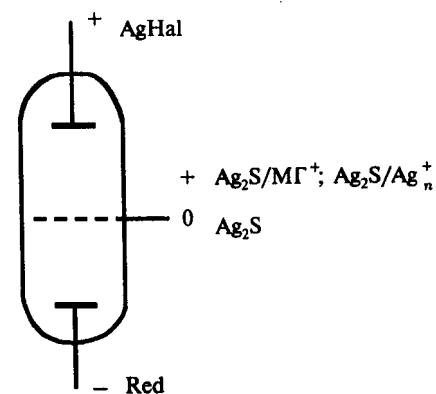


Рис. 125. Модель триода, иллюстрирующая роль  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центров («сетки») в регулировании тока проявления.  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MГ}^+$  —  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центр с адсорбированным  $\text{MГ}^+$ ;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_n^+$  — центр скрытого фотографического изображения [59]

Для большей наглядности эффект метиленового голубого может быть рассмотрен в модели триода (рис. 125), согласно которой отрицательный заряд на катоде создается восстановителем Red (проявляющим веществом), а положительный на аноде — галогенидом серебра. «Сеткой» являются  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центры. Заряд на сетке регулирует ток между катодом и анодом, т.е. процесс проявления  $\text{AgHal}$ . Для усиления тока заряд на  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центрах должен быть положительным. В случае МГ положительный заряд создается адсорбированным катионом электроноакцепторного фентазинового красителя ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MГ}^+$ ), что приводит к существенному росту тока и, как следствие, к вуалеобразованию. В данном случае  $\text{MГ}^+$  играет роль серебра скрытого изображения, образующегося на  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центрах при засветке и катализирующего процесс проявления. При экспонировании образуются положительно заряженные серебряные частицы  $\text{Ag}_n^+$  — центры скрытого изображения ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_n^+$ ). Это также способствует ускорению переноса электронов от Red к  $\text{AgHal}$ .

Особую склонность к вуалеобразованию проявляют инфракрасные красители. Их вуалирующее действие может осуществляться по обоим рассмотренным механизмам, так как ИК-красители, с одной стороны, обладают восстановительными свойствами (малая величина  $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{ox}}$ ), а с другой стороны, они являются электронными акцепторами ( $E_{1/2, \text{Кр}}^{\text{red}} > -1,0 \text{ В}$ ). Восстановление красителем ионов  $\text{Ag}^+$  на поверхности микрокристаллов  $\text{AgHal}$  должно приводить к серебряной вуали. По аналогии с эффектом метиленового голубого можно полагать, что вуаль, вызываемая ИК-красителями и возрастающая с увеличением их сродства к электрону, частично обусловлена адсорбцией красителей на ПИс и катализом переноса электронов от проявителя к примесным центрам.

## Глава 5

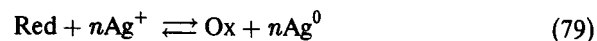
# Процессы проявления и фиксирования

## § 1. Фотографическое проявление как окислительно-восстановительная реакция

Фотографическое проявление — усиление скрытого фотографического изображения до видимого. По своей сути проявление является реакцией восстановления ионов серебра из  $\text{AgHal}$  до металлического серебра и одновременного окисления молекулы проявляющего вещества. Металлическое серебро формирует видимое изображение.

Согласно расчетам при нормальной экспозиции на  $1 \text{ см}^2$  эмульсионного слоя выделяется около  $10^7$  атомов серебра скрытого изображения [95]. После проявления слоя количество атомов выделившегося серебра возрастает до  $10^{17}$  атомов. Отсюда следует, что коэффициент усиления достигает величины  $10^{10}$  раз. По другим данным, он имеет несколько меньший порядок  $10^9$ – $10^{10}$  вследствие влияния дисперсности микрокристаллов  $\text{AgHal}$  и условий проявления [95]. Таким образом, становится понятной огромная роль стадии проявления в фотографическом процессе — проявление как бы увеличивает квантовый выход фотографического процесса в миллиарды раз. Это позволяет достигать высоких показателей светочувствительности фотоматериалов. Характерной особенностью процесса проявления является его избирательность — проявляются лишь засвеченные микрокристаллы, имеющие центры скрытого изображения (ЦСИ). Точнее, скорость проявления экспонированных микрокристаллов существенно превосходит скорость проявления микрокристаллов, не подвергшихся действию света. Таким образом, реакция проявления обнаруживает *каталитический* или, точнее, автокаталитический характер.

Обратимую окислительно-восстановительную реакцию проявления можно представить в виде:



где Red — проявляющее вещество, Ox — его окисленная форма,  $n$  — число электронов, отданных *проявляющим веществом* (ПВ).

## § 2. Химическое и физическое проявление

Существуют два способа проявления: *химическое* и *физическое*. При химическом или прямом проявлении экспонированный слой эмульсии приводится в контакт с раствором, содержащим восстановитель — проявляющее вещество. Растворимая серебряная соль в проявителе отсутствует и все восстановленное проявителем серебро получается в результате химической реакции восстановителя с галогенидом серебра слоя. Химическое проявление является основным типом проявления в современной фотографической практике.

При физическом проявлении ионы серебра, необходимые для реакции, поступают из раствора соли серебра. Таким образом, в физических проявителях присутствуют ионы  $\text{Ag}^+$  и восстановитель, что делает их нестабильными. Физическое проявление может применяться либо до фиксирования слоя, т. е. до удаления из него неразложившегося  $\text{AgHal}$ , либо после фиксирования. В настоящее время проявление в растворах физических проявителей представляет в основном теоретический интерес.

В последние годы все более широкое применение находит один из вариантов физического проявления, используемый в фотопроцессах с «сухим» проявлением, в так называемых процессах “dry silver” — «сухое серебро». В этом процессе материал после экспонирования не подвергается мокрой обработке в растворах, а проявляется термически, т. е. нагревом фотослоя. В фотографическом слое содержится соль серебра с органической кислотой (например, бегенат серебра или бензотриазолат серебра) и проявляющее вещество. При нагреве серебряная соль переходит в жидкое состояние и становится возможным физическое проявление при реакции ионов  $\text{Ag}^+$  с проявляющим веществом на каталитических ЦСИ засвеченных микрокристаллов  $\text{AgHal}$ .

Физическое проявление нашло применение также в диффузионных процессах, рассмотренных ниже.

## § 3. Проявляющие вещества

Проявляющее вещество является восстановителем, однако не каждый восстановитель может служить проявляющим веществом. Проявляющее вещество должно удовлетворять некоторым фотографическим требованиям: 1) оно должно восстанавливать ионы  $\text{Ag}^+$  с большей скоростью из экспонированных микрокристаллов  $\text{AgHal}$ , чем из неэкспонированных, 2) хорошо растворяться в воде или в подходящем растворителе, 3) быть стабильным и стойким к окислению воздухом, 4) давать бесцветные и растворимые продукты окисления, 5) быть безвредным, нетоксичным и 6) экологически чистым как в восстановленной, так и в окисленной формах [1, с. 298]. В процессе окисления проявляющих веществ галогенидом серебра в растворе возрастает концентрация окисленной

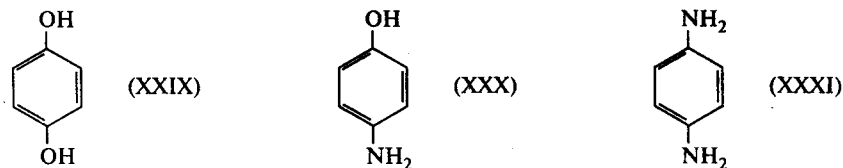
формы Ох, что приводит к уменьшению восстановительных свойств проявителя, так как уменьшается восстановительный потенциал. Поэтому в состав проявителей входят вещества, связывающие окисленную форму проявляющего вещества.

Было найдено большое количество веществ, более или менее отвечающих поставленным выше требованиям. Среди них имеются неорганические и органические вещества. Из неорганических проявителей наиболее известны железный и ванадиевый проявители. Железный проявитель на основе ионов  $Fe^{2+}$  (система  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) содержит в своем составе органические кислоты — щавелевую, лимонную или малоновую, которые сильнее комплексуют ион  $Fe^{3+}$ , благодаря чему поддерживается восстановительный потенциал системы. Ион железа  $Fe^{3+}$  можно также связывать ионом  $F^-$  с образованием комплексного аниона  $FeF_6^{3-}$ . Ионы  $Fe^{2+}$  и  $F^-$  не образуют стабильного комплекса.

В непрерывных процессах обработки нашел применение ванадиевый проявитель на основе  $V^{2+}(VBr_2)$ . Ион  $V^{2+}$  активнее большинства органических проявляющих веществ. Например, позитивную пленку за 15–20 с он проявляет до такой же степени, как метолгидрохиноновый за 10 минут. Возможность электролитического восстановления  $V^{3+}$  позволяет использовать соли ванадия в обрабатываемых растворах непрерывного действия.

Из других неорганических проявителей упомянем перекись водорода  $H_2O_2$ , гидросиламин  $NH_2OH$  и гидразин  $N_2H_4$ .

Однако широкое практическое применение получили только органические проявляющие вещества. Первым из таких веществ был фенидид. Практическое применение получили такие производные бензола, как гидрохинон (XXIX), *n*-аминофенол (XXX), *n*-фенилендиамин (XXXI) и их производные.

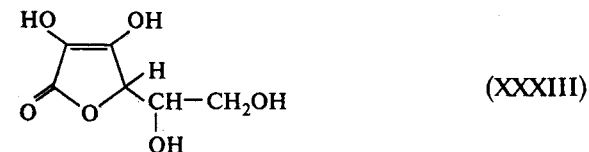


Как правило, органическими проявляющими веществами являются производные ароматического ряда или открытых полиеновых  $\pi$ -сопряженных систем, содержащие по крайней мере две активные электронодонорные группы — гидроксильные или амино- (незамещенные или замещенные) или их сочетание. Кендалл [96] обобщил структуры проявляющих веществ в виде:



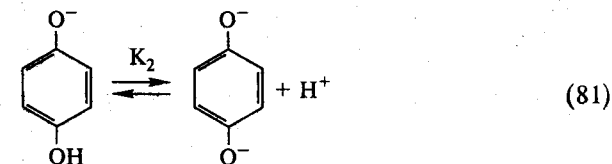
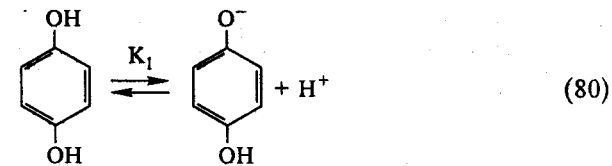
где  $A$  и  $A' = OH, NH_2, NHR, NR_2$ ,  $n$  — целое число. В качестве предельного случая, этой структуре при  $n = 0$  соответствуют упомянутые

неорганические проявители: перекись водорода  $HO-OH$ , гидросиламин  $NH_2-OH$  и гидразин  $NH_2-NH_2$ . При  $n = 1$  этой структуре отвечает известное проявляющее вещество — аскорбиновая кислота (XXXIII):



при  $n = 2$  имеем гидрохинон (XXIX), *n*-аминофенол (XXX) и *n*-фенилендиамин (XXXI).

Проявляющая способность веществ, отвечающих формуле Кендалла, обусловлена высоким электронным уровнем  $\epsilon_{B3}$  в этих  $\pi$ -сопряженных системах. Расчеты методом МО в приближении Хюккеля [97], свидетельствуют, что высшие заполненные уровни в 1,4-(и 1,2-)  $OH$ - и  $NH_2$ -замещенных бензола лежат выше, чем в 1- и 1,3-замещенных. Проявляющая способность гидроксипроизводных бензола увеличивается в щелочной среде. Это обусловлено тем, что эти соединения являются слабыми кислотами. Например, гидрохинон является слабой двухосновной кислотой, диссоциирующей в две стадии:



Константа диссоциации первой стадии  $K_1 = 10^{-10}$ , второй  $K_2 = 3 \cdot 10^{-12}$ . В щелочной среде равновесие реакций (80) и (81) сдвинуто вправо в сторону анионных форм гидрохинона. Уровни электронов  $\epsilon_{B3}$  в  $HO_2C_6H_4O^-$  и в  $C_6H_4O_2^{2-}$  выше, чем в  $C_6H_4(OH)_2$  (рис. 126), поэтому восстановительная способность гидрохинона возрастает с увеличением pH раствора. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала раствора проявителя от pH рассмотрена ниже. Замена одного водорода гидроксильной группы гидрохинона или *n*-аминофенола на алкильную группу уничтожает проявляющую способность вещества. Это связано

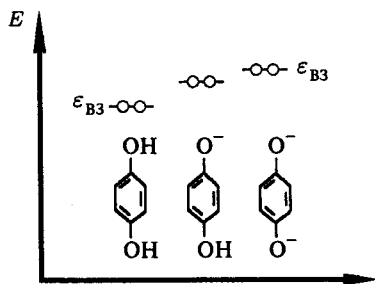
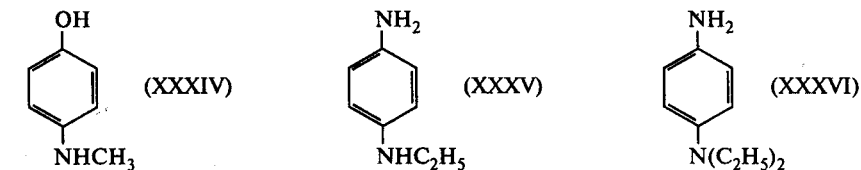


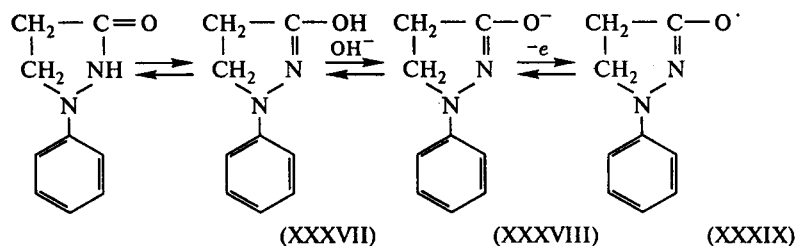
Рис. 126. Относительное положение высших заполненных электронных уровней ( $\epsilon_{вз}$ ) для различных форм гидрохинона

с потерей соединениями кислотных свойств и с невозможностью их перехода в состояние аниона с последующим окислением до хинона. С другой стороны, замещение водорода аминогруппы в *n*-аминофеноле или в *n*-фенилендиамине на алкильную группу увеличивает активность ПВ. Например, метол (XXXIV) является более активным проявляющим веществом, чем *n*-аминофенол (XXX). При введении метильной и этильной групп в *n*-фенилендиамины проявляющая способность веществ возрастает, в особенности, когда эти группы замещают оба водорода одной из аминогрупп ((XXXV), (XXXVI)).



Это связано с электронодонорным влиянием алкильных групп и с повышением уровня  $\epsilon_{вз}$ .

Среди органических проявляющих веществ особое место по своему строению занимает фенидон — 1-фенил-пиразолидон-3, получивший широкое распространение. Фенидон не подходит под структуру Кендалла. В щелочной среде фенидон (XXXVII), который может существовать в двух таутомерных формах, ионизируется в лактимный анион (XXXVIII),

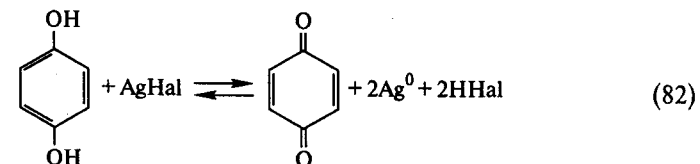


который подвергается одноэлектронному окислению с образованием стабильного радикала (XXXIX).

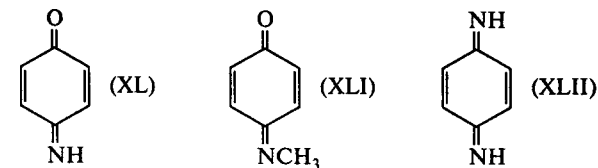
Индивидуально фенидон не применяется, а лишь в сочетании с гидрохиноном, усиливая фотографическую активность последнего. Речь идет о так называемом суперрадикативном действии проявляющих веществ.

## § 4. Электрохимия процесса проявления

Первичная реакция восстановления  $\text{AgHal}$  гидрохиноном (ГХ) протекает по следующему уравнению:



Продуктом окисления является бензохинон. Реакция (82) записана как обратимый процесс, однако, как будет показано ниже, из-за последующей реакции бензохинона с сульфит-ионом, процесс проявления необратим. В случае других проявителей — *n*-аминофенола, метола, *n*-фенилендиамина — при аналогичном процессе образуются хинонимин (XL), метилхинонимин (XLI) и хинондиимин (XLII):



Уравнение (82) можно представить в виде двух, также обратимых, реакций восстановления и окисления:



Так как эти две реакции обратимы, к ним приложима теория окислительно-восстановительных потенциалов. Из электрохимии известно, что способность молекулы или иона потерять или, наоборот, приобрести электрон может быть выражена потенциалом электрода, а вся окислительно-восстановительная реакция характеризуется разностью потенциалов ( $\Delta E$ ) электродов. В нашем случае  $\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}}$ . Для обратимой реакции  $\Delta E$  является мерой изменения свободной энергии

процесса  $\Delta G$ :  $\Delta G = -nF\Delta E$ , где  $n$  — число электронов, участвующих в реакции,  $F$  — число Фарадея.

При  $\Delta E > 0$  ( $\Delta G < 0$ ) реакция (82) идет слева направо, т. е. в сторону восстановления  $\text{AgHal}$ ; при  $\Delta E < 0$  ( $\Delta G > 0$ ) — налево, т. е. происходит окисление (отбеливание) серебра. Реакция (82) протекает до достижения равновесия, т. е. до  $\Delta E = 0$  ( $\Delta G = 0$ ). Однако, если один из компонентов неустойчив, равновесие не наступает. Если, как это обычно бывает в проявителях, неустойчива окисленная форма проявляющего вещества (в нашем случае бензохинон), она непрерывно удаляется, и реакция (82) протекает направо, даже если равновесие смещено влево ( $\Delta E < 0$ ), и проявление имеет место.

Для серебра потенциал электрода, соответствующий реакции (83), определяется уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]}, \quad (85)$$

где  $E^0$  — нормальный потенциал серебряного электрода ( $E_{\text{Ag}}^0 = 0,799$  В при  $t = 25^\circ\text{C}$ ). Предполагается, что все коэффициенты активности равны 1 и поэтому активности заменены концентрациями. Принимается также, что  $[\text{Ag}^0] = 1$ . Концентрация иона  $\text{Ag}^+$  в фотографическом слое обычно определяется другими равновесиями в растворе, прежде всего произведением растворимости ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hal}^-$ :

$$K_{\text{Пр}} = [\text{Ag}^+][\text{Hal}^-].$$

Таким образом, потенциал  $\text{Ag}$  может быть выражен через концентрацию свободного галогенид-иона  $[\text{Hal}^-]$ , чаще всего  $[\text{Br}^-]$ , концентрацию которого измеряют в обрабатываемых растворах:

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{Пр}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Br}^-]. \quad (86)$$

Как правило, в процессе проявления  $E_{\text{Ag}}$  остается постоянным. Так, при концентрации бромистого калия в проявителе 1 грамм на литр  $E_{\text{Ag}} = 0,120$  В.

Потенциал восстановителя можно записать:

$$E_{\text{ПВ}} = E_{\text{ПВ}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (87)$$

Так как большинство проявляющих веществ представляют собой слабые кислоты или основания, то концентрация их активных форм должна зависеть от pH раствора. Тогда в зависимости от этого фактора восстановительный потенциал будет выражаться уравнением:

$$E_{\text{ПВ}} = E_{\text{ПВ}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{RT}{nF} \ln f(\text{H}^+). \quad (88)$$

В этом уравнении последний член показывает влияние концентрации ионов водорода и зависит от свойств проявителя, его константы диссоциации и типа реакции окисления Red.

Электродный потенциал для проявляющего вещества гидрохинона в соответствии с уравнением реакции (84) может быть записан в виде:

$$E_{\text{ПВ}} = E_{\text{ПВ}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E_{\text{ГХ}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{X}]}{[\text{ГХ}]}, \quad (89)$$

где  $[\text{X}]$  и  $[\text{ГХ}]$  — концентрация бензохинона и гидрохинона соответственно. Как уже отмечалось для гидрохинона, существуют три формы восстановителя Red:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  ( $\text{H}_2\text{R}$ ),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHO}^-$  ( $\text{HR}^-$ ) и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^{2-}$  ( $\text{R}^{2-}$ ). Равновесие между тремя формами Red задается константами диссоциации  $K_1$  и  $K_2$ , согласно уравнениям (80) и (81). В общем виде потенциал гидрохинона будет зависеть от концентрации ионов  $\text{H}^+$  (кислотности):

$$E_{\text{ГХ}} = E_{\text{ГХ}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{X}]}{[\text{ГХ}]} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot K_2}. \quad (90)$$

Если обозначить

$$E_n = E_{\text{ГХ}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot K_2},$$

то

$$E_{\text{ГХ}} = E_n + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{X}]}{[\text{ГХ}]}. \quad (91)$$

Получаемая величина при  $[\text{ГХ}] = [\text{X}]$   $E_{\text{ГХ}} = E_n$  приблизительно равна  $E_{1/2}$  — полярографическому потенциалу полувольты восстановления и характеризует окислительно-восстановительную способность смеси бензохинон-гидрохинон при данном pH и температуре. Величины  $E_n \cong E_{1/2}$  для различных ПВ приведены на рис. 127. Для гидрохинона  $E_{\text{ГХ}}^0 = 0,699$  В при  $25^\circ\text{C}$ . При pH = 11 для системы бензохинон-гидрохинон величина  $E_n \cong E_{1/2} \cong 90$  мВ. Так как  $E_n$  меньше, чем  $E_{\text{Ag}}$  (120 мВ, рис. 127), то  $\Delta E > 0$  и процесс проявления возможен. Аналогичным образом можно вывести зависимость  $E_n$  от  $[\text{H}^+]$  и  $E_{\text{ПВ}}$  для других проявляющих веществ, если известны реакции диссоциации ПВ и их константы, а в тех случаях, когда окислитель также диссоциирует, и его константы диссоциации. Однако в большинстве случаев эти величины неизвестны, поэтому используется экспериментальный способ определения  $E_n$ . Согласно рис. 127 для всех проявляющих веществ  $E_n$  уменьшается с ростом pH практически линейно. Характерно, что для гидрохинона наблюдается отступление от линейной зависимости при pH > 10. Здесь же на рис. 127 приведено значение  $E_{\text{Ag}}$ .

Уже отмечалось, что значение  $E_n$  характеризует потенциал проявляющего вещества при  $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1$ . В реальных условиях и, прежде

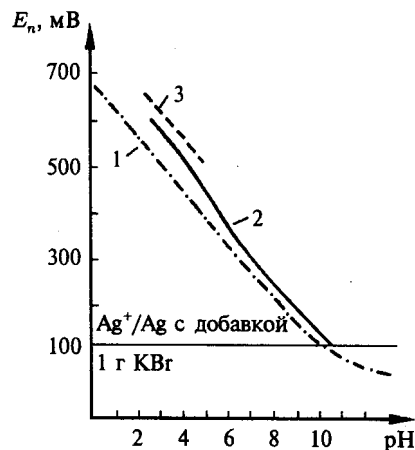


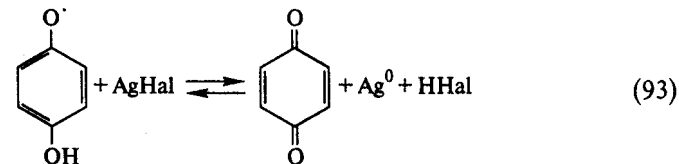
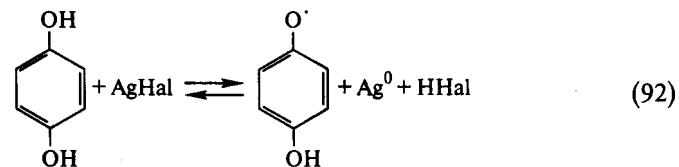
Рис. 127. Зависимость  $E_n$  от pH для различных проявляющих веществ (по Фризеру и Богданову) [18, с. 90]. 1 — гидрохинон; 2 — *p*-аминофенол; 3 — *p*-фенилендиамин

всего в начале проявления, это отношение меньше единицы, а, следовательно,  $E_{ПВ} < E_n$ . Поэтому в щелочной среде для всех упомянутых веществ  $\Delta E > 0$  (даже в растворе, содержащем 1 г/л KBr), а следовательно, процесс проявления возможен. Действительно, метол начинает действовать уже от pH = 6, *p*-аминофенол и глицин (вместо  $\text{NH}_2$ -группы,  $\text{NHCH}_2\text{COOH}$ ) от pH = 8, а *p*-фенилендиамин лишь при pH = 10 [18, с. 93].

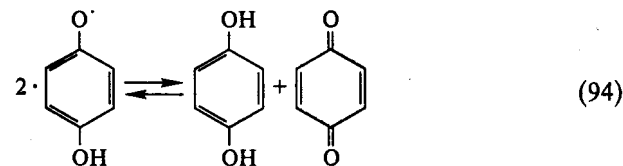
## § 5. Химические реакции фотографического проявления

Согласно уравнению (89) для  $E_{ПВ}$ , окислительно-восстановительный потенциал проявителя всегда определяется отношением концентрации окисленной и восстановленной формы. В проявитель вводят обычно только восстановленную форму, поэтому можно было бы ожидать, что по мере накопления окисленной формы ПВ в процессе проявления отношение  $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$  будет возрастать,  $E_{ПВ}$  также будет возрастать, а  $\Delta E$  приближаться к нулю. Таким образом, процесс проявления должен прекратиться. Однако, практически применяемые проявители на основе органических веществ содержат в своем составе сульфит натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), который обладает способностью, соединяясь с окисленной формой, поддерживать ее концентрацию на постоянном низком уровне, а следовательно, способствует постоянству окислительно-восстановительного потенциала проявляющего вещества.

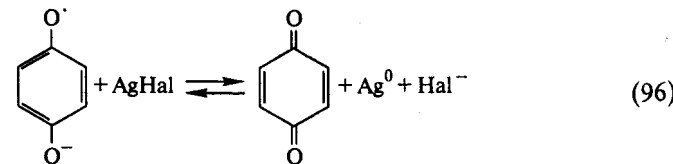
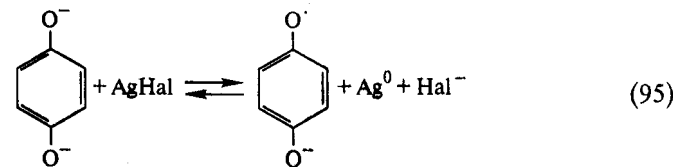
Рассмотрим химические реакции, протекающие в процессе проявления, на примере гидрохинона. Окисление гидрохинона галогенидом серебра до хинона (реакция (82)) происходит ступенчато, через стадию образования промежуточного продукта одноэлектронного окисления — семихинона.



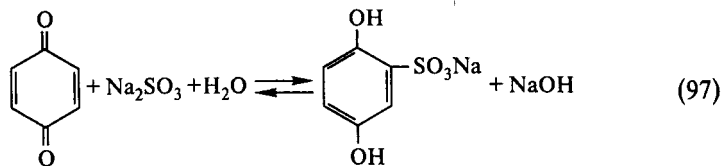
Молекулы семихинона могут диспропорционировать по реакции (94). В результате диспропорционирования из двух молекул семихинона образуется молекула гидрохинона и молекула бензохинона.



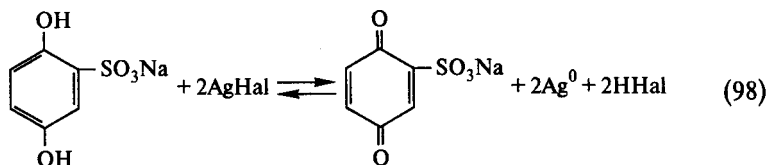
В щелочной среде гидрохинон существует в диссоциированной форме в виде аниона или дианиона в зависимости от pH, а потому реакции окисления можно записать в виде:



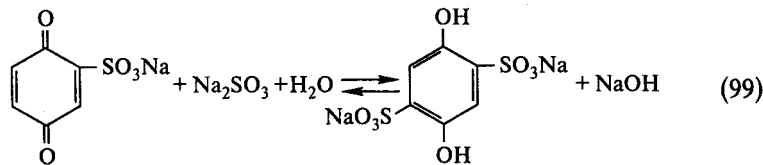
Хинон, образовавшийся при восстановлении  $\text{AgHal}$ , реагирует с сульфитом по следующему уравнению:



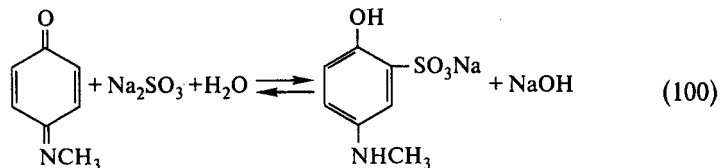
Образовавшийся гидрохинонмоносульфонат также является проявляющим веществом и реагирует с двумя молекулами  $\text{AgHal}$ , аналогично гидрохинону:



Продукт реакции хинонмоносульфонат может взаимодействовать со второй молекулой сульфита натрия с образованием гидрохинондисульфоната, который, по-видимому, является конечным продуктом реакции проявления.



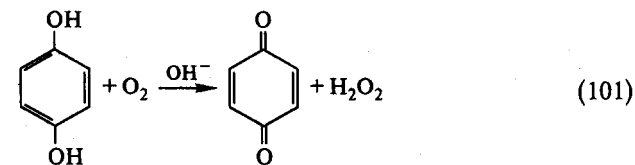
Аналогично сульфит реагирует с хинониминами и хинондииминами, образующимися при окислении других проявляющих веществ. Например, хинонимин из метола взаимодействует с  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  по реакции (100) с образованием метолмоносульфоната.



Продукт реакции является более активным проявляющим веществом, чем гидрохинонмоносульфонат [18, с.115]. Таким образом, благодаря способности сульфита натрия реагировать с продуктами окисления

проявляющих веществ окислительно-восстановительный потенциал последних сохраняет постоянную величину, что обеспечивает стабильность процесса проявления.

Сульфит натрия выполняет и другую важную функцию — увеличивает стабильность проявляющего раствора во времени. Окисление проявляющих веществ, особенно в щелочных растворах, возможно не только в реакции с  $\text{AgHal}$ , но и кислородом воздуха. Например, в щелочной среде окисление гидрохинона кислородом ведет к образованию веществ общей формулы  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)_x$ , известных как гуминовые кислоты. Сульфит тормозит этот процесс. Сам сульфит реагирует с  $\text{O}_2$  с высокой скоростью. Характерно, что обе реакции окисления и гидрохинона, и иона  $\text{SO}_3^{2-}$  кислородом, являются автокаталитическими, т.е. ускоряющимися во времени. В случае гидрохинона это обусловлено накоплением перекиси водорода по реакции (101), которая окисляет гидрохинон:



Окисление  $\text{SO}_3^{2-}$  иона кислородом также является автокаталитическим радикальным процессом. Поскольку гидрохинон сильно замедляет автоокисление сульфита, действуя как ингибитор роста цепи, а ион  $\text{SO}_3^{2-}$  замедляет автоокисление гидрохинона, предотвращая накопление хинона и реагируя с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , оба эти вещества в композиции являются *взаимозащитающими*.

Основными компонентами проявляющих растворов являются: само проявляющее вещество (или смесь проявляющих веществ), щелочь ( $\text{NaOH}$ , сода или поташ), сульфит натрия и, наконец,  $\text{KBr}$ , используемый в качестве противувалирующего средства.

## § 6. Кинетика и механизм фотографического проявления

Термодинамическое электрохимическое рассмотрение процесса проявления, приведенное в предыдущем разделе, объясняет принципиальную возможность восстановления  $\text{AgHal}$  до  $\text{Ag}^0$ . Однако оно не дает ответа на главный для фотографии вопрос, почему преимущественно восстанавливаются засвеченные микрокристаллы  $\text{AgHal}$ ? Фотографическое проявление как селективное усиление центров скрытого фотографического изображения возможно лишь потому, что скорость восстановления экспонированных микрокристаллов  $\text{AgHal}$  существенно больше, чем



неэкспонированных. Ответ на поставленный вопрос может дать лишь кинетическая теория проявления.

Электронно-микроскопические исследования процессов проявления показали, что проявление начинается в отдельных точках микрокристаллов, по-видимому, совпадающих с положением центров скрытого изображения (ЦСИ) [1, с. 379; 95]. Эти места называются *центрами проявления*. Центры проявления не обязательно могут совпадать с ЦСИ. В том случае, когда центры проявления не есть суть центры скрытого изображения, они называются *центрами вуали*. Однако центры скрытого изображения, как правило, являются центрами проявления. На начальной стадии проявления из центров проявления выделяются серебряные нити, растущие за счет галогенида серебра. Это показано на рис. 128. Следовательно, серебряные центры СИ катализируют восстановление ионов  $\text{Ag}^+$ . В литературе рассматривается как химическое проявление за счет ионов  $\text{Ag}^+$  решетки  $\text{AgHal}$ , так и физическое проявление как результат растворения  $\text{AgHal}$  в проявляющем растворе и последующего восстановления этих ионов на каталитическом центре СИ [1, с. 379]. Однако вклад химического проявления является, по-видимому, основным.

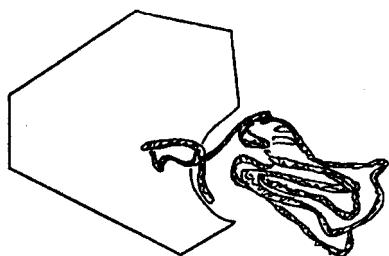


Рис. 128. Начальная стадия выделения серебряной нити (Клейн) [95, с. 30]

Одним из методов изучения механизма проявления является исследование кинетики процесса. Кинетика проявления реальных фотослоев определяется несколькими факторами, основными из которых является диффузия в слое компонентов проявляющего раствора (диффузионная составляющая кинетики) и скорость самого процесса восстановления (химическая составляющая кинетики). Отсюда ясно, что реакция проявления всегда протекает по смешанной диффузионно-химической кинетике. Естественно, что влияние диффузионных процессов может быть весьма различным и определяется как строением эмульсионного слоя, так и режимом обработки.

Рассмотрим лишь саму гетерогенную реакцию восстановления, протекающую на границе между центрами проявления и проявляющим раствором. Сейчас приняты два основных механизма катализа проявления: согласно одному из них, проявление есть электрохимическая реакция,

при этом серебряные зародыши служат электродами, облегчающими протекание реакции; другой механизм предполагает образование активированного комплекса из адсорбированного проявляющего вещества, иона  $\text{Ag}^+$  и катализатора. Первый называется *электрохимическим* механизмом, второй — *адсорбционно-каталитическим* механизмом [1, с. 382].

Рассмотрим первоначально электрохимический механизм, который был предложен раньше. Электрохимия процессов проявления обсуждалась в предыдущем разделе. Наличие серебряного зародыша — центра скрытого изображения — исключает затрату энергии, необходимую для образования зародыша, и передача электронов от Red к  $\text{AgHal}$  происходит лишь при небольшом перенапряжении. Таким образом, проявляющее вещество переносит электроны на серебряную частицу — ЦСИ, заряжая ее отрицательно. К образовавшемуся катоду притягиваются ионы серебра из кристалла  $\text{AgHal}$  и происходит их восстановление до  $\text{Ag}^0$ . При  $\Delta E > 0$  процесс идет непрерывно с образованием у одной части серебряной частицы — анода, окисленной формы проявляющего вещества, а у другой — со стороны катода, серебра. Освобождающиеся из решетки  $\text{AgBr}$  бромид-ионы уходят в раствор (рис. 129, а). Таким образом, из кристалла  $\text{AgBr}$  в месте нахождения ЦСИ вырастает серебряная нить, что условно показано на рис. 129, а [1, с. 395]. По мере роста серебряной нити возможно участие физического проявления (рис. 129, б).

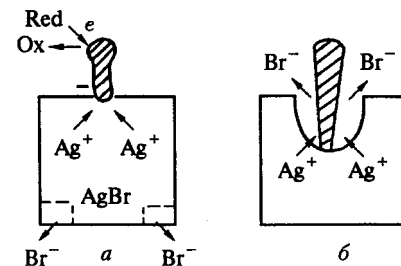


Рис. 129. Схема роста серебряной нити: а — перенос ионов серебра через кристалл и выталкивание нити; б — растворение  $\text{AgBr}$  с последующим восстановлением ионов  $\text{Ag}^+$  вблизи растущей нити (вклад физического проявления) [1, с. 395].

Согласно электрохимическому механизму, движущей силой реакции является разность электродных потенциалов  $\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ПВ}}$ . В разделе спектральной сенсibilизации уже рассматривалась современная теория кинетики переноса электронов в полярных средах — теория Маркуса [92]. По этой теории константа скорости электронного переноса экспоненциально зависит от  $\Delta E^0$  в виде:

$$k_e = A \cdot \exp\left(-\frac{anF\Delta E^0}{RT}\right), \quad (102)$$

где  $\Delta E^0$  — разность нормальных окислительно-восстановительных потенциалов систем, участвующих в реакции. Если эта теория приложима к процессу проявления, протекающему по электрохимическому механизму, то скорость проявления  $V$  должна экспоненциально зависеть от  $\Delta E = E_{Ag} - E_{ПВ}$ :

$$V \sim \exp\left(\frac{m\Delta E}{RT}\right). \quad (103)$$

Попытки сопоставления скорости реакции проявления с величиной  $\Delta E$  предпринимались неоднократно [18, с. 92; 1, с. 407]. Следует отметить, что кинетика проявления существенно зависит кроме всего прочего от типа проявляющего вещества, однако для одного и того же проявителя, действительно, наблюдалась определенная зависимость  $V$  от  $\Delta E$ . В фотографических экспериментах скорость проявления характеризуют изменением оптической плотности ( $\Delta D$ ) проявленного изображения, которое пропорционально массе образовавшегося серебра. Так как  $\Delta E$  зависит от pH раствора проявителя, то следовало ожидать увеличения скорости проявления с повышением pH раствора. Такая зависимость действительно наблюдается. На рис. 130 приведены результаты из работы Рейндерса и Бойкерса [98] по кинетике проявления слоев в *n*-аминофеноловом проявителе при различных значениях pH. Из рис. 130, б следует, что с ростом pH проявление ускоряется. Ускорение проявления с ростом pH наблюдается и для метолового проявителя (рис. 130, б).

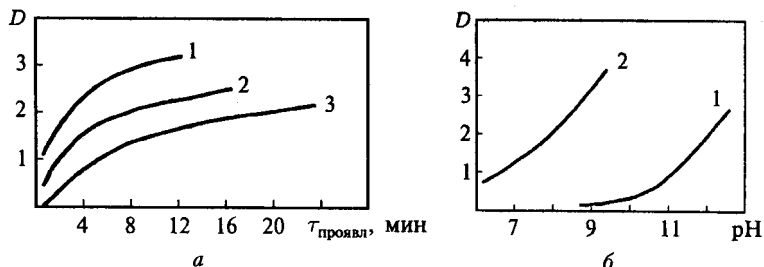


Рис. 130. Зависимость плотности почернения от времени проявления (а) и от pH (б): а) *n*-аминофеноловый проявитель при pH = 11,82 (1), 9,67 (2) и 8,73 (3); б) *n*-аминофеноловый проявитель (1) и метоловый проявитель (2) (по Рейндерсу и Бойкерсу) [18, с. 93]

Величина  $\Delta E$ , кроме того, зависит от концентрации проявляющего вещества в растворе. Показано, что с ростом концентрации проявляющих веществ в определенном интервале концентраций, скорость проявления также растет [18, с. 97].

Следует отметить, что несмотря на определенную взаимосвязь между скоростью проявления и величиной  $\Delta E$ , кинетика проявления, как

правило, не описывается простым соотношением между этими величинами. Например, в рамках электрохимического механизма не очевидно происхождение индукционного периода, в течение которого проявление идет с малой скоростью, а также не очевидна зависимость скорости от строения проявляющего вещества.

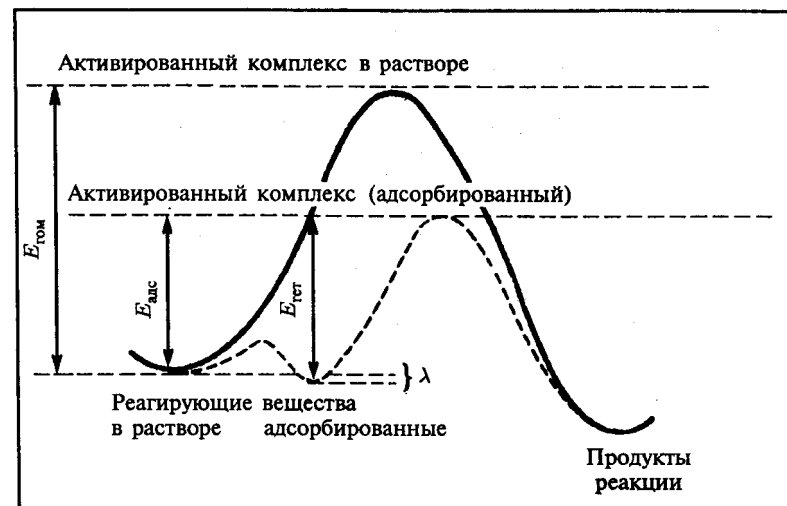


Рис. 131. Схематическое представление энергий активации гомогенного и гетерогенного восстановления ионов  $Ag^+$  [1, с. 384]

Согласно адсорбционно-каталитическому механизму проявление рассматривается как пример адсорбционного катализа [1, с. 383]. Проявляющее вещество адсорбируется на поверхности  $Ag/AgHal$  с образованием активированного комплекса. Образование активированного комплекса высвобождает энергию и ослабляет химические связи, т. е. снижает энергию активации реакции проявления по сравнению с гомогенной средой. Схематически это показано на рис. 131. Благодаря уменьшению энергии активации гетерогенной реакции  $E_{het}$  в результате образования адсорбционного комплекса по сравнению с энергией активации гомогенной реакции наблюдается ускорение процесса проявления на ЦСИ. Изменение потенциальной энергии при переходе от исходных веществ через образование активированного комплекса в растворе к конечным продуктам — серебру и окисленной форме ПВ — показано сплошной кривой. Реагенты для начала реакции должны получить энергию, равную максимуму на кривой, т. е. система должна преодолеть энергетический барьер. Разница энергий между начальным состоянием и максимумом равна энергии активации  $E_{гом}$  гомогенной реакции. В присутствии катализатора один из реагентов адсорбируется до реакции, что сопровождается некоторым

изменением ( $\lambda$ ) основного состояния. Изменение потенциальной энергии в ходе реакции показано пунктиром. Величина энергии активации в этом случае  $E_{\text{гет}} < E_{\text{гом}}$  за счет энергии адсорбции  $E_{\text{адс}}$  [1, с. 384].

Следует отметить, что в рамках адсорбционной теории с образованием активированного комплекса тоже можно объяснить связь скорости проявления с  $\Delta E$ , если свободная энергия образования комплекса является монотонной функцией изменения свободной энергии реакции  $\Delta G$ , а, следовательно, и  $\Delta E$ . Адсорбционная теория объясняет специфичность действия различных проявляющих веществ (при одном и том же значении  $\Delta E$ ) различной их адсорбируемостью на катализаторе. Как будет рассмотрено дальше, в рамках адсорбционно-каталитической теории находит объяснение суперрадикативность проявления при использовании двух проявляющих веществ одновременно.

В процессе развития адсорбционная теория претерпела некоторые изменения. Так, первоначально Шеппард и Мейер предполагали, что ионы или молекулы проявляющего вещества адсорбируются на AgBr. А. И. Рабинович с сотрудниками считали, что адсорбция проявляющего вещества идет только на серебре. Джеймс уже допускает адсорбцию и на AgHal, и на  $\text{Ag}^0$ , хотя для процесса проявления, по его мнению, важнее все же адсорбция на серебре [18, с. 175].

## § 7. Концепция зарядового барьера при проявлении

Известно, что для ряда проявляющих веществ наблюдается индукционный период проявления, в течение которого увеличение плотности проявленного изображения либо отсутствует, либо мало (рис. 132). Индукционный период увеличивается с ростом концентрации KBr в проявителе.

Для объяснения взаимосвязи индукционного периода со структурой проявляющего вещества Джеймс предложил концепцию зарядового барьера [1, с. 390]. Изучая это явление, Джеймс установил, что индукционный период и сам ход процесса проявления в начальный период, связаны с зарядом проявляющей частицы, при этом чем больше отрицательный заряд восстанавителя, тем больше и индукционный период. Это иллюстрируется рис. 132 [1, с. 390]. Кривые рис. 132 показывают, что если активной частицей является нейтральная молекула (нулевой заряд, производное *n*-фенилендиамина) реакция идет без индукционного периода. Если же активной частицей является отрицательный ион (-1, *n*-аминофенол; -2, гидрохинон; -3, натриевая соль гидрохинонмоносульфокислоты), то по мере увеличения заряда иона увеличивается индукционный период, а реакция приобретает характер автокаталитической. Если рассматривать кривые нарастания плотности со временем

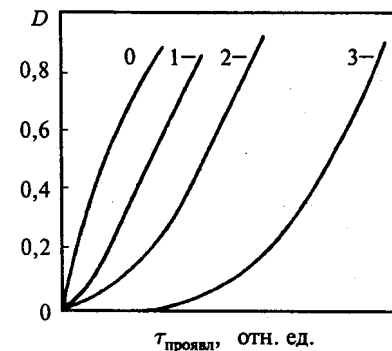


Рис. 132. Зависимость индукционного периода от заряда проявляющего вещества [1, с. 390]

проявления в начальный период процесса, то форма кривых оказывается одинаковой для проявляющих веществ с одинаковым зарядом.

Влияние заряда Джеймс объяснил электростатическим отталкиванием отрицательных ионов проявляющих веществ отрицательно заряженной поверхностью микрокристалла AgHal. Действительно, в проявляющем растворе, в особенности в щелочном, бромистое серебро всегда имеет отрицательный дзета-потенциал [18, с. 177]. Отрицательный заряд возрастает, если в растворе проявителя находится KBr. Двойной электрический слой на поверхности микрокристалла AgHal должен препятствовать подходу к ней проявляющих веществ с отрицательным зарядом. Если же активной частицей является нейтральная молекула, это влияние должно исчезнуть. Характерно, что при адсорбции на микрокристаллах AgHal положительных ионов (четвертичные аммониевые соли, бис-четвертичные соли,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) индукционный период уменьшается или исчезает при проявлении отрицательно заряженными ПВ [1, с. 391].

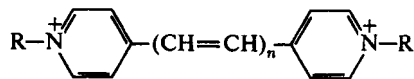
В ходе проявления локальный поверхностный заряд у центра проявления уменьшается, что повышает эффективную концентрацию проявляющего вещества у места реакции и увеличивает скорость проявления. Это увеличение скорости тем сильнее, чем больше заряд ПВ. Согласно Джеймсу [1, с. 391] эффект зарядового барьера скорее всего не носит характер дальнего действия, т. е. не определяется зарядом всего микрокристалла AgHal, а является ближнедействующим, т. е. зависящим от заряда лишь центра проявления. Именно заряд на центре проявления создает местные препятствия для подхода и адсорбции проявляющего вещества. Изменение зарядовой ситуации на центре проявления при адсорбции дополнительных вводимых веществ может как ускорить процесс проявления, так и, наоборот, замедлить его. По-видимому, по последнему механизму действуют некоторые антиуалирующие вещества. Этот вопрос специально рассматривается дальше.

## § 8. Суперрадитивность при проявлении

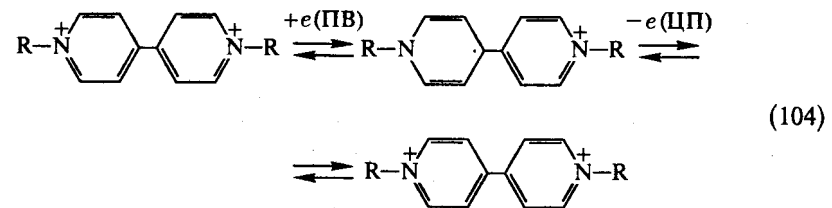
Известно, что применение двух проявляющих веществ может сопровождаться ускорением проявления, при этом общая скорость процесса превышает сумму скоростей с применением индивидуальных проявляющих веществ [1, с. 431]. Это суперрадитивное или синергическое действие может быть достаточно большим. Суперрадитивность используется в практически применяемых метол-гидрохиноновых и фенидон-гидрохиноновых проявителях. Фенидон применяется с производными *n*-фенилендиамина в цветном проявлении.

В настоящее время суперрадитивность объясняют *регенерационным* механизмом [1, с. 431]. Согласно этому механизму первое проявляющее вещество (метол или фенидон) быстрее отдает электрон центру проявления, чем второе. Это может определяться либо меньшим зарядовым барьером, либо лучшей адсорбируемостью и более быстрой кинетикой окисления на центре проявления. Образующаяся окисленная форма первого ПВ восстанавливается вторым проявляющим веществом с регенерацией первого. Таким образом, первое ПВ служит как бы промежуточным переносчиком электронов от второго на центр проявления. В результате этого в процессе проявления расходуется второе ПВ, а концентрация первого проявляющего вещества изменяется мало.

В рамках адсорбционного механизма проявления первое ПВ адсорбируется на центре проявления. В образующемся активированном комплексе происходит перенос электрона от проявляющего вещества на каталитический центр. Окисленная форма ПВ образует комплекс с переносом заряда со вторым проявляющим веществом, в котором происходит перенос электрона с десорбцией окисленной формы второго ПВ. Благодаря тому, что процесс переноса электрона от второго проявляющего вещества к центру проявления разбивается на несколько стадий, энергия активации каждой из которых меньше энергии активации одностадийного процесса, уменьшается индукционный период проявления и скорость процесса существенно возрастает. В пользу такого механизма свидетельствуют данные об ускорении проявления веществами, не являющимися восстановителями. Их называют *редокс-катализаторами* [1, с. 433]. В качестве такого катализатора для гидрохинонового проявителя может служить его окисленная форма — парабензохинон. Образование комплекса между адсорбированным на центре проявления бензохиноном и гидрохиноном рассматривается как причина ускорения проявления. Особенно эффективны в качестве промежуточных передатчиков электронов двухзарядные катионы строения



где  $n \geq 0$ . Например, фотографически активны соли 1, 1'-диалкил-4, 4'-дипиридила — виологены [1, с. 433]. Такие дикатионы после переноса электрона от ПВ превращаются в катион-радикалы, которые, в свою очередь, передают электрон на центр проявления. В согласии со схемой реакции (104) соединения служат обратимыми переносчиками электронов от ПВ к центру проявления.



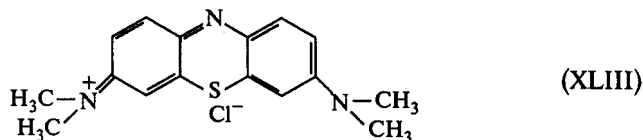
## § 9. Вуаль. Избирательность действия проявителя. Антивуальенты

В процессе проявления определенная оптическая плотность почернения образуется и на неэкспонированных участках фотографического слоя. Почернение, образовавшееся на неэкспонированных участках, называется *вуалью*. Различают *эмульсионную вуаль*, которая представляет собой результат образования каталитических центров — *центров вуали* в процессе изготовления и хранения эмульсии. Это могут быть  $\text{Ag}^0_n$  и  $\text{Au}^0_n$ -частицы, образующиеся в результате действия восстановителей, либо  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центры, переросшие в процессе сернистой сенсibilизации из центров чувствительности в центры вуали  $[(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}^+]$ . *Вуаль проявления* — результат прямого взаимодействия проявляющего вещества и ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе и на поверхности микрокристаллов  $\text{AgHal}$ , не содержащей центров скрытого изображения [1, с. 397]. Известно, что бромистое серебро, осажденное в полной темноте в отсутствие желатины, очень легко восстанавливается, даже если на него не действовал свет. Если  $\text{AgBr}$  осаждался в присутствии желатины, т. е. в условиях получения фотографической эмульсии, способность восстанавливаться без предварительного освещения сильно уменьшается [18, с. 157]. Тем не менее все проявители в некоторой степени восстанавливают и неосвещенное бромистое серебро в эмульсиях. На вуалирование значительное влияние оказывает состав проявляющего раствора.

Известно явление *инфекционного проявления*, которое получило свое название за то, что при нем эмульсионные зерна, расположенные в непосредственной близости к проявляющимся зернам, также начинают проявляться, несмотря на то, что на них не действовал свет. Таким образом, проявляющееся зерно как бы заражает способностью проявляться те соседние зерна, которые сами по себе не могут проявляться. Такой

тип проявления характерен для гидрохиноновых проявителей с малым содержанием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . В этих условиях возможно образование по реакции диспропорционирования (94) семихинона, обладающего повышенной реакционной способностью. Кроме того, рассматривается образование 1,2,4-тригидроксibenзола — более сильного восстановителя, чем гидрохинон [1, с. 421].

На вуаль проявления оказывает влияние не только активность самого проявляющего вещества, но и различные посторонние соединения, содержащиеся как в эмульсионном слое, так и в проявляющем растворе. Провести четкую грань между рассмотренными двумя типами вуали невозможно, так как наличие центров вуали в эмульсии стимулирует рост вуали проявления под действием соединений, находящихся в проявляющем растворе. Например, известно вуалирующее действие фентазинового красителя метиленового голубого (МГ, (XLIII)) при его введении в эмульсию или проявитель [1, с. 276].



Вуалирующее действие МГ и других, в том числе цианиновых красителей со сродством к электрону, на эмульсии с сернистой сенсibilизацией, рассмотрено в разделе спектральной сенсibilизации. Там же обсуждается механизм вуалирования [99; 59], заключающийся в адсорбции катиона  $\text{MГ}^+$  на  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центре и в облегчении переноса электрона от ПВ на  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центры через адсорбированный краситель (рис. 124). Таким образом, в результате адсорбции электроноакцепторного красителя центр чувствительности превращается в центр вуали. Это для наглядности рассмотрено в модели триода (рис. 125, рис. 133), согласно которой  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центр, выполняющий функцию «сетки» триода, после адсорбции  $\text{MГ}^+$  заряжается положительно. Положительный заряд «сетки» усиливает ток между катодом (Red) и анодом (AgHal), т. е. процесс проявления AgHal. В рамках модели триода центр вуали, образующийся в процессе сернистой сенсibilизации, можно рассматривать как более крупный  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центр, приобретающий положительный заряд в результате адсорбции иона  $\text{Ag}^+$  (типа  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^+$ ). Это иллюстрируется рис. 133. Напомним, что в модели триода центр скрытого изображения имеет тоже положительный заряд —  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_n^+$ .

Даже при отсутствии вуалирующих веществ в эмульсии или в проявляющем растворе центры вуали всегда присутствуют в эмульсии, особенно после химической сенсibilизации. Однако скорость проявления микрокристаллов, имеющих центры скрытого изображения, существенно превосходит скорость проявления микрокристаллов с центрами вуали.

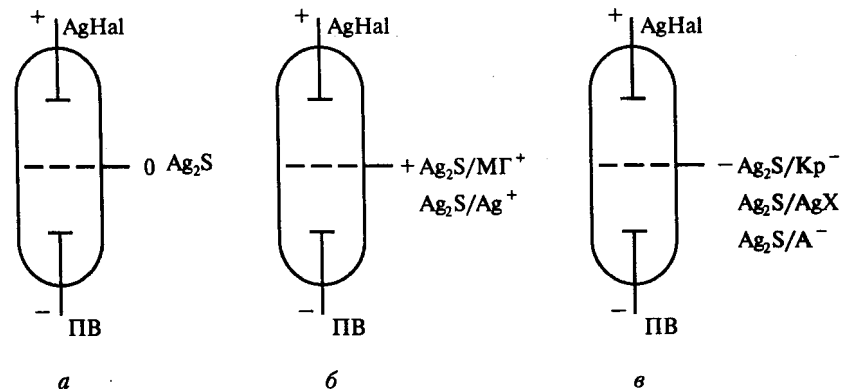


Рис. 133. Модель триода, иллюстрирующая роль  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центров («сетки») в регулировании тока проявления.  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MГ}^+$  — центр вуали с адсорбированным метиленовым голубым;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^+$  — центр сернистой вуали, образующийся при перезревании эмульсии;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Кр}^-$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{A}^-$  — центры с адсорбированным анионным красителем или с анионным антивуалентом;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgX}$  — центр с адсорбированным антивуалентом, образующим труднорастворимую соль с  $\text{Ag}^+$

Таким образом, для проявителей характерно *избирательное действие*, связанное с разной каталитической активностью центров скрытого изображения и центров вуали. В. И. Шеберстов [100] предложил характеризовать степень избирательности (селективности) действия проявителей величиной  $U$ :

$$U = k \frac{V_n}{V_b}, \quad (105)$$

где  $V_n$  — скорость проявления изображения,  $V_b$  — скорость проявления вуали,  $k$  — коэффициент пропорциональности. На рис. 134 показано различие в скоростях проявления изображения (1) и вуали (2) в  $n$ -аминофеноловом проявителе по данным Шеберстова [18, с. 158].

Скорость проявления как скрытого изображения, так и вуали увеличивается с повышением температуры. При этом скорость проявления вуали возрастает обычно в большей степени, чем скорость проявления изображения [18, с. 159]. Таким образом, вуалирующая способность с повышением температуры возрастает и, наоборот, избирательность действия проявителя возрастает при понижении температуры. Скорость проявления изображения  $V_n$  можно выразить через энергию активации в виде:

$$V_n = A_n \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right), \quad (106)$$

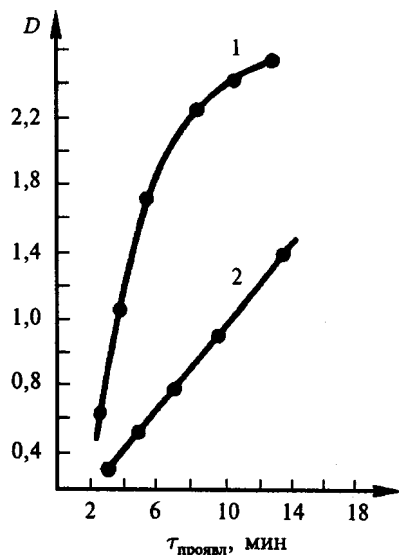


Рис. 134. Зависимость плотности изображения (1) и плотности вуали (2) от времени проявления для *n*-аминофенолового проявителя (по Шеберстову) [18, с. 158]

где  $A_n$  — предэкспоненциальный множитель. Аналогичное выражение можно записать для скорости проявления вуали:

$$V_v = A_v \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right), \quad (107)$$

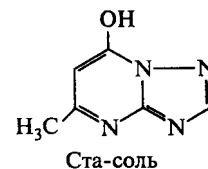
где  $E_v$  — энергия активации процесса проявления вуали. Так как предэкспоненциальные члены не зависят от температуры, то различие в величинах  $V_n$  и  $V_v$ , а также их температурная зависимость целиком определяются энергиями активации  $E_n$  и  $E_v$ . При этом энергия активации реакции проявления вуали  $E_v$  больше, чем энергия активации проявления изображения  $E_n$ . Центры скрытого изображения каталитически облегчают проявление изображения и снижают энергию активации. Избирательность проявителя зависит от разности энергий активации проявления вуали и изображения  $\Delta E = E_v - E_n$ . Как правило, чем больше эта разница, тем больше избирательность. В табл. 5 приведены данные из работы Шеберстова о средних (кажущихся) энергиях активации и степени избирательности проявителей, одинаковых по количественному составу, но с различными проявляющими веществами [18, с. 161].

Из таблицы следует, что избирательность *n*-аминофенола и метола больше, чем гидрохинона. Избирательность в значительной степени определяется самой фотографической эмульсией.

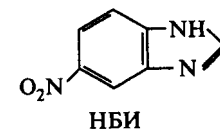
Таблица 5. Средние энергии активации реакций проявления  $E_n$  и  $E_v$  различными проявляющими веществами (ккал/моль) при 20°C

Проявляющее вещество	$E_v$	$E_n$	$\Delta E$	$U$
<i>n</i> -Аминофенол	28	7	21	190
Метол	24	13	11	180
Гидрохинон	28	19	9	100

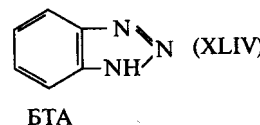
Для уменьшения вуали применяют *антивуаленты* — вещества, снижающие скорость роста вуали в процессе проявления в большей степени, чем скорость роста изображения. Известны как неорганические, так и органические антивуаленты. Простейшим антивуалентом является водорастворимый бромид калия, который применяли в этом качестве еще на заре фотографии. Описано множество органических соединений, действующих как антивуаленты. Простейшими антивуалентами являются ста-соль, нитробензимидазол, бензотриазол, фенилмеркаптотетразол и др. Их формулы и произведения растворимости  $Ag^+$ -солей приведены ниже. Антивуалирующее действие этих соединений связывали с их



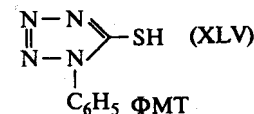
(III)



(V)



(XLIV)



(XLV)

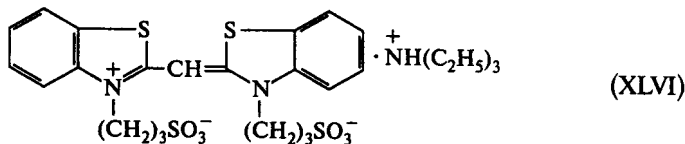
способностью образовывать труднорастворимые соли с ионом  $Ag^+$ , т. е. со способностью уменьшать концентрацию  $Ag^+$ , а, следовательно, потенциал  $E_{Ag}$  [1, с. 400]. Например, рассматривалось образование на поверхности микрокристалла  $AgI$  оболочки из труднорастворимой соли ( $AgX$ ) стабилизатора, скорость восстановления которой меньше, чем  $AgI$ . Однако четкой зависимости между растворимостью серебряных солей антивуалентов и их активностью не было выявлено. После того, как Вуд [101] обнаружил, что теплоты адсорбции некоторых стабилизаторов на серебряных и особенно на  $Ag_2S$ -частицах больше, чем на  $AgI$ , их действие объясняли торможением восстановления ионов  $Ag^+$  на зародышах  $Ag^0$  и  $Ag_2S$ , составляющих центры вуали [1, с. 400].

В работе [99] было показано, что на  $AgBr$ -эмульсии с сернистой сенсибилизацией вуаль, вызываемая адсорбцией метиленового голубо-

Таблица 6. Произведения растворимости серебряных солей антиувалирующих веществ [1, с. 15]

Соединения (НХ)	$K_{\text{Пр}}(\text{AgX})$	$pK_{\text{Пр}}(\text{AgX})$
Ста-соль	$3 \cdot 10^{-11}$	10,5
НБИ	$6 \cdot 10^{-13}$	12,2
БТА	$4 \cdot 10^{-14}$	13,4
ФМТ	$6 \cdot 10^{-17}$	16,2
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,3

го (МГ), может быть уменьшена при добавлении в эмульсию после МГ ста-соли или тиамометинцианина, которые адсорбируются на  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Уменьшение вуали связано с десорбцией  $\text{Mg}^+$  с  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центров и с увеличением энергии активации переноса электрона от проявляющего вещества на эти центры. Особенно сильное антиувалирующее действие оказывает тиамометинцианин (XLVI) анионного типа



В присутствии красителя уровень вуали слоев с МГ падал до значения даже меньшего, чем плотность вуали образцов без МГ. В рассмотренной выше модели триода (рис. 133) введение органических соединений равносильно потере положительного заряда  $\text{Mg}^+$  на «сетке»  $\text{Ag}_2\text{S}$ , либо даже появлению отрицательного заряда  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Kp}^-$  (запирание триода, рис. 133, е) для анионного тиамометинцианина XLVI. Можно предположить, что в случае центров вуали типа  $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}^+$  введение соединений НХ, образующих труднорастворимые соли с  $\text{Ag}^+(\text{AgX})$ , способствует связыванию положительного заряда центра вуали при адсорбции антиувалентов на этих центрах, а, следовательно, потере положительного заряда сетки ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgX}$ ), либо даже к появлению отрицательного заряда ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{X}^-$ ) (рис. 133, е).

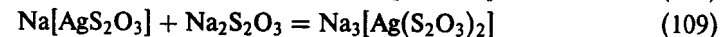
## § 10. Фиксирование проявленного фотографического изображения

Химико-фотографическая обработка не заканчивается проявлением фотоматериала. После проявления в фотослое содержится серебро изображения и непроявленные микрокристаллы  $\text{AgHal}$ . Для закрепления изображения необходимо удалить из слоя оставшийся светочувствительный галогенид серебра. Промывкой фотослоя это нельзя сделать из-за

трудной растворимости  $\text{AgHal}$  ( $K_{\text{Пр}}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$ ). Удаление  $\text{AgHal}$  из слоя или *фиксирование* осуществляется с помощью соединений, образующих прочные водорастворимые комплексы с ионом  $\text{Ag}^+$ .

Исторически первым процессом фиксирования фотослоя был использованный еще Ф. Талботом метод растворения  $\text{AgHal}$  в концентрированных растворах галогенидов щелочных металлов за счет образования комплексных анионов  $[\text{AgHal}_2]^-$ . Однако среди веществ, с которыми бромистое серебро (а также хлористое и йодистое) может образовывать комплексные соединения, на первом месте по важности и широте применения стоят тиосульфаты натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) и аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Из других веществ, растворяющих  $\text{AgHal}$ , можно назвать цианистый калий, роданистый аммоний и тиомочевину.

Обычно фиксирование в растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  включает в себя последовательное образование тиосульфатных комплексов серебра по реакции:



Соединение  $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ , образующееся на начальной стадии фиксирования, плохо растворимо в воде и находится в виде прозрачных кристаллов. В избытке  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  образуется легко растворимое в воде вещество  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ . При еще большем избытке тиосульфата возможно образование комплексной соли  $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ . Однако в реальных условиях фиксирования (20–30% растворы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) основным продуктом является  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

В тот момент, когда все галоидное серебро превращается в монодентатный комплекс  $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ , слой становится прозрачным. Однако процесс фиксирования нельзя считать законченным, так как комплекс из-за малой растворимости не вымывается из слоя и через некоторое время полученное соединение разлагается с образованием  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Из-за сульфида серебра слой покрывается желтыми и коричневыми пятнами. Поэтому необходимо продолжить фиксирование до образования второго комплексного соединения  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  и продолжительность фиксирования, как правило, должна быть вдвое дольше, чем время, необходимое для осветления слоя.

Комплексный ион  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  является весьма стабильным (константа нестойкости  $pK_{12} = 13,3$  [1, с. 16]), поэтому при промывании слоя после фиксирования в воде он не распадается до  $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$  ( $pK_{11} = 9$ ) и выходит из слоя в воду.

Скорость фиксирования зависит от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и температуры. При увеличении концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до ~ 20 вес. % скорость возрастает, в интервале 20–40 вес. % мало зависит от концентрации и при концентрациях > 50 вес. % падает [18, с. 186]. Это иллюстрируется рис. 135. С увеличением температуры скорость фиксирования возрастает.

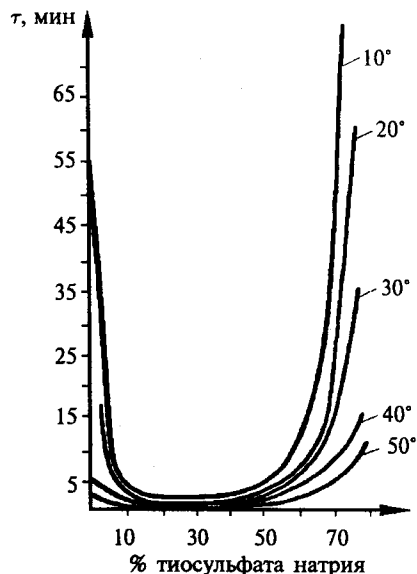


Рис. 135. Скорость фиксирования  $\text{AgBr}$  при различных температурах в зависимости от концентрации тиосульфата натрия (по Бейнесу) [18, с. 186]

## § 11. Диффузионные фотографические процессы

Физическое проявление, в котором источником ионов  $\text{Ag}^+$  для серебряного изображения является раствор соли серебра, нашло применение в так называемых *диффузионных процессах* или, точнее, в процессах с диффузионным переносом. Эти процессы составляют основу скоростных методов получения изображения типа «момент». В отличие от обычного негативного процесса в диффузионном процессе получают сразу позитивное изображение, т. е. в том месте, где действовал свет, получается светлое изображение и, наоборот, в незасвеченных местах образуется серебряное изображение.

В диффузионных процессах в качестве светочувствительного элемента применяют обычный негативный фотоматериал, в котором под действием света образуется скрытое изображение. Однако в проявляющий раствор добавляют вещества, растворяющие  $\text{AgHal}$ , обычно  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Процесс проявления негативного слоя из-за высокой активности проявителя (высокой pH, суперрадикальность) завершается очень быстро (секунды), поэтому засвеченные микрокристаллы  $\text{AgHal}$  мгновенно восстанавливаются до металлического серебра. Благодаря присутствию в проявителе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  незасвеченные микрокристаллы  $\text{AgHal}$  растворяются с образованием тиосульфат-серебряных комплексов, которые вместе с проявля-

ющим веществом диффундируют в соседний слой — в так называемый позитивный приемный слой (рис. 136, а). В приемном слое содержатся каталитические центры (не  $\text{AgHal}$ ), на которых идет физическое проявление с образованием позитивного серебряного изображения (рис. 136, б). В зависимости от состава проявителя и температуры достаточно от 20 с до 2 мин, чтобы в позитивный слой перешло и восстановилось на каталитических центрах достаточное количество ионов  $\text{Ag}^+$ , необходимых для получения изображения. Часто в диффузионных комплектах между негативным и позитивным слоями вводят вязкую пасту обрабатывающего раствора, как бы склеивающую два слоя. После завершения проявления паста прилипает к негативному слою, а готовое позитивное изображение отделяют от негатива при расклеивании слоев.

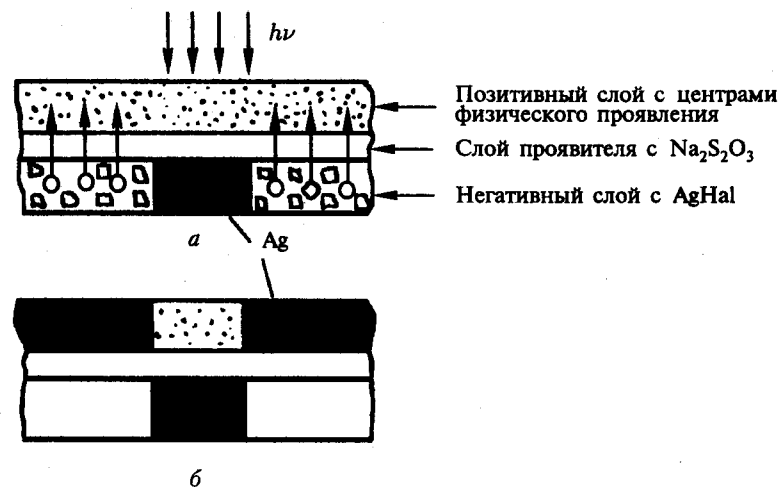


Рис. 136. Схема диффузионного процесса

Основным требованием к каталитическим центрам, содержащимся в приемном слое, является наличие электронной проводимости. В качестве таких центров применяют гидрозоль  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$  и др. [1, с. 467]. Характерно, что минимальный размер серебряного зародыша физического проявления совпадает с размером центра скрытого изображения, т. е. составляет 3–4 атома  $\text{Ag}^0$  [1, с. 468]. Для физического проявления предложен *электронно-хемосорбционный механизм*, предполагающий высокую хемосорбционную активность каталитических частиц [1, с. 472]. В отличие от обычного процесса фиксирования, содержание  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в проявителе для диффузионного процесса существенно меньше. Высокие концентрации комплексобразователя, хотя и благоприятствуют быстрому растворению непроявленного  $\text{AgHal}$  в донорном



слое, однако препятствуют физическому проявлению на зародышах, снижая активность ионов  $\text{Ag}^+$  в результате комплексообразования. При меньших концентрациях  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , применяемых в диффузионных процессах, тиосульфат-ионы участвуют в процессе многократно, играя как бы роль переносчика (челнока) ионов  $\text{Ag}^+$  от  $\text{AgHal}$  к каталитическим центрам.

## § 12. Одновременное проявление и фиксирование (однованный процесс)

Значительный вклад физического проявления имеет место в так называемых *монованных процессах*, т. е. в скоростных процессах одновременного проявления и фиксирования. Общепринятым растворителем, как и в процессах с диффузионным переносом, является  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , однако концентрация его существенно выше, так как речь идет о полном растворении  $\text{AgHal}$  в процессе обработки. Наиболее эффективны проявляющие композиции гидрохинона с фенидоном или с одним из производных фенидона. Степень физического проявления через раствор в монованне зависит от выбора проявителя и растворителя. Так как в результате физического проявления наблюдается утолщение серебряных нитей, это сопровождается уменьшением кроющей способности проявленного серебра. В том случае, если образующиеся серебряные комплексы стабильны во времени, то фотоматериал после монованной обработки не промывается (беспромывочный процесс), т. е. комплексы остаются в фотослое.

## Глава 6

# Стабилизация фотографических материалов

## § 1. Стабильность фотоматериалов во времени

В процессе хранения фотографических материалов изменяются их характеристики и, прежде всего, светочувствительность, контраст и вуаль. Этот процесс обозначается как *старение* фотографических материалов. Обычно при хранении светочувствительность как общая, так и спектральная, падает, а вуаль возрастает, в результате чего фотоматериал с течением времени становится непригодным для практической работы. Процесс старения в значительной степени определяется условиями хранения фотослоев. Как правило, при хранении фотоматериалов при пониженной температуре (в холодильнике) стабильность фотоматериалов возрастает. И, наоборот, в условиях повышенной температуры и, особенно, влажности сохраняемость фотослоев резко падает. Поэтому для ускоренного старения фотоматериалов, применяемого для оценки их стабильности, используют повышенную температуру ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) и влажность ( $\sim 60\%$  отн.). Потеря светочувствительности меньше, если слои хранятся в атмосфере инертного газа, в тоже время рост вуали меньше при хранении фотоматериала на воздухе и в атмосфере  $\text{O}_2$  при той же относительной влажности [1, с. 400]. Наибольший рост вуали при наименьшем падении светочувствительности наблюдается при хранении в вакууме. Наблюдаемый иногда прирост чувствительности у некоторых эмульсий больше в атмосфере  $\text{N}_2$  и в вакууме, чем на воздухе и в  $\text{O}_2$ . Необходимо отметить, что скорость изменения светочувствительности зависит, естественно, от самой эмульсии и, прежде всего, от размера микрорекристаллов, степени и типа химической сенсibilизации.

Существенное влияние на стабильность слоев оказывает спектральный сенсibilизатор. Например, инфракрасители в черно-белых пленках способствуют падению чувствительности, сопровождающемуся потерей контраста и ростом вуали. Характерно при этом, что уменьшение светочувствительности в области спектральной сенсibilизации превышает падение собственной (синей) чувствительности эмульсии. Таким образом, основными факторами, способствующими падению светочувствительности фотослоев, являются температура, влажность, содержание  $\text{O}_2$

и наличие электрооакцепторных красителей, т. е. факторы, благоприятствующие протеканию окислительных процессов. С другой стороны, повышенная температура, а также наличие в эмульсии редуцтов (в том числе ИК-красителей) может способствовать восстановительным процессам с образованием  $Ag^0$  из  $Ag^+$ , что может сопровождаться как ростом светочувствительности (восстановительная сенсбилизация), так и ростом вуали. Повышение температуры, в принципе, должно способствовать продолжению процессов химической, и в первую очередь, сернистой сенсбилизации. Таким образом, старение представляет собой комплекс темновых химических реакций, протекающих в фотографической эмульсии после ее изготовления.

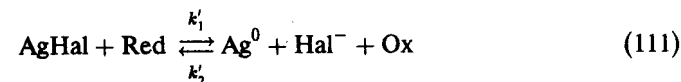
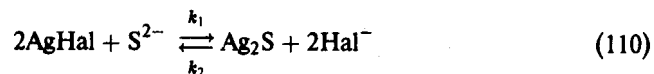
## § 2. Процессы старения фотографических слоев

Существуют различные представления о механизме старения [1, с. 400], однако наиболее изучены два из них: *нормальное* и *аномальное* старение [102].

На рис. 137 показаны изменения светочувствительности и плотности вуали при старении фотослоев. При нормальном старении наблюдается рост светочувствительности фотослоя до максимального значения, а затем резкое ее снижение (рис. 137, а). Максимум светочувствительности совпадает с началом быстрого роста вуали. Механизм этого процесса аналогичен химическому созреванию (продолженное созревание) и носит сенсбилизационный характер [1, с. 401]. Нормальное старение можно рассматривать как замедленное продолжение второго созревания, в результате которого светочувствительность вначале возрастает, достигает максимума и затем падает. Вуаль непрерывно возрастает, вначале медленно, но далее быстрее, с увеличивающейся скоростью. В случае аномального старения наблюдается монотонное снижение светочувствительности слоя либо при практически неизменных плотностях вуали, либо при росте ее (рис. 137, б). Таким образом, механизм аномального старения по Шеберстову [103] носит десенсбилизационный характер.

Процессы нормального старения, с точки зрения продолженного химического созревания, первоначально приводят к росту светочувствительности за счет образования более эффективных центров светочувствительности, а затем в результате увеличения числа электронных ловушек в микрокристалле  $AgHal$  и, как следствие, числа центров скрытого изображения, а также роста вуали, к падению чувствительности. Перерастание центров светочувствительности  $(Ag_2S)_n$  в центры вуали  $[(Ag_2S)_m Ag^+]$  сопровождается увеличением уровня вуали.

Процессы продолженной сернистой и восстановительной сенсбилизации могут быть выражены в виде равновесных реакций [26, с. 133]:



При протекании химических реакций слева направо образуются молекулы сульфида серебра  $Ag_2S$  или атомы  $Ag^0$ , которые могут достраивать уже образовавшиеся центры светочувствительности, либо трансформировать их в центры вуали.

Аномальный механизм старения объясняют окислением центров чувствительности [103], т. е. окислением  $Ag_2S$ -центров и  $Ag^0$ -центров с участием кислорода и протонов воды. Окисление  $Ag^0$ -центров равносильно

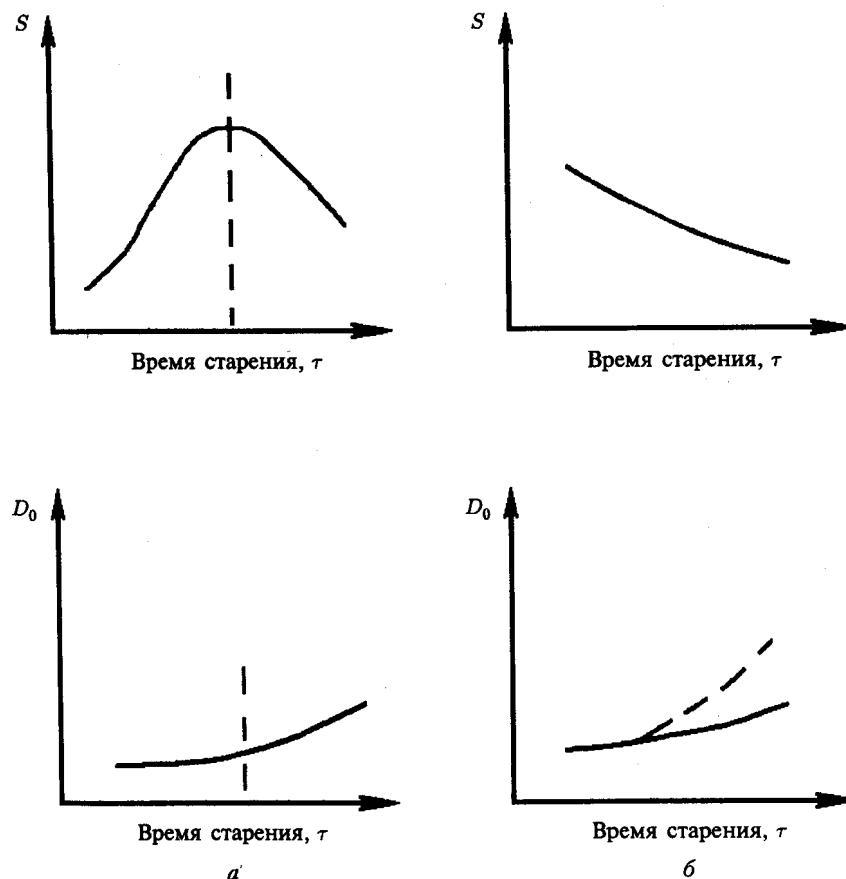


Рис. 137. Изменение светочувствительности ( $S$ ) и плотности вуали ( $D_0$ ) в процессах нормального (а) и аномального (б) старения

сдвигу равновесия реакции (111) влево. Существенную роль в окислительных десенсибилизационных процессах играют спектральные сенсibilизаторы электроноакцепторного типа, например, инфрахроматические с  $E_{1/2}^{\text{Red}} > -1,0$  В (отн. н. к. э.). Потерю светочувствительности под влиянием таких красителей объясняют реакцией Кр с  $O_2$  с образованием десенсибилизаторов [104], либо десенсибилизирующих комплексов с переносом заряда  $[Кр \cdot O_2]$  [105].

По аналогии с процессами самодесенсибилизации красителей I типа (см. раздел спектральной сенсibilизации), в которых электроноакцепторный краситель служит катализатором окислительных процессов с участием  $O_2$  и протонов, можно полагать, что и при хранении краситель участвует в окислении центров чувствительности, особенно в условиях повышенной влажности и температуры.

### § 3. Стабилизаторы фотографических слоев и представления о механизме их действия

Для уменьшения скорости старения, прежде всего по механизму нормального старения, необходимо пассивировать поверхность микрокристаллов  $AgHal$ , на которой происходят процессы химического созревания. Так как в образовании центров чувствительности и центров вуали участвуют ионы  $Ag^+$  (реакции (110) и (111)), то, естественно, что в качестве стабилизаторов применяют вещества, образующие с поверхностными ионами  $Ag^+$  недиссоциирующие или малодиссоциирующие соли или комплексные соединения. В течение первых пятидесяти лет существования фотохимической промышленности единственным стабилизатором, добавлявшимся в эмульсии, был раствор  $KBr$ . Введение бромистых солей перед поливом эмульсии позволило предотвратить увеличение вуали при хранении, однако при некотором уменьшении светочувствительности. Действие  $KBr$  связано со связыванием избыточных ионов  $Ag^+$  в труднорастворимую соль.

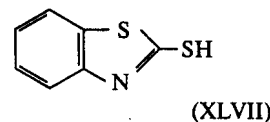
Впоследствии в качестве стабилизаторов стали применять разнообразные органические соединения, что вызвало появление обширной патентной литературы [106]. Характерной особенностью таких, как правило, гетероциклических соединений, является способность образовывать малодиссоциирующие соли, либо комплексы с ионами  $Ag^+$ . Для катионов серебра свойственно высокое сродство к электронодонорным атомам серы, азота и кислорода, причем сродство это возрастает в ряду  $O < N < S$ , т. е. в направлении уменьшения их электроотрицательности. Таким образом, соединения, имеющие в своей структуре электронодонорные атомы серы, азота и кислорода, образуют с серебром соединения с малым произведением растворимости. Если произведение растворимости ( $Pr_{AgL}$ ) соединения серебра с лигандом (L) меньше соответствующего произведения растворимости  $AgHal$  ( $Pr_{AgHal}$ ), на поверхности микрокристалла

$AgHal$  образуется прочное малодиссоциированное соединение, в котором лиганд и  $Ag^+$  связаны ковалентной дативной связью. Если  $Pr_{AgL}$  больше соответствующего  $Pr_{AgHal}$ , имеет место слабое индукционное взаимодействие, носящее адсорбционный характер [26, с. 134].

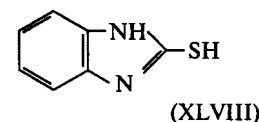
Комплексные соединения серебра образует желатина — основной связующий полимер фотослоя. Поэтому она сама по себе обладает значительным стабилизирующим действием, при этом эффективность действия зависит от сорта желатины. Наличие в составе полипептидных макромолекул желатины функциональных групп, содержащих электронодонорные атомы серы, азота и кислорода, способствует образованию желатинатов серебра. Наиболее активной в отношении комплексообразования является имидазольная группа гистидина [26, с. 142].

Среди стабилизаторов, образующих труднорастворимые соли с  $Ag^+$ , прежде всего, необходимо отметить гетероциклические соединения, содержащие меркаптогруппу —  $SH$ . Ниже приведены структурные формулы стабилизаторов производных бензтриазола, бензимидазола, бензоксазола, бензтриазола и фенилтетразола, а также величины

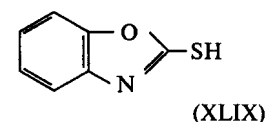
$$pK_{Pr_{AgL}} = -\lg Pr_{AgL}, \quad [1, \text{с. 15}]:$$



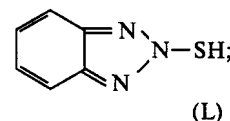
$$pK_{Pr_{AgL}} = 15,7$$



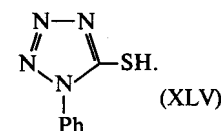
$$16,4$$



$$18,0$$



$$16,6$$

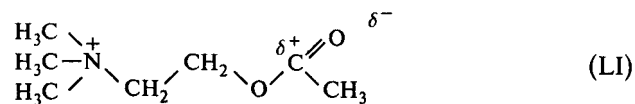


$$16,2$$

Напомним, что  $pK_{Pr_{AgBr}} = 12,3$ , т. е. все приведенные соединения образуют более труднорастворимые соли, чем  $AgBr$ . Труднорастворимую соль с  $Ag^+$  образует и другой стабилизатор и антиуалент бензотриазол ( $pK_{Pr_{AgL}} = 13,4$ ) [1, с. 15].

Необходимо отметить, что все вышеперечисленные стабилизаторы влияют не только на вуаль фотослоев при хранении, но и на светочувствительность, понижая ее. Однако известен совершенно особый стабилизатор — 4-гидрокси-6-метил-1,3,3a,7-тетраазаинден (St-salz, ста- соль, (III)), который практически не влияет на светочувствительность, а в некоторых случаях (например, на мелкозернистых кубических  $AgBr$ -эмульсиях с  $S+Au$ -сенсibilизацией) даже увеличивает ее. Этот класс





В ацетилхолине имеются три заряженных центра — два положительных (N и C) и один отрицательный (O), которые располагаются под углами  $\sim 120^\circ$ . Расстояние между центрами 4–5 Å. Ацетилхолин выделяется с пресинаптической поверхности мембраны в щель, отделяющую ее от постсинаптической поверхности. На постсинаптической поверхности имеется холинорецептор с контактной площадкой, на которой находятся три заряда под углами  $\sim 120^\circ$  с расстояниями 4–5 Å, однако знак зарядов противоположный — два отрицательных и один положительный. При передаче нервного импульса осуществляется комплементарное зарядовое взаимодействие по типу «замок—ключ».

По-видимому, зарядовое соответствие лежит в основе как модификации поверхности микрокристаллов AgHal, так и стабилизации фотографических эмульсий. В первом случае речь идет о зарядовом соответствии между ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hal}^-$  на поверхности микрокристалла AgHal и 1,3-диполями в молекуле органического модификатора роста, во втором — о близости расстояний между ионами в решетке  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центра и зарядами в 1,3-диполях стабилизаторов.

Решетка низкотемпературной модификации  $\text{Ag}_2\text{S}$  относится к низкосимметричному типу моноклинной решетки с высокими индексами поверхности. Следовательно, подобно граням AgHal с высокими индексами Миллера, поверхности  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центров имеют большую вероятность зарядового соответствия диполям органического вещества, чем традиционные грани AgHal (100) и (111). Это, по-видимому, определяет специфичность адсорбции стабилизаторов на  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центрах и лежит в основе сходства строения стабилизаторов и модификаторов роста AgHal. Возможно, что аналогично ацетилхолину, речь может идти не только о диполях, а о более сложных зарядовых ансамблях, например, о триполях, т. е. о системах зарядов с двумя одинаковыми знаками и одним противоположным. Действительно, триполи имеются в структурах и ста-соли (1,3,3'), и тиамонетинцианина (1,3,1') (см. рис. 138). В таком случае речь идет о зарядовом соответствии триполей органического соединения триполям решетки  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Адсорбция стабилизаторов, в том числе ста-соли, зависит от pH. Так как большинство стабилизаторов является кислотами, то с повышением pH эмульсии они переходят в анионную форму, а, следовательно, способность связывать ионы  $\text{Ag}^+$  в комплексы также растет. В отличие от других стабилизаторов ста-соль не замедляет процесс проявления. Это связано с тем, что она десорбируется с Ag- и  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центров растворами проявителей, содержащими бромид- и сульфит-ионы [1, с. 402].

Иногда в качестве стабилизатора применяется также бензолсульфиноокислый натрий (С-соль)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$ . Ему приписывают слабые восстановительные свойства, препятствующие окислительным реакциям в слое, приводящим к образованию перекисных соединений. Другие используемые антиоксиданты — пирокатехин, резорцин и  $\alpha$ -нафтол. Как правило, в современных фотоматериалах применяют одновременно несколько стабилизаторов (до 5-ти), действие которых может быть аддитивным и сверхаддитивным. Это определяется различным механизмом действия стабилизаторов на последовательных стадиях процесса старения.

Введение в технологию изготовления эмульсий органических стабилизаторов является одним из крупнейших достижений фотографической химии. Поэтому работам по синтезу новых стабилизаторов до сих пор уделяется значительное внимание.

## Глава 7

# Цветные фотографические процессы

## § 1. Представления о теории трехкомпонентного цветного зрения. Основные и дополнительные цвета

Второе рождение фотография получила после разработки цветофотографического процесса. В черно-белой фотографии воспроизводятся точно лишь формы предметов и передаются различия деталей по светлоте (белый, серый, черный). В цветной фотографии воспроизводятся дополнительно различия в цвете, благодаря чему изображение точнее соответствует объекту съемки, т. е. является более информативным.

Цвет предметов, которые окружают нас, зависит от степени поглощения и отражения поверхностью предмета излучений различных длин волн видимого света. Человеческий глаз воспринимает электромагнитное излучение в интервале длин волн  $\sim 400\text{--}700$  нм. Последовательность различаемых цветов в направлении от длинноволнового к коротковолновому излучению воспроизводится мнемоническим правилом: «Каждый Охотник Желает Знать, Где Сидит Фазан», т. е. цвета располагаются в следующей последовательности — красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий и фиолетовый. Это иллюстрируется рис. 139 (цв. вкладка). Цвета обобщенно объединяются в три зоны видимого спектра — синюю (400–500 нм), зеленую (500–600 нм) и красную (600–700 нм). Поглощением и отражением спектральных цветов определяется окраска предметов. Поверхность красного цвета поглощает синие и зеленые лучи, а отражает красные; зеленая поверхность поглощает синие и красные лучи, а отражает зеленые и т. д. В случае прозрачных предметов они окрашиваются лучами, прошедшими сквозь предметы. Предметы черного цвета поглощают лучи всего видимого спектра и, наоборот, белые предметы отражают все лучи. Благодаря многообразию смешения различных длин волн видимого спектра возникает известное богатство цветовых тонов, воспринимаемых глазом. Их около двух миллионов.

Исаак Ньютон, разложивший с помощью стеклянной призмы белый свет на составляющие цвета, полагал, что многообразие цветов, существующее в природе, можно получить за счет смешения семи цветов: красного, оранжевого, желтого, зеленого, голубого, синего и фиолетового. Однако Т. Юнг (1807), Дж.-К. Максвелл (1865) и Х. Гельмгольц (1867)

показали, что цвет любого объекта может быть воспроизведен сочетанием всего трех, так называемых *основных* цветов спектра. Такими основными или *первичными* цветами являются *синий, зеленый и красный* (рис. 139). Такое «упрощение» цветовосприятия связано со строением фоторецепторов глаза. Цвет воспринимается с помощью колбочек в сетчатке глаза, которые по спектральной чувствительности делятся на три группы: синечувствительные (С), зеленочувствительные (З) и красночувствительные (К). На самом деле это разграничение несколько условно, так как каждый вид колбочек имеет широкие области спектральной чувствительности, перекрывающиеся друг другом, как это показано на рис. 140. Несмотря на это колбочки, у которых наибольшая относительная чувствительность (430–440 нм) соответствует коротким длинам волн, называются синими (С), колбочки, имеющие максимум в средней области длин волн ( $\sim 550$  нм) — зелеными (З) и колбочки с максимумом при больших длинах волн ( $\sim 580\text{--}600$  нм) — красными (К). Синие колбочки имеют чувствительность, составляющую приблизительно 10% от чувствительности зеленых и красных колбочек. На рис. 141 показана интегральная спектральная чувствительность глаза, которая имеет максимум в зеленой области спектра ( $\sim 560$  нм) [108].

Восприятие красного цвета возникает при действии на цветоощущающие элементы глаза смеси лучей с длиной волны от 600 до 700 нм, зеленого — от 500 до 600 нм и синего — от 400 до 500 нм. Восприятие красного, зеленого и синего цветов возникает также под воздействием элементарных излучений с длинами волн соответственно 650, 550 и 450 нм. При

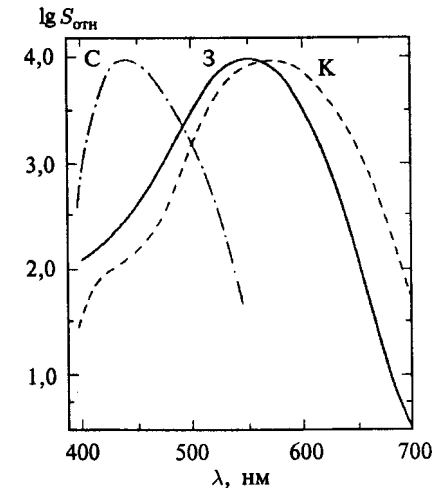


Рис. 140. Спектральная чувствительность пигментов трех видов колбочек [108, с. 171]

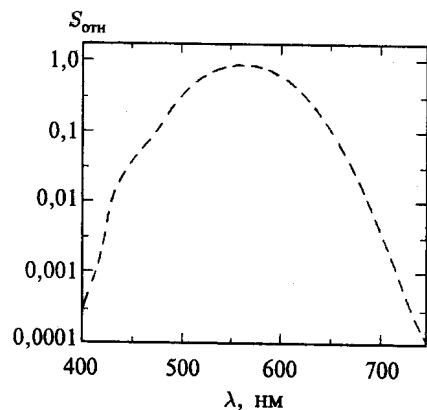


Рис. 141. Спектральная чувствительность глаза [108]

смешении световых потоков трех основных цветов в равных пропорциях образуется белый свет (рис. 142 (цв. вкладка)), а при смешении потоков различной интенсивности все возможные оттенки цвета.

В большинстве случаев для данного спектрального цвета существует такой второй цвет, добавление которого к первому приводит к образованию белого цвета. Такие пары цветов называют *дополнительными*. К основным цветам дополнительными являются: к синему — *желтый*, к зеленому — *пурпурный*, к красному — *голубой*. Физическая сущность этого явления заключается в том, что дополнительный (до белого цвета) цвет включает в себя недостающие  $2/3$  спектрального диапазона видимого света, дополняящие  $1/3$  основного цвета до полного спектра (см. рис. 139). Таким образом, желтый цвет, дополнительный к синему, получается смешением зеленого и красного; пурпурный цвет, дополнительный к зеленому, сложением синего и красного, а голубой, дополнительный к красному, наложением синего и зеленого. При смешении трех красочных сред дополнительных цветов, образуются черные или серые цвета (рис. 144 (цв. вкладка)).

Все встречающиеся в природе цвета принято делить на *хроматические* (цветные) и *ахроматические* (бесцветные, от белого до черного). Основными характеристиками хроматического цвета являются *цветовой тон*, *насыщенность* и *светлота*. Цветовой тон — основная характеристика, определяющая качественное отличие одного цвета от другого. К цветам различных цветовых тонов относятся синий, зеленый, красный, желтый и все другие цвета спектра. Насыщенность цвета характеризует степень его отличия от серого. Светлота есть мера относительной яркости цвета. Насыщенность цветов в спектре излучения принимается за 100%. Если насыщенность равна 30%, то это значит, что в состав цвета входит 30% чистого спектрального и 70% белого цвета. Она зависит от коэффициента

отражения света поверхностью тела. По светлоте можно сравнивать как хроматические, так и ахроматические цвета.

## § 2. Аддитивный и субтрактивный синтез цвета

Прежде всего возникает вопрос, как с помощью фотографического метода можно передать все многообразие цветовых тонов? В фотографии существуют два метода получения цветного изображения: *аддитивный* (additio — сложение) и *субтрактивный* (subtrahere — вычитание). Образование цветов путем сложения излучений называется аддитивным синтезом цвета. Схема образования цветов при сложении излучений показана на рис. 142. Проецируемые на экран тремя проекторами красный, зеленый и синий потоки, образуют на участках взаимного перекрытия новые цвета. Процессу аддитивного сложения цвета, разработанному Дж.-К. Максвеллом (1861), в фотографическом процессе предшествует стадия *цветоделения*. В процессе цветоделительной съемки на обычную черно-белую пленку цветной объект с помощью зональных светофильтров — синего, зеленого и красного — делится на три отдельных изображения, в которых содержится синяя, зеленая и красная информация, соответственно (рис. 143 (цв. вкладка)). Получают три черно-белых цветоделенных негатива, а затем с них цветоделенные черно-белые позитивные изображения. Можно сразу на позитивных фотоматериалах получить цветоделенные позитивы. Далее свет от трех источников проходит через соответствующие светофильтры и цветоделенные позитивы. Образовавшиеся три цветных изображения проецируются на экран и складываются на нем в аддитивном синтезе (рис. 143). В результате наложения друг на друга двух световых потоков образуются в зависимости от интенсивности потоков дополнительные цвета различных цветовых оттенков:

Желтый	=	Зеленый	+	Красный
Пурпурный	=	Синий	+	Красный
Голубой	=	Синий	+	Зеленый

При наложении друг на друга трех световых потоков, окрашенных в синий, зеленый и красный цвета, получается белый цвет. Следует отметить, что аддитивный метод цветной фотографии не нашел широкого применения вследствие технических сложностей при его реализации. Некоторое развитие он получил в различных модификациях растровых методов цветной фотографии, в которых растровые светофильтры, необходимые для цветоделения и синтеза цвета, наносятся на сам фотослой.

Прогресс в цветной фотографии связан с применением субтрактивной системы синтеза цвета, впервые разработанной Л.Д. дю Ороном (1867). Субтрактивный синтез цветов основан на вычитании из пучка белого цвета отдельных частей светового потока при прохождении им

фотографического изображения, состоящего из красителей того или иного цвета. Желтый цвет получается за счет вычитания из белого светового потока синих лучей. Поэтому его называют минус синий. Пурпурный и голубой цвета — за счет вычитания зеленых (минус зеленый) и красных (минус красный) лучей, соответственно.

Желтый	=	Белый	-	Синий
Пурпурный	=	Белый	-	Зеленый
Голубой	=	Белый	-	Красный

Принцип образования основных цветов субтрактивным способом вычитания двух других при использовании 2-х светофильтров дополнительного цвета поясняется рис. 144. В проектор установлены три круглых светофильтра (желтый, пурпурный и голубой). На участках их взаимного перекрытия образуются основные цвета. Например, при сложении желтого и голубого образуется зеленый цвет. Это происходит вследствие того, что дополнительный к синему желтый светофильтр вычитает (задерживает) из белого светового потока синие лучи и пропускает красные и зеленые. В свою очередь голубой светофильтр вычитает из белого света красный цвет и пропускает синие и зеленые лучи. При наложении светофильтров друг на друга они поглощают таким образом синие и красные лучи и пропускают лишь зеленый свет.

Образование цветов наглядно иллюстрируется с помощью так называемого цветового треугольника (рис. 145 (цв. вкладка)). Углы такого треугольника обозначают тремя основными, а стороны тремя дополнительными цветами. По цветовому треугольнику можно проследить, как при сложении излучений двух основных цветов (два угла треугольника) получается дополнительный цвет (сторона между этими углами). Основные цвета в субтрактивном синтезе получаются при использовании комбинаций двух зонных светофильтров, которые необходимо поставить на пути белого светового потока:

Желтый	+	Голубой	=	Зеленый
Желтый	+	Пурпурный	=	Красный
Голубой	+	Пурпурный	=	Синий
Желтый	+	Пурпурный	+	Голубой = Черный

С помощью треугольника цветов можно увидеть, как образуются цвета при вычитании основных и дополнительных цветов:

Желтый	-	Красный	=	Зеленый
Голубой	-	Зеленый	=	Синий и т. д.

### § 3. Цветофотографические процессы на многослойных материалах. Общая схема цветофотографического процесса. Негативно-позитивный процесс

Субтрактивный способ образования цветов положен в основу современной цветной фотографии на многослойных цветофотографических материалах. Частичные изображения (светофильтры), образованные из желтых, пурпурных и голубых красителей, формируются в отдельных слоях фотоматериала и субтрактивный синтез цвета происходит при прохождении белого света через три частично окрашенных изображения фотоматериала. Это иллюстрируется рис. 146 (цв. вкладка).

Рассмотрим принципиальную схему цветофотографического процесса. Начнем с процесса получения негативного цветного изображения. Образование цветного фотографического изображения начинается с отдельной регистрации синей, зеленой и красной составляющих излучений, отраженных объектом съемки (стадия цветоделения). Это происходит в трех отдельных слоях пленки, поглощающих соответствующее излучение. Роль светофильтров играют спектральные сенсibilизаторы. Обычно (рис. 147 (цв. вкладка)) сверху расположен слой, регистрирующий только синий свет. Так как  $\text{AgBr}(1)$ -эмульсии поглощают синий свет, то они могут применяться без спектральной сенсibilизации;  $\text{AgCl}$ -эмульсии сенсibilизируются к синему свету. Для поглощения синего света, который может засвечивать нижележащий слой, нарушая тем самым цветоделение, под верхним эмульсионным слоем располагают желтый фильтровый слой. Второй эмульсионный слой спектрально сенсibilизируется к зеленому свету, а нижний, третий эмульсионный слой, к красному. На рис. 148 показана типичная спектральная чувствительность трех слоев негативной пленки.

Если объект содержит синие, зеленые и красные лучи, синий свет воздействует лишь на верхний светочувствительный слой, так как не может пройти сквозь желтый фильтровый слой. Зеленый свет не действует на синечувствительный слой, спектрально несенсибилизированный к зеленому свету, и скрытое изображение возникает лишь в зеленочувствительном слое. Красный свет не действует на оба вышележащих слоя, но образует СИ в нижнем красночувствительном слое (рис. 147).

В основе цветообразования лежит так называемое *цветное проявление*, которое заключается в образовании красителя при реакции окисленной формы проявляющего вещества (Ох) с бесцветной цветообразующей компонентой (ЦОК). В верхнем слое находится желтая ЦОК, из которой получается в местах засветки желтый краситель. Таким образом возникает фильтр, пропускающий свет, дополнительный по отношению к воздействию (минус синий). Во втором, зеленочувствительном



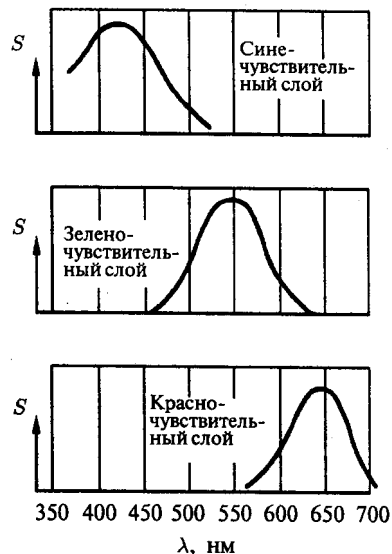


Рис. 148. Кривые спектральной чувствительности цветной негативной пленки

слое из пурпурной компоненты образуется пурпурный (минус зеленый) краситель и, наконец, в третьем, красочувствительном слое из голубой компоненты возникает голубой (минус красный) краситель. Серебро черно-белого изображения окисляется (отбеливается). Субтрактивный синтез цвета в цветном негативе показан на том же рис. 147. Получается негативное цветное изображение.

Физическая сущность процесса состоит в том, что в синечувствительном слое образуется краситель (желтый), модулирующий пропускание синего света в соответствии с интенсивностью падающего синего света. Соответственно в зеленочувствительном слое краситель (пурпурный) модулирует пропускание зеленых лучей, а в красочувствительном слое голубой краситель модулирует поток красного излучения. При последующем проявлении негативного изображения белым светом на позитивную пленку аналогичного строения образуется цветное позитивное изображение, передающее цвета и интенсивности излучений объекта съемки (рис. 149 (цв. вкладка)). Желтый краситель негативного изображения модулирует синий цвет, проходящий от источника света на позитивный слой: чем больше плотность желтого красителя, тем меньше синего света попадает на позитивную пленку. В результате этого в верхнем слое позитивного материала засветится меньше микрокристаллов  $\text{AgHal}$ , при проявлении возникает меньше желтого красителя и, как следствие, позитивное изображение будет пропускать больше синего света. Поэтому при разглядывании позитива в белом свете на глаз будет воздей-

ствовать синее излучение с интенсивностью, соответствующей объекту съемки. Аналогичные преобразования цвета осуществляются в зелено- и красочувствительных слоях пленок при негативно-позитивном цветном процессе.

#### § 4. Цветофотографический процесс по методу обращения

В отличие от негативно-позитивного процесса цветной процесс с обращением позволяет получить позитивное изображение на том же материале, на котором производилась съемка.

Эмульсионные слои цветных обрабатываемых пленок расположены в естественном порядке, т. е. верхний слой чувствителен к синей зоне спектра и содержит желтую компоненту, средний (зеленочувствительный) слой содержит пурпурную компоненту и нижний (красочувствительный) слой содержит голубую ЦОК. Схема получения цветного изображения на обрабатываемой пленке приведена на рис. 150 (цв. вкладка). Процесс состоит из следующих стадий. Первая стадия — экспонирование. В результате экспонирования в эмульсионных слоях в соответствии с их спектральной чувствительностью образуются скрытые цветоделенные изображения. На второй стадии *черно-белого* проявления формируется черно-белое негативное изображение. Не подвергшиеся действию света микрокристаллы  $\text{AgHal}$  остаются без изменения. Третья стадия — общая засветка, или повторное экспонирование. В результате этого образуется скрытое изображение на участках, не подвергшихся проявлению, т. е. возникает скрытое изображение, соответствующее позитивному изображению. На четвертой стадии цветного проявления в экспонированных во время второй засветки участках образуется цветное изображение. Черно-белое изображение, возникшее на второй и четвертой стадиях, отбеливается на пятой стадии. И, наконец, после фиксирования на шестой стадии процесса, полученное изображение воспроизводит объект съемки в его натуральных цветах как результат субтрактивного синтеза.

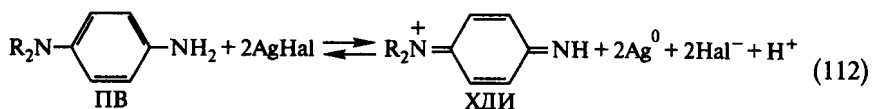
Перейдем к химической сущности цветофотографического процесса.

#### § 5. Химия фотографического процесса с цветным проявлением. Основные типы цветообразующих компонент

Основы современной химии фотографического процесса с цветным проявлением были описаны впервые Р. Фишером в 1912 г. В первом патенте Фишера предложен способ изготовления цветных изображений,

отличающийся тем, что проявление скрытого изображения в  $\text{AgHal}$ -фотоматериале проводили в проявителе, в котором наряду с проявляющим веществом из класса парафенилендиаминов содержались органические вещества, образующие с продуктами окисления проявляющего вещества труднорастворимые красители. Эти вещества получили название цветообразующих компонент (ЦОК). Из-за недостаточного уровня эмульсионной технологии идеи Фишера не нашли практического применения до середины 30-х гг., пока не появились пленки Агфаколор (фирма «Агфа», 1936 г.) и Кодахром (фирма «Кодак», 1935 г.).

Сущность цветофотографического процесса на основе ЦОК заключается в следующем. Проявляющее вещество (ПВ) типа производного *p*-фенилендиамина восстанавливает засвеченный микрокристалл  $\text{AgHal}$  с образованием серебра изображения и окисленной формы ПВ-хинондиимина (ХДИ) (схема (112)):



Сущность процесса иллюстрируется рис. 151. Цветной процесс по сравнению с черно-белым является более многостадийным, так как включает в себя дополнительную стадию — реакцию окисленной формы ПВ с ЦОК. Образовавшийся хинондиимин, имеющий положительный заряд,

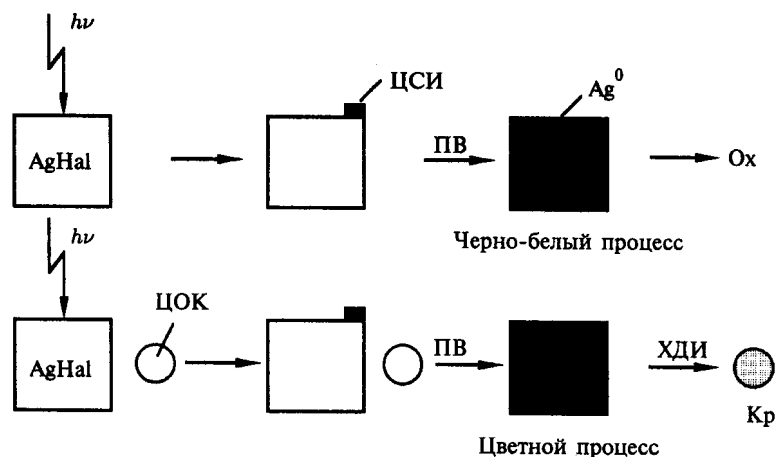


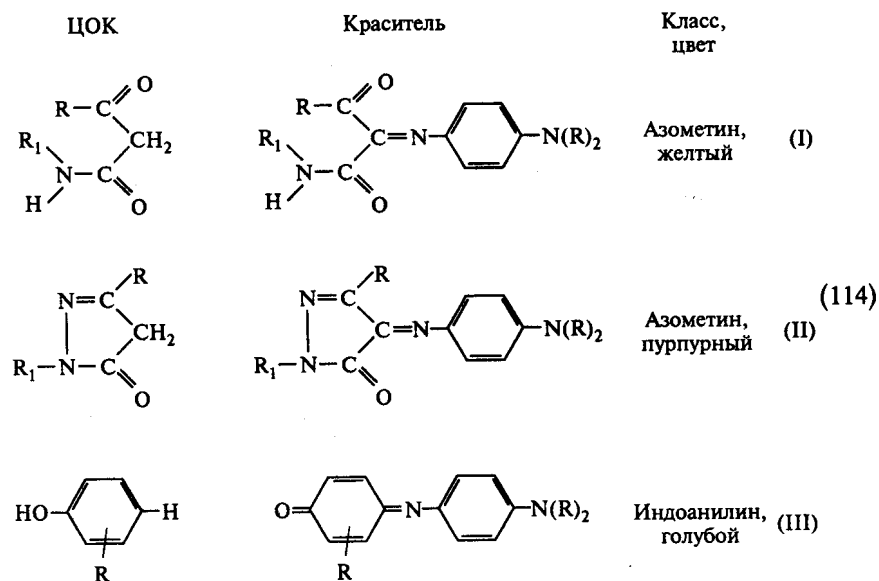
Рис. 151. Схема черно-белого и цветного фотографических процессов: ЦСИ — центр скрытого изображения, ПВ — проявляющее вещество, ХДИ — хинондиимин, Ох — окисленная форма черно-белого ПВ, ЦОК — цветообразующая компонента, Кр — краситель изображения

связывается с ЦОК, точнее, с анионом из ЦОК. Поэтому по-английски цветообразующая компонента называется coupler — связывателем.

Цветообразующие компоненты являются СН- или ОН-кислотами, которые в щелочном растворе проявителя ионизируются с образованием аниона, обладающего нуклеофильными свойствами. Реакция между электрофильным ХДИ и нуклеофильным анионом носит название реакции цветного сочетания (или окислительного сочетания) и первоначально приводит к образованию промежуточного продукта — лейкооснования красителя (ЛО), который далее окисляется до красителя изображения (113):



Цветообразующие компоненты относятся к нескольким основным классам соединений [1, с. 339]:

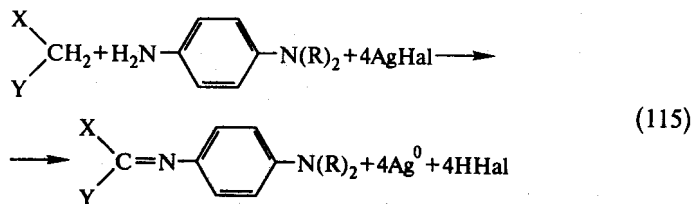


I. ЦОК, содержащие активные (кислые) метиленовые  $\text{CH}_2$ -группы в открытой цепи; они образуют красители от желтого до оранжевого цвета; это, как правило,  $\beta$ -дикарбонильные производные, например, ацилацетамиды; СН-кислоты.

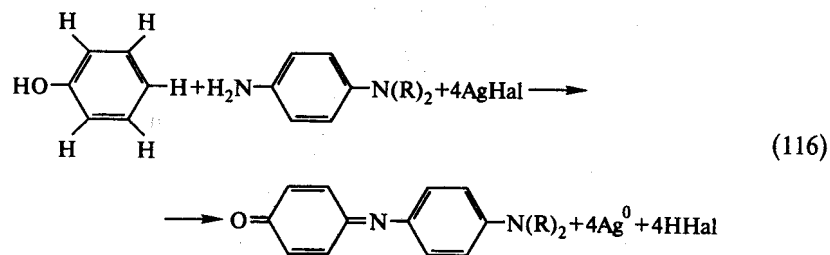
II. ЦОК, содержащие активные  $\text{CH}_2$ -группы в гетероцикле; они образуют пурпурные красители; ЦОК представляет собой 1,3-производные пиразолона-5; СН-кислоты.

III. ЦОК, содержащие активную ОН-группу и метиновую СН-группу; они образуют голубые красители; это, как правило, производные фенола или нафтола; ОН-кислоты.

Первые два типа компонент с  $\text{CH}_2$ -группами в результате цветного сочетания образуют азометиновые красители, содержащие в хромофорной системе азометиновую группировку  $\text{C}=\text{N}$ - (114). Для этих ЦОК реакция цветного проявления может быть представлена схемой (115):

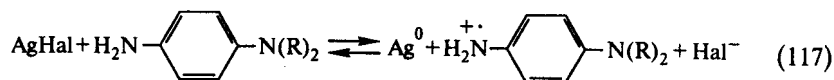


где X и Y — электроноакцепторные активирующие группы ЦОК. Для третьей группы компонент с активной СН-группой, находящейся в пара-положении фенола (или нафтола), реакция, приводящая к синтезу индоанилинового красителя, выражается схемой (116):

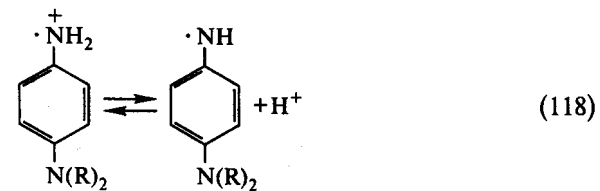


## § 6. Представления о механизме процесса цветного проявления

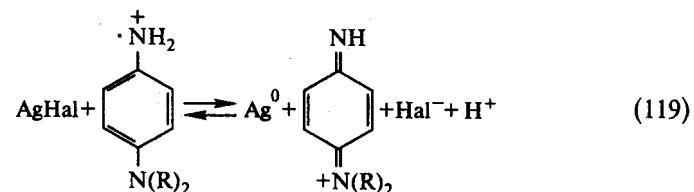
В последовательности реакций, приводящих к образованию красителя изображения, самым медленным процессом, как правило, является окисление п-фенилендиамина (ПФД) до хинондиимина [1, с. 342] на стадии черно-белого проявления. Сам процесс окисления ПФД до ХДИ также многостадийен, при этом перенос первого электрона от цветного проявляющего вещества к микрокристаллу  $\text{AgHal}$  является скоростьюопределяющей стадией [109]. В результате гетерогенного переноса электрона образуется семихинон (катион-радикал):



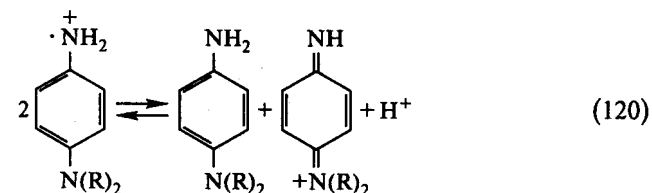
Реакция является обратимой, т. е. семихинон может окислять  $\text{Ag}^0$ , особенно при росте концентрации семихинона в процессе проявления. Семихинон может депротонироваться по реакции (118),



однако протонированный семихинон благодаря симметрии более стабилен. Второй гетерогенный перенос электрона от семихинона к  $\text{AgHal}$  приводит к образованию хинондиимина (119):



Возможно, что стадия депротонирования семихинона (реакция 118) предшествует стадии (119). Хинондиимин, кроме того, может образовываться в результате диспропорционирования семихинона по реакции (120):

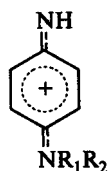


Вследствие депротонирования реакция диспропорционирования вероятнее в щелочном растворе.

Обратимость реакций (117) и (119) приводит к тому, что при накоплении значительных концентраций окисленных форм ПВ последние могут диффундировать к непроявленным микрокристаллам  $\text{AgHal}$  и окислять центры проявления, в результате чего падает общая скорость проявления. Для того, чтобы этого избежать, в слой или в обрабатывающий раствор необходимо добавлять вещества, реагирующие с окисленной формой проявляющего вещества и тем самым выводящие окисленную форму из химического процесса. В черно-белом процессе такую функцию «чистильщика» выполняют  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионы, в присутствии которых происходит сульфирование окисленной формы ПВ. Применение  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в цветном

проявителе в тех же концентрациях, что и в черно-белом, невозможно, так как ХДИ необходим для образования красителя изображения. Ловушкой окисленной формы ПВ является сама цветообразующая компонента, с ростом концентрации которой растет скорость проявления, так как равновесие реакций (117) и (119) смещается вправо. Рассмотрим реакцию сочетания ХДИ с ЦОК.

Проанализируем возможные состояния реагентов в реакционной смеси. Все реально используемые цветные проявляющие вещества производные *p*-фенилендиамина обязательно содержат одну третичную аминогруппу  $-NR_1R_2$ , где  $R_1$  и  $R_2 \neq H$ . Поэтому образовавшийся хинондиимин заряжен положительно даже в условиях проявления ( $pH > 7$ ), так как практически невозможна реакция депротонирования. Положительный заряд ХДИ делокализован по всей  $\pi$ -системе молекулы

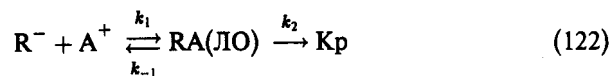


Цветообразующая компонента находится в двух формах, причем кислотно-основное равновесие в общем виде можно представить как



где  $RH$  и  $R^-$  относятся к ЦОК и ее аниону соответственно;  $K_a$  — константа диссоциации. Соотношение концентраций ионизованной и неионизованной формы ЦОК зависит от  $pH$ . В области  $pH < pK_a$  ( $[H^+] \gg K_a$ ) практически вся компонента будет неионизована. При  $pH > pK_a$  ( $[H^+] \ll K_a$ ) вся компонента ионизована. В случае  $pH = pK_a$  половина (50%) ЦОК находится в ионизованном состоянии. Графически зависимость степени ионизации ЦОК от  $pH$  выражается S-образной кривой [95, с. 158] и показана на рис. 152. За точку отсчета принято  $pH = pK_a$ .

В условиях реакции проявления ( $pH \cong 10,5$ ) основная часть цветообразующей компоненты находится в виде аниона и поэтому общепринято, что реакция сочетания является электрофильным воздействием катиона хинондиимина ( $A^+$ ) на анион ЦОК согласно схеме (122)



Равновесие определяется соотношением констант скоростей прямой  $k_1$  и обратной  $k_{-1}$  реакций. Первоначально образуется бесцветное лейкооснование красителя (ЛО), обладающее восстановительными свойствами,

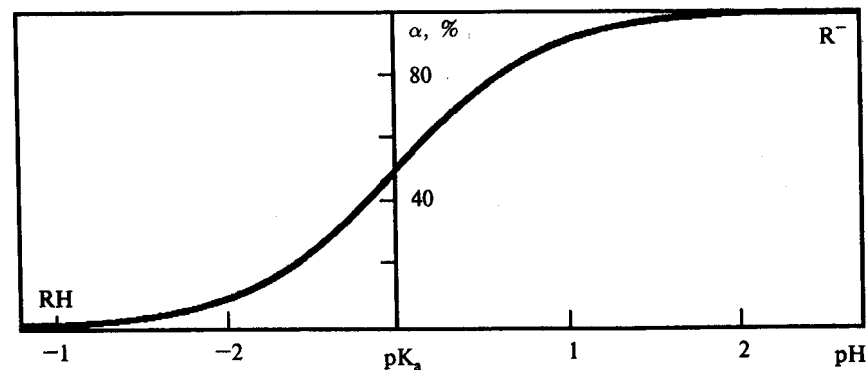
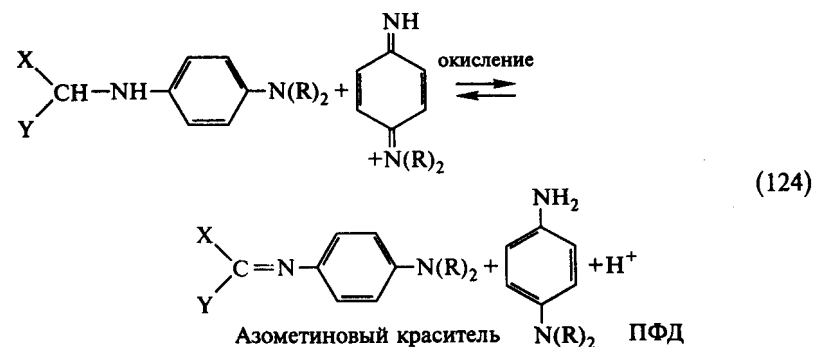
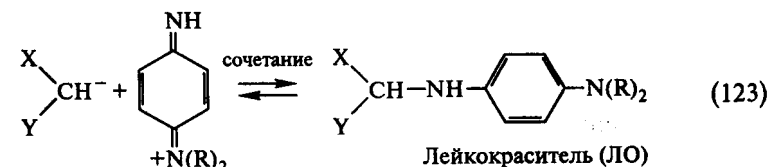


Рис. 152. Зависимость степени ионизации ( $\alpha$ ) цветообразующей компоненты от  $pH$

которое затем окисляется хинондииминном в краситель. В качестве примера приведем в общем виде реакцию образования желтого красителя:



Многочисленные исследования показали [1, с. 345], что скоростьопределяющей стадией всего процесса (122) является образование лейкооснования, т. е.  $k_2 \gg k_1$ . Следовательно, для реакций (122) применим принцип квазистационарности, т. е.

$$\frac{d[\text{ЛО}]}{dt} = 0 \quad [95, \text{с. 159}].$$

Тогда для скорости образования красителя получаем

$$\frac{d[\text{Кр}]}{dt} = k_{R^-} [R^-][A^+], \quad (125)$$

$$\text{где } k_{R^-} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

Экспериментальное изучение кинетики цветного сочетания проводят при избытке ЦОК ( $[R^-] > [A^+]$ ), т.е. в условиях псевдомономолекулярной реакции. Наблюдаемую общую константу бимолекулярной реакции  $k_H$  в условиях, когда не вся компонента находится в  $R^-$ , вычисляют, исходя из общей концентрации компоненты  $C = [R^-] + [RH]$ . Константы  $k_H$  и  $k_{R^-}$  связаны следующими соотношениями:

$$\frac{d[\text{Кр}]}{dt} = -\frac{d[A^+]}{dt} = k_H \cdot C \cdot [A^+], \quad (126)$$

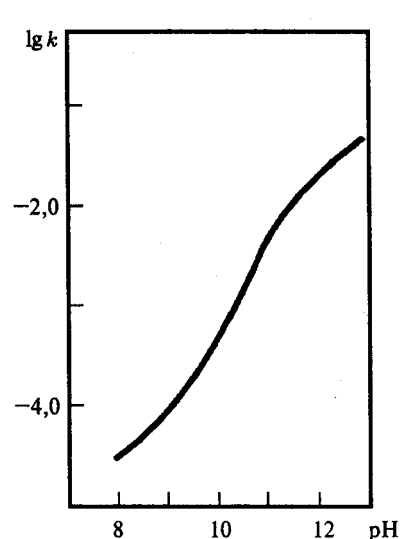


Рис. 153. Зависимость скорости проявления от рН [95, с. 158]

процессе реакции, то депротонирование связи С—Н в желтых и пурпурных ЦОК (СН-кислотах) относительно медленный процесс и может оказаться лимитирующей стадией при некоторых условиях реакции [1, с. 343]. При больших константах  $k_{R^-}$  убыль  $R^-$  в реакции сочетания может не успевать пополняться за счет депротонирования кислоты  $RH$ , и степень ионизации  $\alpha$  уменьшится по сравнению с равновесной. Особенно это относится к реакциям в двухфазной системе, когда ЦОК распределена в системе неомогенно, а существует в виде отдельной фазы в варианте с так называемыми

гидрофобными ЦОК (см. ниже). Поэтому в более общем случае необходимо учитывать реакцию ХДИ не только с анионом  $R^-$ , но и с неионизированной компонентой  $RH$ . На рис. 154 показана зависимость  $k_H$  от рН (кривая 3) [95, с. 160]. В области больших рН скорость реакции определяется в основном активностью аниона, при  $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$  скорости  $k_H \cong k_{R^-}$ . При  $\text{pH} = \text{pK}_a$  скорость бимолекулярной реакции определяется как  $k_H = (k_{R^-} + k_{RH})/2 \cong k_{R^-}/2$ , так как  $k_{R^-} \gg k_{RH}$  (на рисунке  $k_{R^-} = 10k_{RH}$ ). При дальнейшем уменьшении рН скорость реакции все больше будет лимитироваться активностью неионизированной компоненты, а предельное значение  $k_H$  равно  $k_{RH}$ . В целом зависимость  $\lg k_H$  от рН также повторяет S-образный характер зависимости степени ионизации  $\alpha$  от рН, но кривая  $\lg k_H$  сдвинута по сравнению с кривой  $\alpha$  влево по оси ординат.

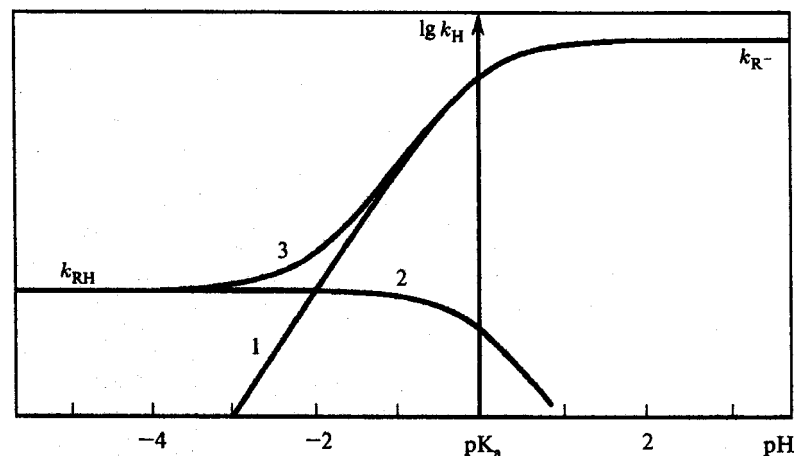
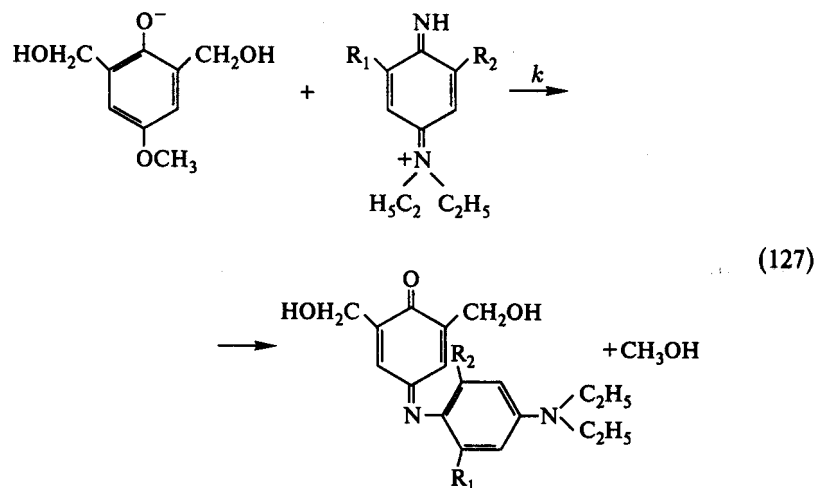


Рис. 154. Зависимость наблюдаемой константы скорости  $k_H$  от рН; 1 — реакция аниона ЦОК, 2 — реакция неионизированной формы ЦОК, 3 — суммарная кривая [95, с. 160]

Кинетические кривые типа кривой 3 на рис. 154 получены при изучении цветного сочетания в широком диапазоне рН. Следует отметить, что учет активности неионизированной формы ЦОК имеет значение скорее в модельных исследованиях, так как в реальных условиях проявления фотоматериалов при высоких рН преобладают быстрые реакции аниона ЦОК, присутствующего в избытке по отношению к ХДИ.

## § 7. Влияние строения проявляющего вещества и цветообразующей компоненты на кинетику проявления

В соответствии с рассмотренной схемой реакции цветного сочетания в виде электрофильного присоединения катиона хинондиимина к нуклеофилу — аниону ЦОК, естественно предположить, что заместители в ХДИ, изменяющие его электрофильность, должны влиять на скорость процесса. Электронодонорные заместители должны уменьшать активность хинондиимина, а электроноакцепторные, наоборот, увеличивать его реакционную способность. Это было показано [110] в модельных экспериментах на реакции голубой ЦОК с замещенными хинондиимина по схеме (127):



В табл. 7 приведены константы скорости сочетания в зависимости от строения заместителей  $R_1$  и  $R_2$  в хинондиимине. Действительно, электронодонорные заместители ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) уменьшают константу скорости сочетания, а электроноакцепторный хлор увеличивает ее.

Электронное влияние заместителей на активность хинондиимина противоположно их действию на активность исходного п-фенилендиамина, как проявляющего вещества, поскольку электроноакцепторные заместители уменьшают восстановительный потенциал проявляющего вещества, а, следовательно, и скорость восстановления  $\text{AgHal}$ . Таким образом, выигрывая в скорости на стадии сочетания, приходится проигрывать в скорости на стадии восстановления  $\text{AgHal}$ .

Показан также вклад объема заместителей в ХДИ на скорость реакции сочетания. Объемные заместители вблизи реакционного центра резко за-

Таблица 7. Влияние заместителей в ХДИ на скорость реакции сочетания с голубой ЦОК

$R_1$	$R_2$	$k_{R^-}, \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{\text{отн}}$
H	H	$1,1 \cdot 10^6$	1
$\text{CH}_3$	H	$2,9 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{OCH}_3$	H	$1,3 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$2,7 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Cl	H	$2,8 \cdot 10^6$	2,6
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	9,4	$8 \cdot 10^{-6}$

медляют реакцию сочетания. Например, введение трет.-бутильной группы в орто-положение к иминной группе уменьшает константу скорости на пять порядков (табл. 7).

В реакционной смеси при проявлении наряду с анионом ЦОК находятся также нуклеофильные частицы, способные взаимодействовать с хинондииминами в побочных реакциях, уменьшающих выход красителя в основной реакции. К таким нуклеофилам относятся сульфит-ион, исходный п-фенилендиамин (см. реакцию (120)), гидроксил-ион и молекулы воды. Эти побочные реакции будут рассмотрены ниже при обсуждении вторичных процессов при цветном проявлении.

В соответствии с основным свойством аниона ЦОК — нуклеофильностью, заместители в цветообразующей компоненте должны оказывать на реакционную способность противоположное действие по сравнению с хинондииминами, а именно, электронодонорные заместители должны увеличивать активность аниона и, наоборот, электроноакцепторные подавлять реакционную способность. Следует заметить, что совершенно обратное влияние оказывают заместители на кислотность самой ЦОК, т. е. электронодонорные заместители уменьшают кислотность компонент, а элек-

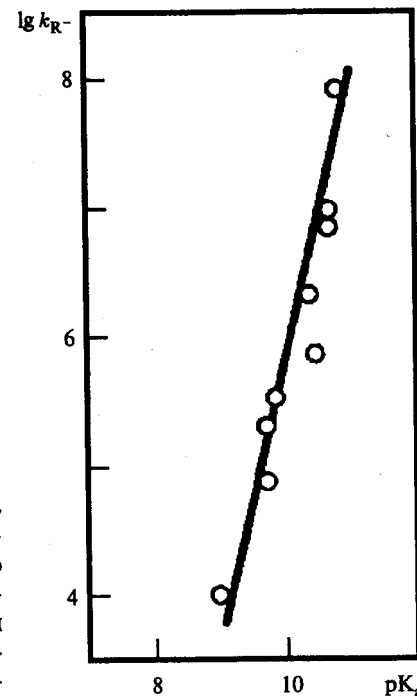


Рис. 155. Взаимосвязь между  $\lg k_{R^-}$  и  $pK_a$  для голубых цветообразующих компонент [110]

троноакцепторные способствуют кислотной диссоциации ЦОК. Поскольку  $pK_a = -\lg K_a$ , то должна наблюдаться симбатность влияния заместителей на нуклеофильность аниона ЦОК и на  $pK_a$  компоненты. В работе [110] показана близкая к линейной зависимость между логарифмом константы скорости сочетания  $k_{R^-}$  и  $pK_a$  голубых ЦОК. Эта зависимость иллюстрируется рис. 155. В табл. 8 приведены константы скорости сочетания  $k_{R^-}$  для ионов модельной голубой ЦОК с хинондииминем [1, с. 344]. Из таблицы следует, что электроноакцепторный заместитель Cl уменьшает скорость сочетания ( $\sim$  в 4 раза), а электронодонорная  $CH_3O$ -группа, наоборот, ускоряет реакцию ( $\sim$  в 50 раз). Таким образом, влияние электронодонорных заместителей на нуклеофильность аниона ЦОК значительно важнее с точки зрения ускорения реакции сочетания, чем уменьшение константы кислотной диссоциации ЦОК под действием тех же заместителей.

Таблица 8. Скорости реакций цветного сочетания

ХДИ			
Ион ЦОК			
$k_{R^-}$	$9,5 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^5$

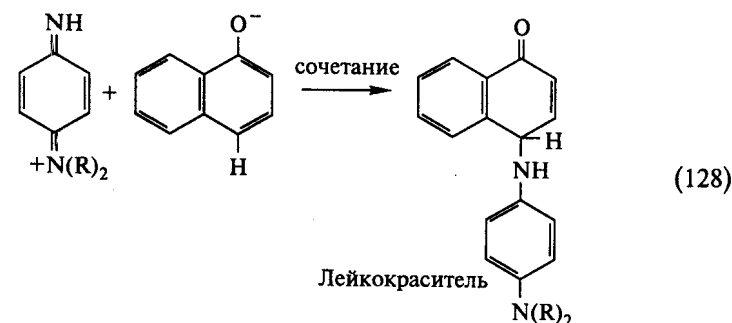
Показано, что объемные заместители в ЦОК, создающие стерические затруднения для реакции сочетания, вызывают отклонения от прямой зависимости  $\lg k_{R^-}$  от  $pK_a$  [110].

## § 8. Превращение лейкооснования красителя в краситель. Эквивалентность компонент

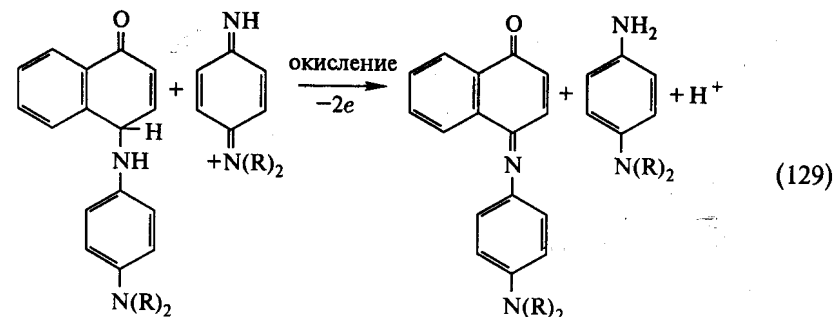
В соответствии со схемой (123) процесса цветного проявления в результате сочетания образуется лейкооснование красителя (ЛО) — промежуточное соединение в реакции образования красителя изображения, которое затем окисляется в краситель. Цветообразующие компоненты подразделяются на *четырёх-* и *двухэквивалентные*, в зависимости от того, сколько эквивалентов  $AgHal$  необходимо для превраще-

ния *p*-фенилендиамина и ЦОК в молекулу красителя. Это определяется способом превращения лейкокрасителя в краситель. Превращение лейкокрасителя в краситель зависит от удаляемых из него атомов или групп. Рассмотрим это на примере простейшей голубой компоненты —  $\alpha$ -нафтола.

Схема реакций образования красителя (129) для 4-х эквивалентной компоненты приведена ниже.



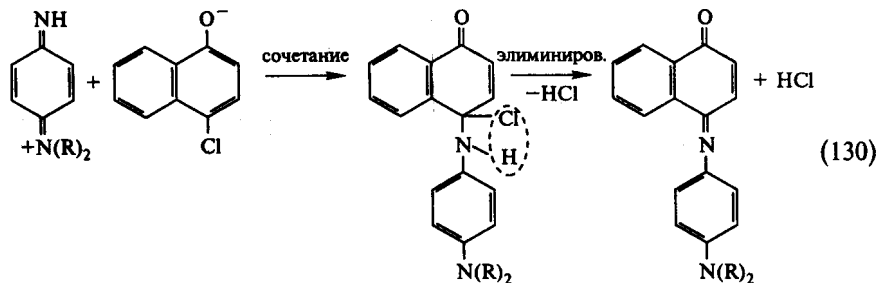
После синтеза на стадии сочетания (128) происходит окисление лейкокрасителя в результате удаления двух электронов и двух протонов с образованием индоанилинового красителя. В качестве окислителя лейкокрасителя, как правило, служит молекула хинондиимина, которая восстанавливается до исходного проявляющего вещества по схеме (129).



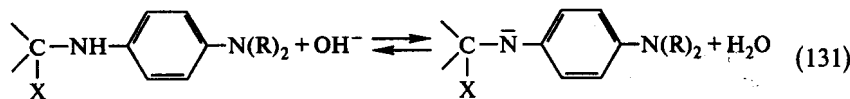
Таким образом, для образования одной молекулы красителя необходимы две молекулы хинондиимина — одна на стадии синтеза лейкокрасителя и вторая — на стадии окисления лейкокрасителя. Так как для образования молекулы хинондиимина из *p*-фенилендиамина требуется две молекулы  $AgBr$  (см. схему (112)), то для двух молекул ХДИ нужны четыре молекулы  $AgBr$ . Этим количеством определяется эквивалентность компоненты — ее *четырёхэквивалентность*. Окисление лейкокрасителя может частично происходить на стадии отбеливания серебра изображения

с помощью  $Fe^{3+}$ , поэтому реальная эквивалентность компоненты может быть немного меньше четырех.

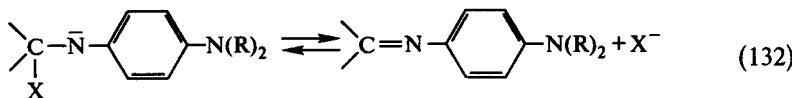
Если в месте сочетания у компоненты вместо водорода имеется некая группа X, которая может образовывать с водородом ближайшей аминогруппы кислоту NHX, то образование красителя из лейкокрасителя не требует окисления, а заключается в отщеплении (элиминировании) кислоты NHX. Это иллюстрируется схемой (130).



Более детальный механизм элиминирования, по-видимому, включает несколько стадий. Первоначально в щелочном растворе проявителя может отщепляться протон от аминогруппы лейкокрасителя по схеме (131):



Затем от образовавшегося аниона возможно элиминирование отрицательного заряда в виде аниона  $X^-$ , при этом выигрывается энергия  $\pi$ -сопряжения в молекуле красителя.

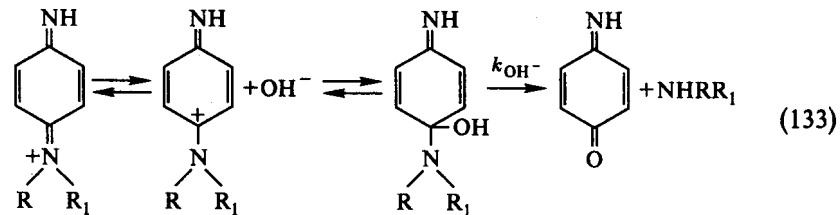


Таким образом, наиболее эффективными в качестве элиминируемых от реакционного центра групп X должны быть кислотные остатки. Действительно, практическое применение нашли  $RO^-$ ,  $RS^-$ ,  $R-N=N^-$ ,  $Hal^-$ ,  $SO_3^-$ -группы, отщепляемые в виде анионов  $RO^-$ ,  $RS^-$ ,  $R-N=N^-$ ,  $Hal^-$  и  $SO_3^-$ , соответственно. Таким образом, в рассматриваемом случае на образование молекулы красителя расходуется одна молекула ХДИ или две молекулы  $AgHal$ . В соответствии с этим компонента является *двухэквивалентной*. Из-за того, что в случае двухэквивалентных компонент выход красителя вдвое больше, чем для четырехэквивалентных в расчете на равное количество  $AgBr$ , т. е. более рационально расходуется серебро фотослоя, они находят все большее практическое применение.

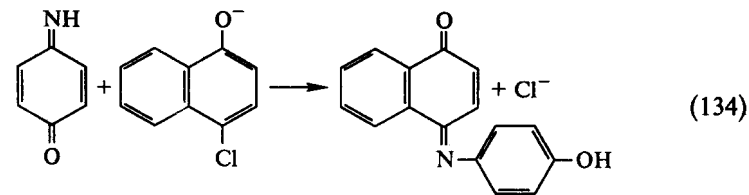
## § 9. Побочные реакции в процессе проявления

Уже отмечалось, что в проявляющем растворе содержатся нуклеофильные соединения, конкурирующие с анионом цветообразующей компоненты за взаимодействие с хинондииминном. Конкуренционные реакции уменьшают выход красителя (а, следовательно, и светочувствительность фотоматериала) и влияют на качество изображения. Речь прежде всего идет об  $OH^-$  и  $SO_3^-$ -ионах. Под действием гидроксильных ионов происходит реакция дезаминирования хинондиимина.

Возможная схема процесса дезаминирования (133) с образованием хинонмоноимина (ХМИ) представлена ниже [1, с. 346].



Реакция (133) идет с константой скорости псевдопервого порядка, пропорциональной  $[OH^-]$ . Наблюдается прямолинейная зависимость  $\lg k_{OH^-}$  от pH, показанная на рис. 156 [1, с. 347]. В условиях проявления при  $pH > 9$  период полураспада ХДИ  $\tau_{1/2} < 1$  с. Образующийся ХМИ способен гидролизаться дальше до бензохинона. Образующийся хинонмоноимин также может вступать в реакцию сочетания с ЦОК. Хотя реакционная способность ХМИ ниже, чем хинондиимина, образующийся краситель может «загрязнять» краситель изображения и тем самым ухудшать цветопередачу. Пример такой реакции показан на схеме (134).



Кроме того, эффект дезаминирования проявляется в размывании изображения. Хинонмоноимин может регенерировать хинондиимин в обратной реакции с цветным проявляющим веществом. Это происходит в удалении от места проявления, что размывает изображение.

Дезаминирование хинондиимина до бензохинона протекает также в кислой среде ( $pH < 7$ ). На рис. 157 показана зависимость скорости гидролиза хинондиимина от pH [95, с. 169]. Таким образом, дезаминирование ускоряется как в щелочной, так и в кислой среде.



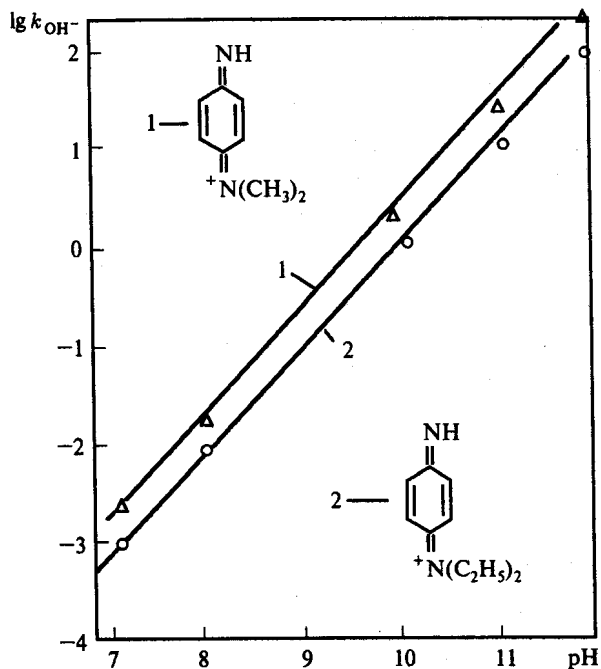


Рис. 156. Зависимость констант скоростей реакций псевдопервого порядка дезаминирования хинондиимина от pH [1, с. 347]

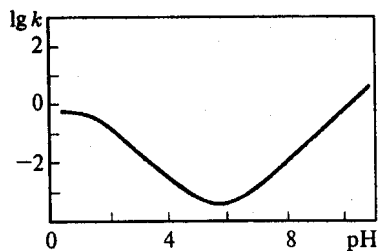


Рис. 157. Зависимость скорости гидролиза хинондиимина от pH [95, с. 169]

Для описания взаимодействия хинондиимина с сульфит-ионом, т.е. реакции сульфонирования, предложена следующая схема (135) [1, с. 348]:

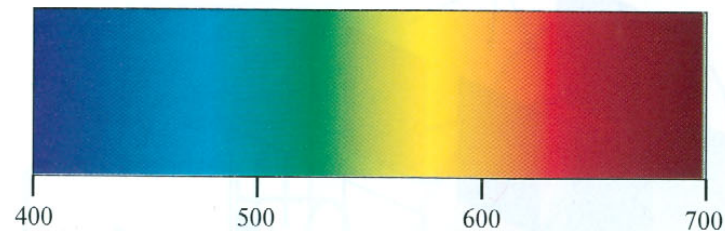
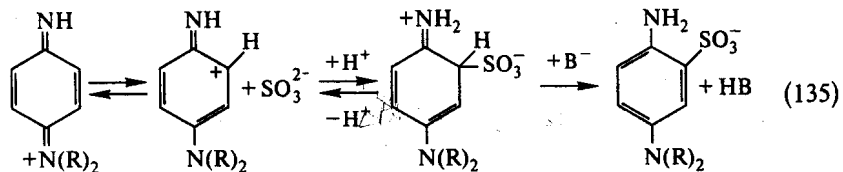


Рис. 139. Цвета видимой зоны спектра и три зоны видимого спектра: "синяя" /400-500 нм/, "зеленая" /500-600 нм/ и "красная" /600-700 нм/



Рис. 142. Принцип аддитивного смешения цветов

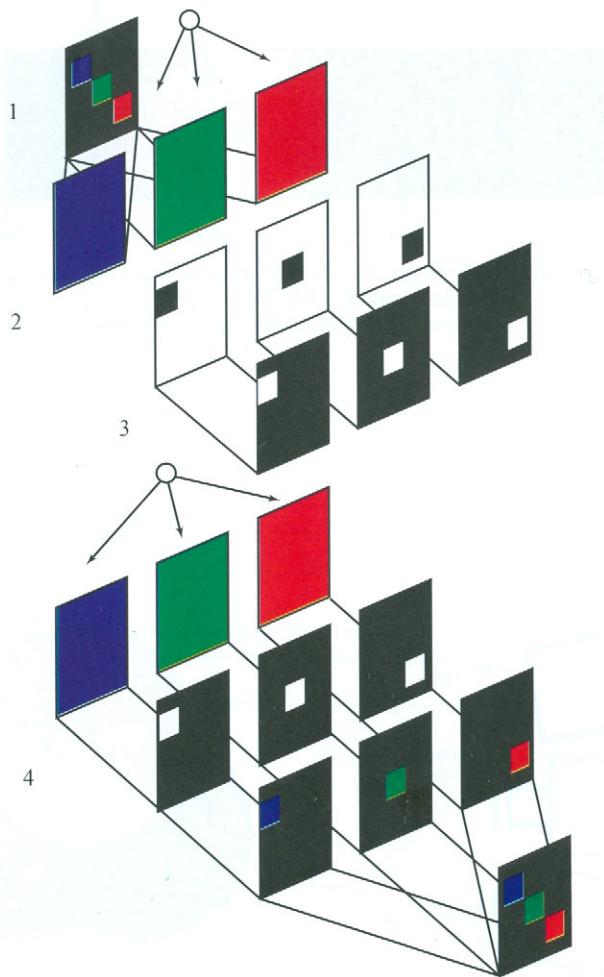


Рис. 143. Схема получения цветного изображения аддитивным методом: 1 — объект, 2 — зональные светофильтры, 3 — черно-белые цветоделенные негативы и позитивы, 4 — аддитивный синтез цветного изображения

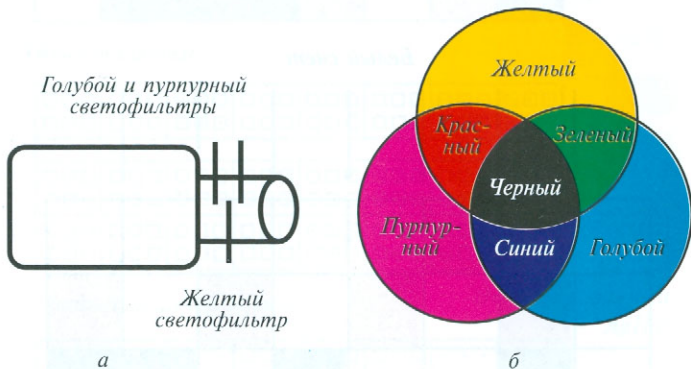
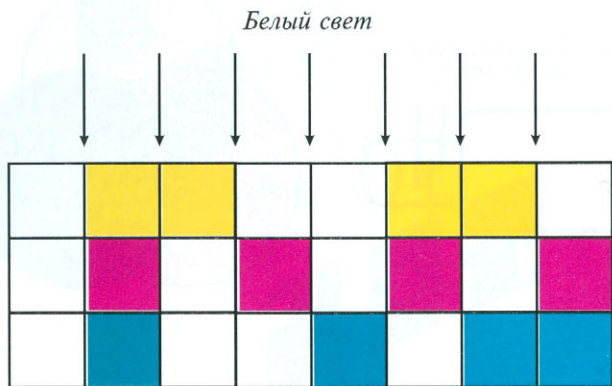


Рис. 144. Субтрактивный синтез цвета:  
 а) проектор с тремя светофильтрами,  
 б) изображение на экране



Рис. 145. Цветовой треугольник



*Одноцветные составляющие цвета*

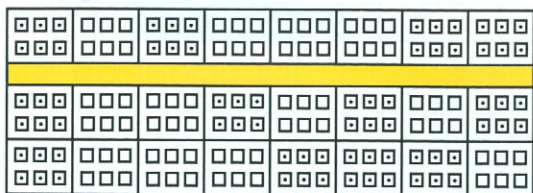


*Образующиеся цвета*

Рис. 146. Схема образования цветов по субтрактивному методу в трехслойном цветном материале

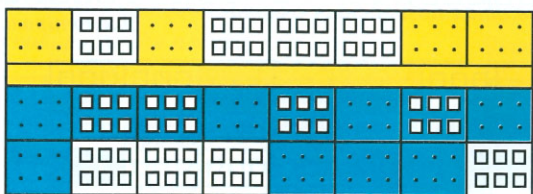


Объект съемки



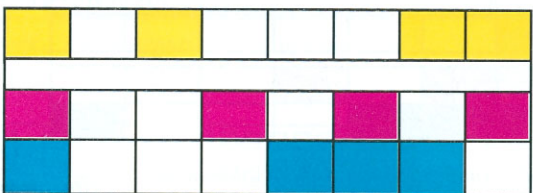
Экспонированная пленка

Экспонированный  
AgHal



Пленка после проявления

Неэкспонированный  
AgHal



Пленка после отбеливания и фиксирования



Цветной позитив

Проявленное Ag

Рис. 147. Схема получения цветного негатива на многослойном фотоматериале.



*Объект съемки*



*Цветной негатив*



*Экспонированная позитивная пленка*

*Экспонированный  
AgHal*



*Позитивная пленка после цветного проявления*

*Неэкспонированный  
AgHal*



*Пленка после отбеливания и фиксирования*

*Проявленное Ag*

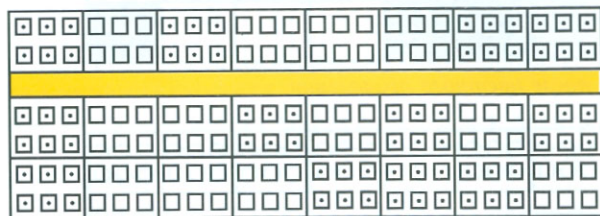


*Цветной позитив*

Рис. 149. Схема получения цветного позитива на многослойном фотоматериале.

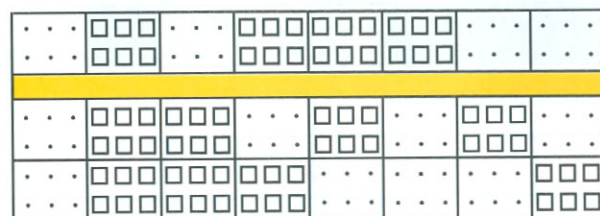


Объект съемки



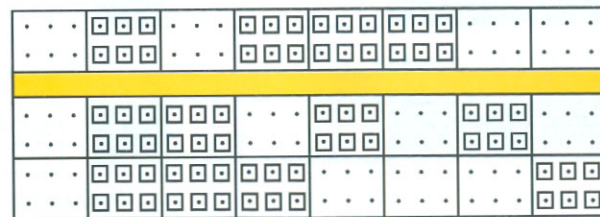
Экспонированная пленка

Экспонированный  $AgHal$



Пленка после черно-белого проявления

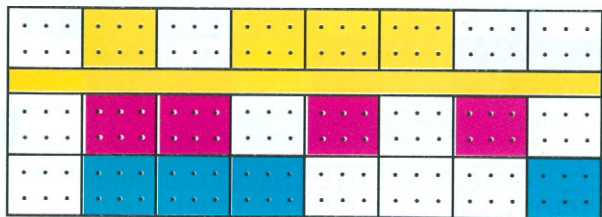
Неэкспонированный  $AgHal$



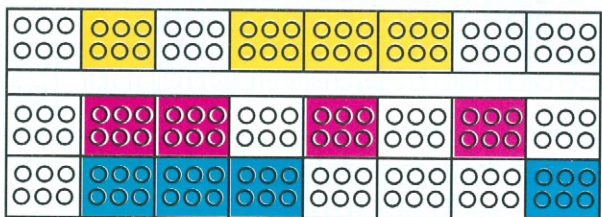
Пленка после общей засветки

Проявленное  $Ag$

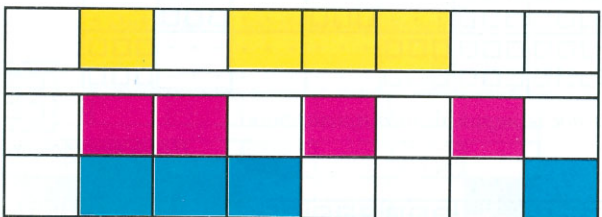
Рис. 150. Схема получения цветного изображения по методу с обращением



*Пленка после цветного проявления*



*Пленка после отбеливания*



*Пленка после фиксирования*



*Цветной позитив*



*Отбеленное Ag*



Считается, что на первой стадии происходит присоединение сульфит-иона к протонированному по иминогруппе хинондиимину, на второй — катализируемое основаниями ( $B^-$ ) депротонирование бензольного кольца. Так как  $[H^+] \cdot [B^-] = K_a[HB]$ , скорость сульфонирования пропорциональна концентрации кислоты  $HB$ , хинондиимина и  $SO_3^{2-}$  [1, с. 347]:

$$-\frac{d[ХДИ]}{dt} = k[HB] \cdot [SO_3^{2-}] \cdot [ХДИ]. \quad (136)$$

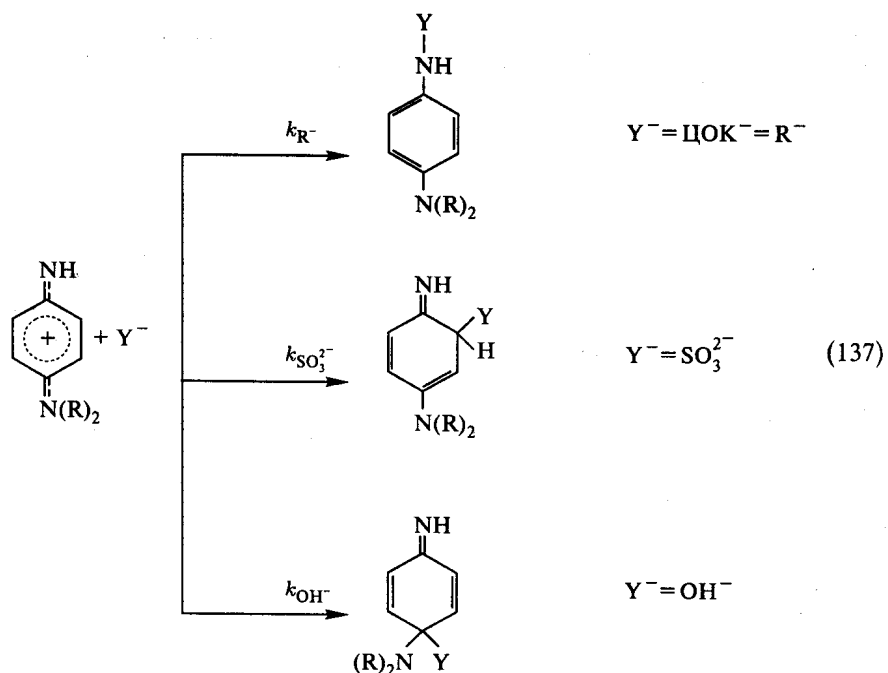
По своей величине константа скорости сульфонирования может достигать значения константы скорости сочетания.

Таким образом, реакции хинондиимина как электрофила с различными нуклеофильными агентами могут протекать по трем реакционным центрам [95, с. 168]:

*основная реакция* — сочетание с ЦОК — протекает по атому азота иминогруппы;

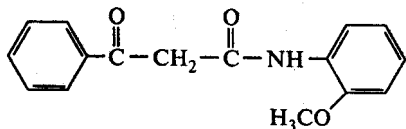
*побочная реакция* — взаимодействие с сульфит-ионом — по орто-положению бензольного кольца;

*другая побочная реакция* — взаимодействие с гидроксил-ионом — по атому углерода, соединенному с диалкилиминиевой группой.

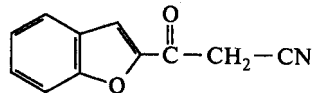


## § 10. Морфология цветообразующих компонент и ее влияние на процессы проявления

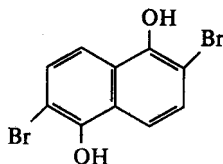
В принципе, цветообразующие компоненты могут вводиться либо в обрабатывающий раствор, либо в эмульсионные слои. Исторически первый цветной процесс Кодахром (Кодак, 1935 г.) был построен на ЦОК, растворенных в цветном проявителе. Легко растворимые в щелочном растворе ЦОК диффундировали из проявителя в эмульсионные слои и образовывали в них нерастворимые, а потому не диффундирующие красители изображения. Таким образом, процесс был основан на *диффундирующих ЦОК*. Пленку обрабатывали последовательно тремя растворами, содержащими проявитель и одну из трех цветообразующих компонент. Применяли очень простые по структуре компоненты:



Желтая (LII)



Пурпурная (LIII)

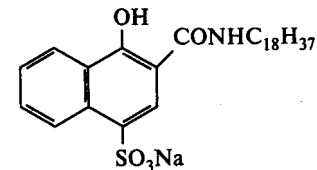


Голубая (LIV)

При этом условия были подобраны таким образом, чтобы цветное проявление происходило каждый раз в одном конкретном слое. Ввиду очевидных недостатков такого способа, связанных с многостадийностью и со сложностью процесса, он не получил развития. Последующее совершенствование цветофотографических процессов пошло в направлении применения *недиффундирующих ЦОК*, вводимых непосредственно в эмульсионные слои. Впервые недиффундирующие компоненты были разработаны на фирме "Agfa" в 30-е гг. (1935–1937 гг.). Молекулы этих ЦОК содержали длинные углеводородные радикалы ( $C_{12} - C_{18}$ ), подавляющие диффузию ЦОК в фотографическом слое, а также солибилизирующие группы типа  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ , повышающие растворимость ЦОК в водно-желатиновой среде и позволяющие вводить их в эмульсию перед поливом эмульсионного слоя [1, с. 349]. Ввиду растворимости таких

компонент в водном растворе (щелочном) они называются *гидрофильными недиффундирующими компонентами*.

В качестве примера приведем строение голубой 2-х эквивалентной гидрофильной компоненты (Г-3):



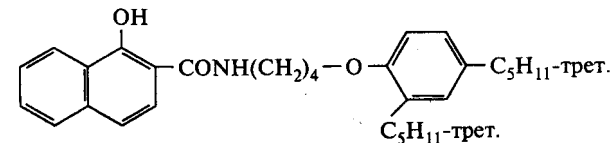
(LV)

Проявление цветных фотоматериалов с такими недиффундирующими компонентами ведут одним проявляющим раствором. Реакция цветного сочетания с образованием красителя протекает одновременно во всех слоях.

В конце 30-х гг. фирмой Кодак были разработаны *гидрофобные недиффундирующие компоненты*, обладающие большой молекулярной массой и нерастворимые в воде из-за отсутствия солибилизирующих групп. В настоящее время гидрофобные компоненты практически вытеснили гидрофильные, так как их применение способствует улучшению качества полива фотословей и цветофотографических показателей фотоматериалов.

Для введения в фотографические слои их растворяют в гидрофобных органических растворителях, затем эмульгируют в водно-желатиновом растворе, вводят в фотографическую эмульсию и поливают в виде слоев. Для придания растворимости ЦОК в высококипящих органических растворителях — так называемых «защитах» или «маслах» (дибутилфталат, трибутил-, трикрезилфосфат или их смеси) — в молекулы ЦОК вводят объемные, обычно трет.-алкильные, группы. Иначе эти компоненты называют *защищаемыми*.

В качестве примера приведем структуру гидрофобной 4-х эквивалентной голубой компоненты (3Г-97):



(LVI)

В результате диспергирования образуется эмульсия с размером капелек органического растворителя, содержащего ЦОК, порядка 0,1–0,2 мкм. Таким образом, в эмульсионном слое образуется гетерогенная система органических микрокапель, а потому реакция цветного сочетания в отличие от гидрофильных ЦОК протекает не в гомогенном растворе, а в двухфазной системе.

Строго говоря, реакция проявления AgHal-материалов всегда гетерогенна, так как включает взаимодействие проявляющего вещества

с микрокристаллами AgHal [95, с. 168]. Следовательно, стадия генерации хинондиимина при цветном проявлении независимо от типа ЦОК всегда гетерогенна. Однако, как правило, ограничения, связанные с диффузией проявителя к микрокристаллу AgHal, отсутствуют. Реакция цветного проявления с водорастворимыми ЦОК протекает в гомогенной (по распределению реагентов) среде [95, с. 169]. В этом случае процесс массопереноса также не является скоростьлимитирующим, так как константы скорости взаимодействия ХДИ с ЦОК лежат, в основном, в пределах  $10^4 - 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ , что на несколько порядков ниже значения диффузионной константы ( $\sim 10^{10}$ ).

Реакция с гидрофобной ЦОК также включает в себя стадию диффузии ХДИ от микрокристалла AgHal к капле, в которой содержится ЦОК. В зависимости от активности последней и от места локализации реакции сочетания наблюдаемая скорость образования красителя может либо зависеть, либо не зависеть от общей площади гетерогенной фазы, которая определяется размером поверхности капли, т. е. ее диаметром.

В литературе описан макрокинетический подход к интерпретации скорости реакции сочетания в двухфазной системе, при котором в качестве реагирующего элемента рассматривается не молекула (ион) ЦОК, а целиком вся капля (дисперсная частица). Активность такой частицы характеризуется понятием «реакционность дисперсии» [1, с. 351], при этом скорость образования красителя выражается как

$$\frac{d[\text{Кр}]}{dt} = nR[\text{ХДИ}]f([\text{ЦОК}]/[\text{ЦОК}]_0), \quad (138)$$

где  $n$  — число дисперсных частиц;  $f([\text{ЦОК}]/[\text{ЦОК}]_0)$  — функция непрореагированной доли ЦОК, зависящая от истинной скорости реакции и степени протекания реакции. Параметр  $R$  зависит от размера частицы, увеличиваясь с ростом полярности растворителя и с ростом pH. Кроме того, на него влияет общий заряд хинондиимина. Для хинондиимина с зарядом +1 величина  $R$  в 100 раз больше, чем для ХДИ с общим нулевым зарядом.

Начальная стадия реакции сочетания всегда протекает при большом избытке ЦОК и, следовательно, является псевдомономолекулярной. В зависимости от активности ЦОК возможны два предельных случая протекания реакции — либо на поверхности капли, либо по всему объему. В случае поверхностной реакции в качестве первого приближения можно применить метод равнодоступной поверхности, рассматриваемый в диффузионной кинетике. Скорость реакции на поверхности выражается как  $w_s = k_s \cdot c'$ , где  $k_s$  — константа скорости псевдомономолекулярной поверхностной реакции,  $c'$  — концентрация ХДИ на поверхности. В квазистационарном состоянии, когда скорость поступления ХДИ к месту реакции равна скорости его превращения в краситель, поверхностная концен-

трация  $c'$  определяется концентрацией ХДИ в водной фазе  $c_0$  [95, с. 170]:

$$c' = \frac{\beta c_0}{k_s + \beta}, \quad (139)$$

где  $\beta$  — коэффициент массопереноса ХДИ к поверхности капли. Для круглых частичек диаметром  $d$  величина  $\beta = 2D/d$ , где  $D$  — коэффициент диффузии.

При переходе от поверхностной скорости  $w_s$  к объемной  $w$  необходимо учитывать среднюю поверхность капель  $S$  и число капель в единице объема  $n$ , равное отношению объемной доли органической фазы  $V$  к объему капли:

$$w = w_s \cdot S \cdot n. \quad (140)$$

Тогда

$$w = \frac{12V \cdot D}{d(d + 2D/k_s)} c_0. \quad (141)$$

При быстрой поверхностной реакции  $c' \cong 0$ , наблюдаемая константа  $k_n = 12VD/d^2$ , т. е. квадратично зависит от обратного диаметра капли. При медленной скорости на поверхности ( $k_s \ll \beta$ )  $c' \cong c^0$  и  $k_n \cong 6k_s V/d$  линейно зависит от обратного диаметра.

Если реакция протекает в объеме капли с константой  $k_v$ , и концентрации хинондиимина в капле определяется коэффициентом распределения  $\eta$ , то  $w = k_v \cdot \eta \cdot c_0$ ,  $k_n = k_v \cdot \eta$ , т. е. наблюдаемая константа не зависит от размера капли.

Была изучена кинетика реакции сочетания в двухфазной системе для малых степеней превращения ЦОК в зависимости от структуры ЦОК [1, с. 352]. Зависимости наблюдаемых констант скоростей первого порядка от удельной поверхности капель эмульсии  $(1/d)$  укладывались в следующие рассмотренные предельные случаи (см. рис. 158).

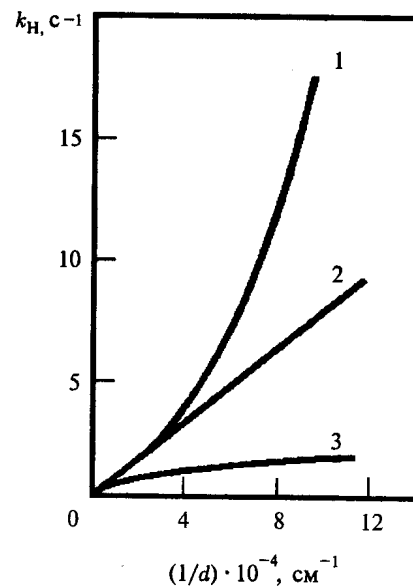
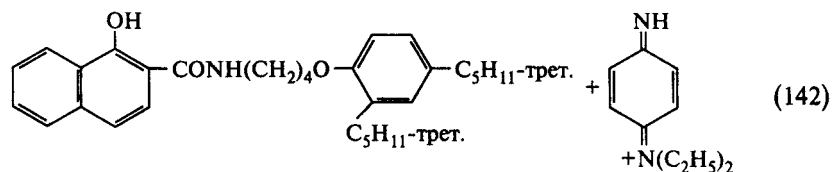


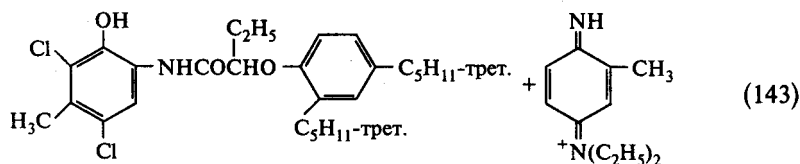
Рис. 158. Зависимость константы скорости сочетания от размера капель эмульсии ЦОК на ранних стадиях реакции [1, с. 352]

Кривая 1 — квадратичная зависимость от  $1/d$ ; очень быстрая поверхностная реакция, соответствующая процессу (142):



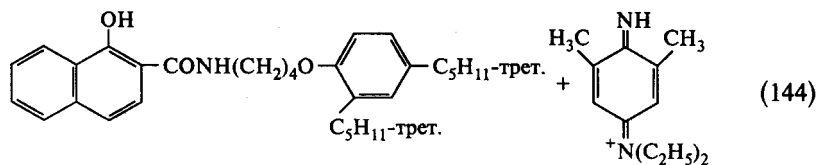
Концентрация хинондиимина на поверхности близка к нулю. Диффузия ХДИ из водного раствора к поверхности капли лимитирует скорость реакции. Таким образом, для активных ЦОК скорость реакции очень сильно зависит от  $d$ . Это реальный случай для применяемых ЦОК.

Кривая 2 — линейная зависимость от  $1/d$  для реакции (143):



Сочетание протекает на поверхности капли и является лимитирующей стадией. Этому способствует электрооакцепторный заместитель в ЦОК и электронодонорный заместитель в ХДИ.

Кривая 3 — слабая зависимость от  $1/d$ ; скорость сочетания для реакции (144) мала.

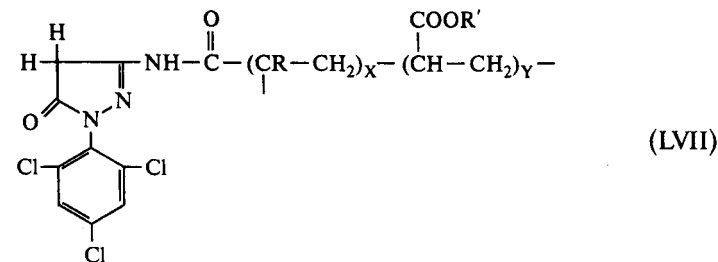


Хинондиимин успевает проникнуть в каплю и распределиться по ее объему. С ростом удельной поверхности наблюдаемая скорость выходит на насыщение. Уменьшение скорости реакции сочетания достигается введением электронодонорных ( $\text{CH}_3$ ) заместителей в молекулу ХДИ.

По мере протекания реакции и расходования ЦОК кинетика будет отклоняться от псевдопервого порядка и тогда необходимо учитывать функцию  $f([\text{ЦОК}]/[\text{ЦОК}]_0)$ . При этом даже для активных ЦОК хинондиимин будет проникать в каплю и кинетика реакции усложняется.

Наконец, в последние годы все более широкое применение находят полимерные (латексные) недиффундирующие ЦОК. В этом случае закрепление ЦОК в слое достигается за счет химического связывания активного сочетающегося ядра ЦОК с полимерной молекулой. Полимерные

компоненты в виде водных латексов получают эмульсионной полимеризацией мономерных ЦОК, содержащих винильные или метакриламидные группы. Пример пурпурной полимерной компоненты фирмы Фудзи приведен ниже:



Полимерные компоненты в виде латексов вводят в фотографические эмульсии. Преимуществом латексных ЦОК является большее содержание активных центров на единицу массы гидрофобного органического вещества, что позволяет вводить в слой меньшее количество вещества и тем самым уменьшать толщину эмульсионного слоя, определяющую его структурно-резцовые характеристики.

В результате реакции сочетания вокруг микрокристалла  $\text{AgHal}$  образуется *облачко красителя*. Размеры облачков и количество красителя в каждом облачке определяют качество изображения. Структура облачка красителя определяется соотношением скоростей реакций с участием хинондиимина: сочетания, конкурирующих реакций без образования красителей, а также диффузии. Ранее рассматривалось, как влияет изменение соотношения скоростей сочетания и побочных реакций с нуклеофильными агентами на относительный выход красителя. Естественно, что эти же причины влияют на структуру облачка красителя.

Распределение плотности красителя по объему облачка рассчитывали, основываясь на модели сферической симметричной диффузии ХДИ, сопровождаемой химическими реакциями. Проявляемый микрокристалл  $\text{AgHal}$  рассматривали в виде сферы радиусом  $r_0 = 1$  мкм, а плотность красителя на площади проекции облачка

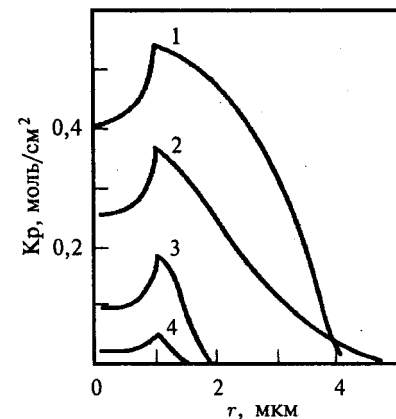


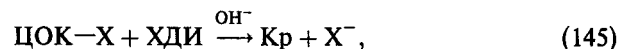
Рис. 159. Рассчитанные плотности красителя в проекции облачка [1, с. 355].  $nR$ : 1 —  $10^5$ , 2 —  $10^3$ , 3 —  $10^5$ , 4 —  $10^3$ ;  $k_3$ : 1 —  $10^3$ , 2 —  $10^3$ , 3 —  $10^5$ , 4 —  $10^3$ ;  $Kp/2Ag^0$ : 1 — 0,4, 2 — 0,26, 3 — 0,026, 4 — 0,0053

ка рассчитывали в зависимости от числа  $n$ , активности капель с компонентой  $R$  и обобщенной константы побочных реакций  $k_n$  [1, с. 355].

Согласно расчетам (рис. 159) при равной скорости побочных реакций с увеличением скорости сочетания возрастает резкость облачка при одновременном увеличении плотности красителя (кривые 1 и 2). Увеличение резкости при постоянной скорости сочетания достигается увеличением скорости побочных реакций (кривые 1 и 3), но при этом сильно падает плотность красителя. Характерно, что увеличение скорости побочных реакций сильнее сказывается на выход красителя ( $Kp/2Ag^0$ ), чем уменьшение скорости сочетания (кривые 3 и 2). Микроскопические исследования индивидуальных облачков красителей, образующихся из различных ЦОК, привели к количественному согласию экспериментальных и расчетных величин.

## § 11. Регулирование процесса цветного проявления. Цветные компоненты с фотографически активными группами

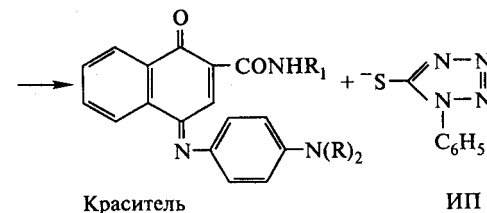
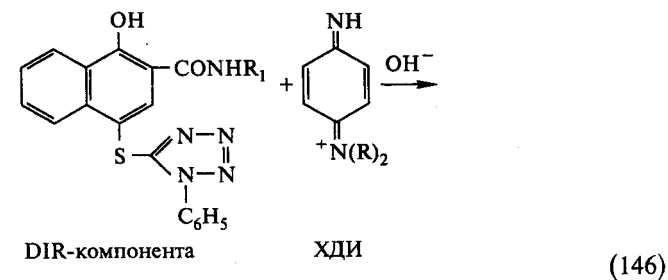
Уже отмечалось, что взаимодействие 2-х эквивалентных цветообразующих компонент с хинондиимином включает в себя стадию отщепления от лейкокрасителя аниона  $X^-$  (см. схему (130)). Условно это можно выразить упрощенной схемой (145):



где ЦОК— $X$  — 2-х эквивалентная компонента с отщепляемой группой  $X$ ; Кр — краситель изображения. Отмеченное свойство 2-х эквивалентных компонент нашло очень важное применение в современных цветных фотоматериалах. В том случае, если отщепляемая группа  $X^-$  обладает фотографической активностью, например, адсорбируется на  $AgHal$ , она может влиять на процесс проявления. Таким образом, речь идет о регулировании цветофотографического процесса с помощью фотографически активных групп (ФАГ =  $X$ ). Вещества, отщепляющие группы, влияющие на проявление, применяются также в черно-белых фотоматериалах. В общем случае, в зависимости от строения ФАГ она может оказывать различное влияние на проявление: либо тормозить проявление, либо, наоборот, ускорять его. Это определяет деление ЦОК—ФАГ на две основные группы — DIR- и DAR-компоненты.

## § 12. DIR-компоненты

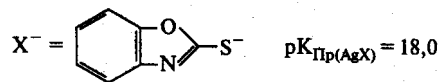
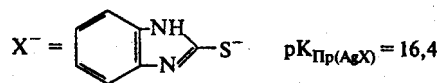
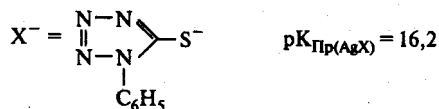
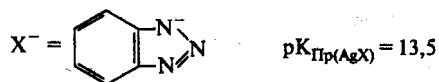
При изготовлении современных негативных цветных фотоматериалов широкое распространение получили так называемые DIR-компоненты (DIR — аббревиатура от Development Inhibitor Releasing — освобождение ингибитора проявления), отщепляющие в качестве ФАГ соединение, ингибирующее реакцию восстановления  $AgHal$ , т. е. замедляющее проявление. Впервые они были описаны в 1969 г., а нашли применение уже в 1972 г. в цветной негативной пленке фирмы Кодак. Схема действия DIR-компоненты показана на рис. 160. При сочетании DIR-компоненты с хинондиимином (стадия II) образуется краситель и выделяется ингибитор проявления (ИП), который диффундирует к соседнему, еще непроявленному микрокристаллу  $AgHal$  (стадия III) и тормозит его проявление (стадия IV). В качестве ингибиторов проявления применяют различные соединения и, в первую очередь, известные антиуваляющие вещества — фенилмеркаптотетразол (ФМТ) и бензотриазол (БТ). В качестве примера приведем реакцию с голубой DIR-компонентой, отщепляющей анион ФМТ:



В литературе рассматривается несколько механизмов торможения проявления под действием ИП [95, с. 190]. Прежде всего возможна адсорбция ингибитора проявления на растущей серебряной нити, ее блокирование и тем самым торможение проявления. Важную роль может играть адсорбция ИП на поверхности проявляемого микрокристалла  $AgHal$  с образованием соединения, которое восстанавливается труднее, чем  $AgHal$ . Блокирование самого центра проявления адсорбированной на нем моле-

кулой ИП также может быть одной из причин торможения проявления. Вероятно, тонкий механизм действия ингибитора зависит от его строения.

Как правило, в качестве замещаемой группы DIR-компонент выступают анионы, образующие с ионом серебра соединения с меньшим произведением растворимости, чем у соответствующих галогенидов серебра. Это обычно азотсодержащие гетероциклы или серосодержащие соединения. В качестве примера ниже приведены произведения растворимости солей серебра с используемыми DIR-остатками [1, с. 15]. Как видно, эти величины на несколько порядков меньше произведения растворимости  $\text{AgHal}$ .



Тормозящее действие DIR-остатка приводит к неполному восстановлению микрокристаллов  $\text{AgHal}$ , уменьшению диаметра зерен металлического серебра, что и обуславливает уменьшение размера цветного облачка красителя вокруг серебряных зерен, как это условно показано на рис. 161. Это способствует уменьшению зернистости (гранулярности) изображения. Замедляющее действие ингибитора проявления сказывается на участках с большой экспозицией, когда в результате реакции с большим количеством ХДИ в слое образуется увеличенная концентрация ИП. Это выражается в снижении коэффициента контрастности и в увеличении фотографической широты слоя (рис. 162). Так как концентрация ингибитора в процессе проявления в участках, получивших большие уровни экспозиций, будет довольно высока, то проявление замедляется не только в сильно экспонированных участках слоя, но и в смежных с ними слабо экспонированных за счет боковой диффузии в слое ингибитора проявления. Это приводит к увеличению резкости края изображения на цветных фотоматериалах, т. е. к улучшению резкости.

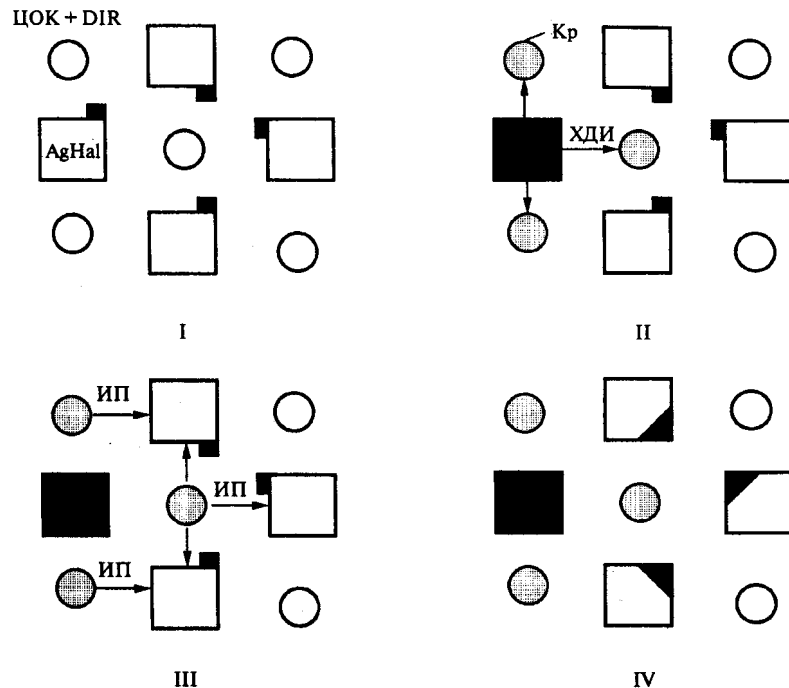


Рис. 160. Схема действия DIR-компоненты

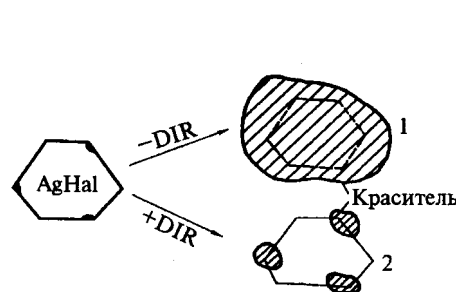


Рис. 161. Зернистость цветного изображения без (-DIR) компоненты (1) и в присутствии (+DIR) компоненты (2) [111]

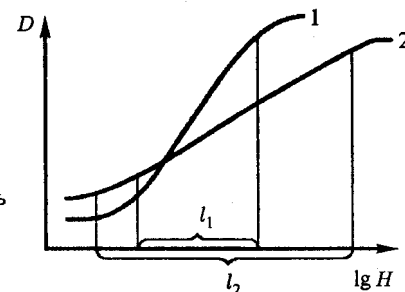
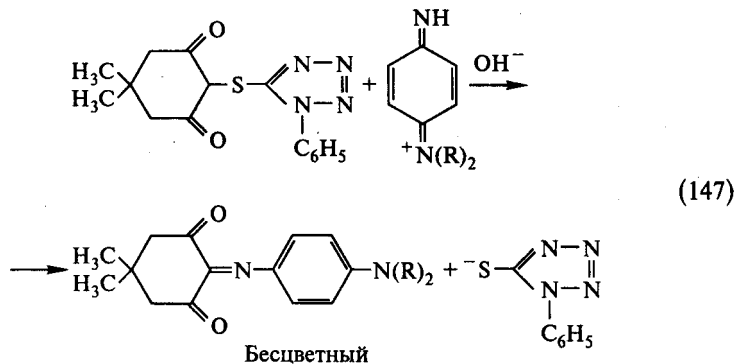


Рис. 162. Характеристические кривые фотослоев, содержащих ЦОК индивидуально (1) и в присутствии DIR-компоненты (2)

Идея использования DIR-остатков была развита в варианте применения вместо DIR-компонент DIR-соединений, которые при взаимодействии с хинондииминоом выделяют ИП и образуют бесцветные продукты сочетания вместо красителя, например:



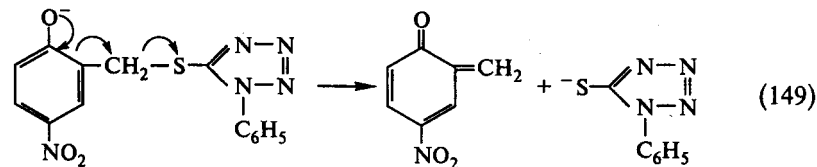
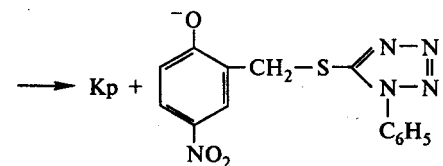
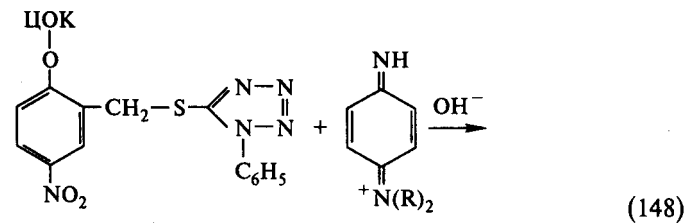
При этом вместо трех разных по «цвету» DIR-компонент во все слои можно вводить одно DIR-соединение и достичь того же результата. В то же время синтез DIR-соединений намного проще, чем синтез DIR-компонент.

Фотографическое действие DIR-остатков в значительной мере определяется их диффузией. В том случае, если ингибиторы проявления обладают повышенной диффундируемостью, то их влияние будет проявляться не только в том слое, где содержится DIR-компонент (или DIR-соединение), но и в соседних слоях. Речь идет о межслойных эффектах, которые очень важны для улучшения цветоделительных свойств фотоматериалов. На этом мы остановимся позже, когда будем рассматривать эффекты маскирования.

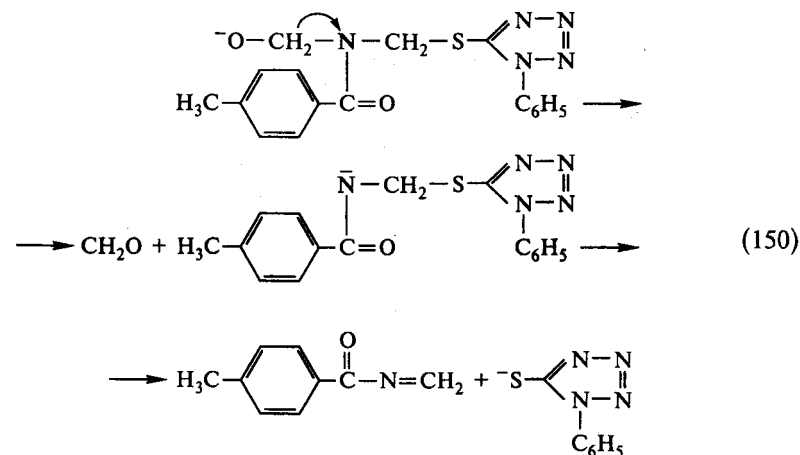
Значительно большие возможности в регулировании DIR-эффектов предоставляют так называемые DIR-компоненты с регулирующими (“timing”) группами [122]. Применение обычных DIR-компонент существенно ограничивает управление временем и скоростью отщелачивания ИП, а также скоростью диффузии ингибитора проявления. Вернее, изменения этих параметров в случае традиционных DIR-компонент можно добиться лишь модификацией структуры основной компоненты или ИП, что, в свою очередь, может привести к существенным изменениям ряда других важных характеристик, включая цвет красителя изображения и реакционную способность ИП. Указанные недостатки были преодолены при использовании timing-групп. Эти группы одним концом присоединены по активному положению компоненты, а другим связаны с остатком ингибитора проявления, так что формально служат соединительной группой между ЦОК и ИП. В ходе цветного проявления у компонент этого типа вначале происходит разрыв связи между компонентой и регулирующей группой. На следующем этапе регулирующая группа с остатком ИП подвергается реакции внутримолекулярного превращения с образованием стабильного продукта и ингибитора проявления. Изменяя строение регулирующей группы, можно изменять кинетику процесса как на первой, так и на второй стадии

ях и, следовательно, регулировать время и скорость выделения ИП. При этом структуры основной компоненты и ИП остаются неизменными.

В качестве примера приведем превращение DIR-остатка с timing-группой, связанной с фенолмеркаптотетразолом:



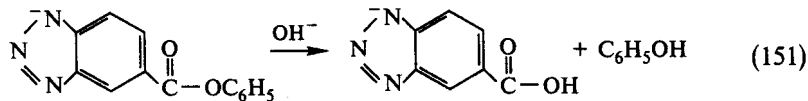
В результате выделения из DIR-остатка хинонметида освобождается ингибитор проявления — анион фенолмеркаптотетразола. Еще более многоступенчатая реакция превращения DIR-остатка с timing-группой показана на схеме (150)



По этой схеме, отщепляющийся от ЦОК фрагмент молекулы в щелочном растворе проявителя последовательно участвует в двух реакциях, сначала с образованием формальдегида, а затем N-метенамида *p*-толуиловой кислоты.

DIR-компоненты с timing-группами, отщепляющие ИП с задержкой во времени и на некотором расстоянии от места образования красителя изображения, оказывают более выраженный внутри- и межслойный эффекты проявления, что позволяет получать цветные негативные пленки с повышенной резкостью и улучшенной цветопередачей.

В последнее время ведущие фотографические фирмы применяют при изготовлении цветных негативных фотоматериалов так называемые супер-DIR-компоненты (Super DIR-coupler) [122]. Эти соединения имеют еще одно важное достоинство — отщепляемый от них DIR-остаток гидролизуется в щелочной среде (тоже с временной задержкой), после чего он теряет свойства ингибитора проявления. Это очень важно при многократном использовании проявляющих растворов, например при машинной обработке фотоматериалов, без ослабления их активности. В отличие от обычных ИП, накопление которых в проявителе в процессе его эксплуатации влияет на кинетику проявления, продукты гидролиза DIR-остатков из супер-DIR-компонент фотографически неактивны. Наибольшее применение в качестве такого DIR-остатка нашел феноксикарбонилбензотриазол, гидролизующийся по схеме (151):



Если феноксикарбонилбензотриазол является эффективным ингибитором проявления, то его карбоксипроизводное не обладает этим свойством.

### § 13. DAR-компоненты

Для существенного повышения светочувствительности цветных негативных фотоматериалов ряд фирм в последнее время применяет так называемые DAR-компоненты (DAR — аббревиатура от Development Accelerator Releasing — освобождение ускорителя проявления) [112]. Эти компоненты разработаны в начале 80-х гг. Схема действия аналогична схеме действия DIR-компонент с той разницей, что при сочетании с хинондиимином выделяется не ингибитор, а активатор проявления (АП) или вуалент (В), которые диффундируют к недоэкспонированному или к неэкспонированному микрокристаллу AgHal. В случае неэкспонированного микрокристалла AgHal отщепляющаяся от ЦОК группа вуалирует его. Поэтому иногда такие DAR-компоненты обозначаются еще как FR-компоненты (Fog Releasing, фирма Фудзи). Когда микрокристалл недоэкспонирован, т. е. когда на нем имеется непроявляемый субцентр скрытого

изображения, DAR-остаток выступает в роли активатора проявления, т. е. способствует достраиванию этого центра до центра проявления (латенсификация СИ). Таким образом, DAR-остатки за счет увеличения числа центров проявления или центров вуали способствуют увеличению количества образующегося в единицу времени хинондиимина и, как следствие, росту светочувствительности. Это иллюстрируется рис. 163. Благодаря применению DAR-компонент светочувствительность цветных негативных пленок возросла до приблизительно 3000 ед. ISO (пленка GX-3200 фирмы Коники). Наряду с увеличением светочувствительности наблюдается повышение коэффициента контрастности и уменьшение зернистости изображения.

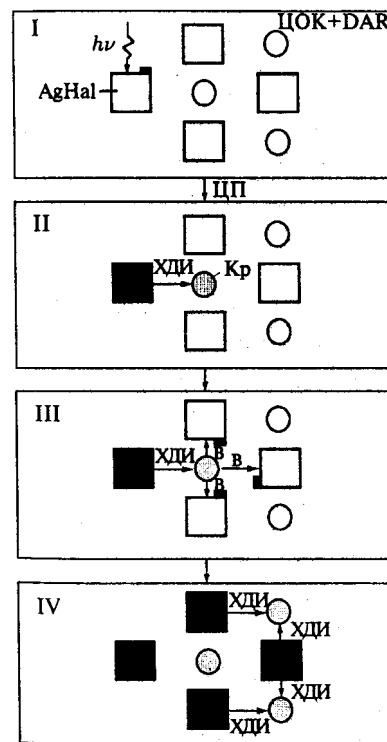
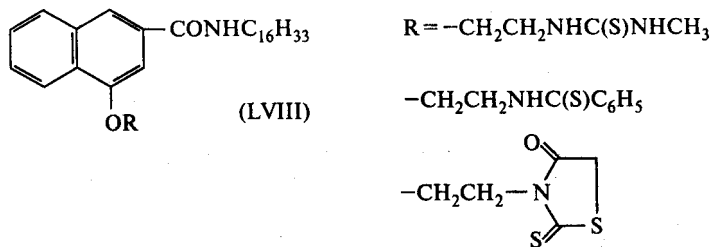


Рис. 163. Схема действия DAR-компонента. После воздействия света на микрокристалл AgHal (стадия I) в процессе проявления (стадия II) при реакции хинондиимина (ХДИ) с DAR-компонентой образуется краситель (Кр) и отщепляется DAR-остаток — вуалент (В). Вуалент создает центры проявления на близлежащих незасвеченных микрокристаллах AgHal (стадия III). В результате образуется дополнительное количество ХДИ и, как следствие, возрастает общее количество красителя изображения (стадия IV)

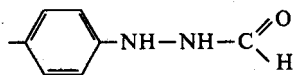
В качестве DAR-остатков могут служить вуалирующие агенты, способные передавать электрон незасвеченным микрокристаллам AgHal, либо серосодержащие соединения с лабильной серой, которые могут участвовать в образовании сернистосеребряных центров вуали. Среди серосодержащих соединений запатентованы, например, остатки тиомочевины, тиоамидов, тиокарбаматов, роданинов, тиогидантоинов и др.



Некоторые возможные структуры приведены ниже [112]:

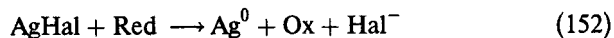


Практическое применение нашли производные гидразина и, прежде всего, фенолформилгидразина

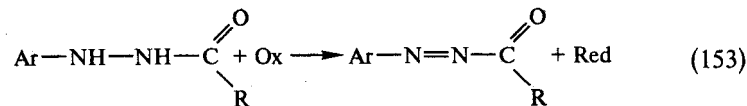


Фотографическое действие таких DAR-остатков основано на так называемом гидразиновом эффекте, открытом Штауффером с сотрудниками в 1944 г. [113]. Считается, что гидразиновый эффект является разновидностью инфекционного проявления. Было показано, что при добавлении в проявитель гидразина и его производных наблюдается увеличение светочувствительности и контраста. В литературе [114] обсуждается следующая схема действия ациларилгидразинов, вызывающих эффект инфекционного проявления:

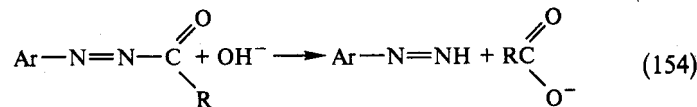
*стадия 1* — проявление засвеченных микрокристаллов AgHal с образованием окисленной формы (Ox) проявляющего вещества (Red)



*стадия 2* — окисление ациларилгидразина до ациларилдиазена



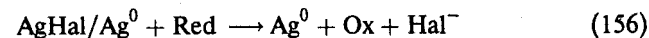
*стадия 3* — гидролиз ациларилдиазена до арилдиазена



*стадия 4* — вуалирование незасвеченных или слабозасвеченных микрокристаллов AgHal арилдиазеном



*стадия 5* — проявление завуалированных микрокристаллов AgHal

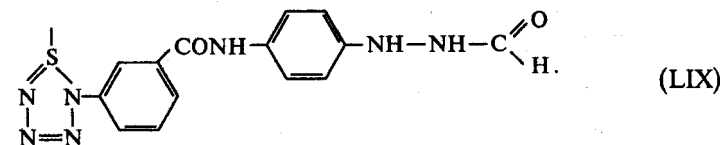


Согласно приведенной схеме, в результате окисления ациларилгидразина и последующего гидролиза ациларилдиазена образуется арилдиазен, который играет роль вуалента для незасвеченных или слабозасвеченных микрокристаллов AgHal. Считается, что скоростью определяющей стадией суммарного процесса является *стадия 3* щелочного гидролиза ациларилдиазена. Величина гидразинового эффекта зависит от строения ацильной группы и уменьшается в ряду:

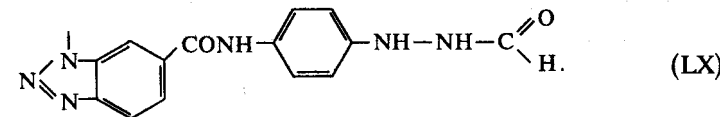


Таким образом, максимальный эффект оказывают производные фенолформилгидразина.

Как правило, применение DAR-компонент приводит к уменьшению резкости изображения из-за его «расплывания» (см. схему рис. 163), однако совместное применение DAR- и DIR-компонент, особенно с timing-группой, позволяет достигать повышения светочувствительности при хорошей резкости изображения [112]. Особого внимания заслуживают DAR-компоненты, содержащие в качестве отщепляемого остатка комбинацию ингибитора и ускорителя проявления. Например, фирмой Фудзи запатентованы DAR-компоненты с остатком



Приведем еще один пример эффективного DAR-остатка



Соединение в одной молекуле хорошо адсорбирующегося на AgHal остатка фенолмеркаптотетразола с вуалирующим производным фенолформилгидразина позволяет достигать DAR-эффекта при существенно меньших концентрациях DAR-компоненты практически без ухудшения резкости изображения. Речь идет как бы о супер-DAR-компонентах, позволяющих реализовать DAR-эффект наиболее оптимальным способом. Возможно это определяется преимущественной адсорбцией DAR-остатков на Ag<sub>2</sub>S-центрах благодаря специфическому средству DIR-фрагментов к этим центрам. В результате этого селективность действия DAR-остатков возрастает.

## § 14. Красители цветного изображения

В результате цветного проявления в трех зональных слоях цветного фотоматериала образуются три красителя субтрактивного синтеза изображения — желтый, пурпурный и голубой. Органические красители цветного изображения должны удовлетворять нескольким основным требованиям:

1 — поглощать свет в строго заданном диапазоне длин волн (требование спектральной чистоты),

2 — оставаться закрепленными в соответствующих участках фотографического слоя (требование недиффундируемости) и

3 — быть термо- и фотостабильными при хранении и использовании фотоматериала (требование стабильности).

В какой мере реальные красители цветного изображения отвечают этим требованиям?

Согласно теоретическому анализу, максимумы поглощения идеальных красителей для трехцветного материала должны быть для желтого 430 нм, пурпурного 530–540 нм и для голубого 640–650 нм. Практически применяемые азометиновые и индоанилиновые красители из ЦОК соответствуют требованиям к  $\lambda_{\max}$ . Изменение максимумов поглощения красителей как правило, достигается введением заместителей в ЦОК и в цветные проявляющие вещества. Однако эти красители, кроме того, имеют дополнительные полосы поглощения в других частях спектра либо слишком широкие основные полосы. Для примера на рис. 164 приведены

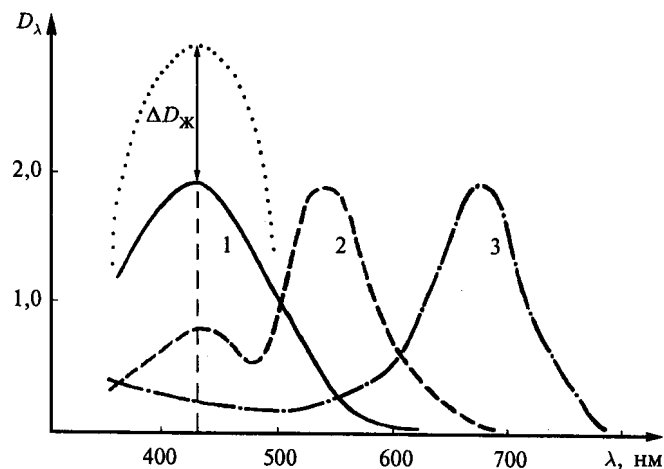


Рис. 164. Спектральные характеристики красителей цветной негативной пленки: 1 — желтого, 2 — пурпурного, 3 — голубого. Пунктиром показана суммарная оптическая плотность желтого изображения

спектральные характеристики реальных красителей. В случае пурпурного красителя (кривая 2) особенно наглядно видно дополнительное поглощение в синей области спектра ( $\sim 430$  нм) и, кроме того, существенное перекрытие спектров отдельных красителей из-за широких полос поглощения. Из-за наложения поглощения пурпурного (и голубого) красителя в синей зоне на поглощение желтого красителя наблюдается искажение цветовоспроизведения (пунктирная кривая, рис. 164). На рис. 165 заштрихованы те участки полос поглощения в спектрах реальных красителей, от которых желательно было бы избавиться [115].

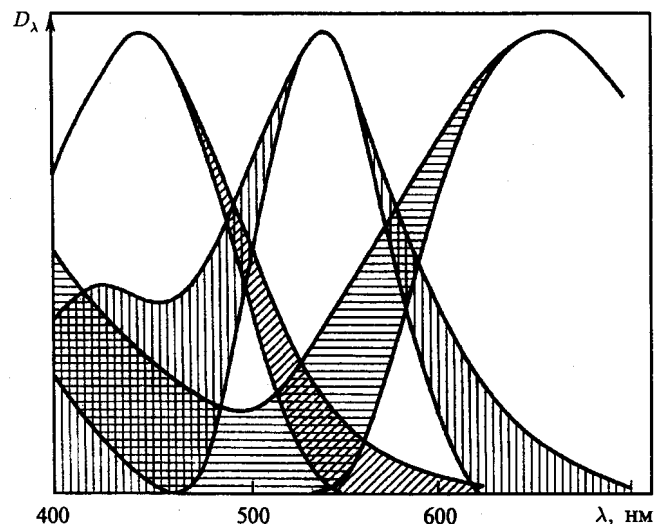
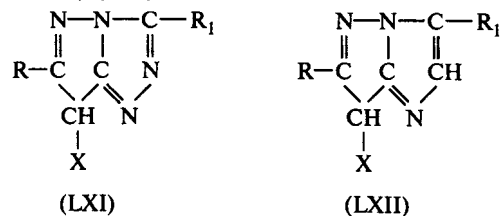


Рис. 165. Различия в спектрах поглощения реальных и идеальных красителей [115]

В значительной степени (однако не полностью) проблема приближения спектра красителя к идеальному решается путем введения в молекулу ЦОК специальных заместителей, либо изменением структуры ЦОК [1, с. 357; 112]. Например, для желтого красителя, не имеющего побочных полос поглощения, однако с недостаточно резким спадом поглощения в зеленой области спектра, одним из методов сужения полосы является введение метоксигруппы в анилидный остаток (рис. 166).

Однако основная проблема спектральной чистоты стоит для пурпурного и голубого красителей, имеющих дополнительные полосы в коротковолновой области спектра. Например, для пурпурных красителей поглощение в синей области спектра может достигать 30% от основной полосы. Интенсивность дополнительной [b] полосы можно значительно уменьшить, изменяя структуру красителя, как показано на рис. 167.

При переходе от традиционных пурпурных компонент пиразолонового ряда к производным 1Н-пиразоло [1,5-в]-1,2,4-триазола (LXI) и 1Н-имидазо [1,2-в]-пиразола (LXII) исчезает побочное поглощение в синей зоне спектра (рис. 168) [112]. На их основе получены



как четырехэквивалентные компоненты ( $X = \text{H}$ ), так и двухэквивалентные ( $X$  — отщепляемая группа).

Однако полностью избавиться от побочных полос поглощения и от перекрывания полос поглощения красителей не удастся. Это приводит к искажению цветовоспроизведения. Правильная цветопередача на фотоотпечатке при негативно-положительном процессе получается только в том случае, если каждый краситель в негативе (желтый, пурпурный, голубой) поглощает лучи только одной трети спектра (принцип субтрактивного синтеза) и пропускает беспрепятственно лучи двух других частей спектра [111]. Так, например, при цветной печати пурпурный краситель в негативе должен поглощать только зеленые лучи копировального света. Однако поглощение реального пурпурного красителя отличается от поглощения идеального пурпурного красителя, так как кроме зеленых лучей он поглощает еще и синие, и красные лучи (рис. 165 и рис. 169) [111].

Таким образом, пурпурное изображение среднего слоя негатива передает фотобумаге не только реальную «зеленую» информацию, содер-

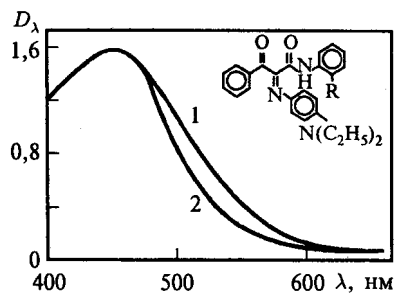


Рис. 166. Спектры поглощения желтых красителей [115].  
R: 1 — H; 2 — OCH<sub>3</sub>

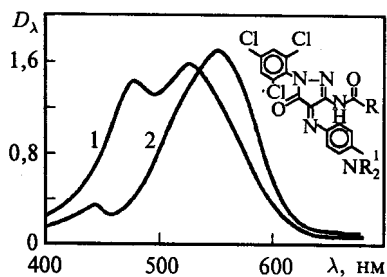


Рис. 167. Спектры поглощения пурпурных красителей [115].  
R: 1 — CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>;  
2 — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCOCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>

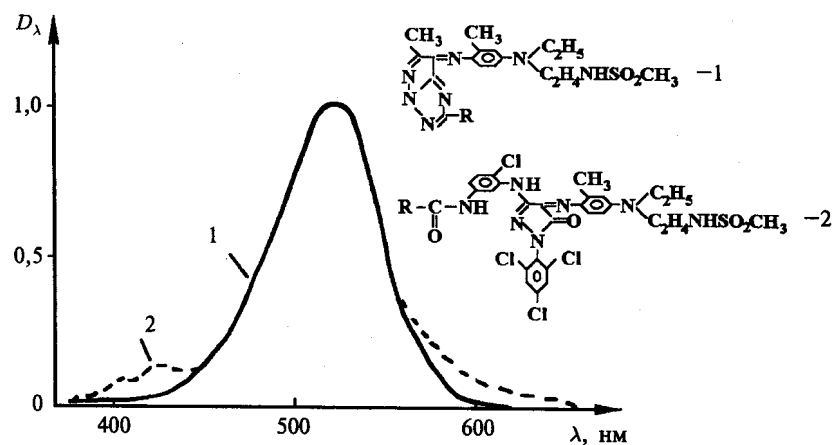


Рис. 168. Спектр пурпурного красителя из пиразолотриазольной (1) и пиразолоимидной (2) компонент

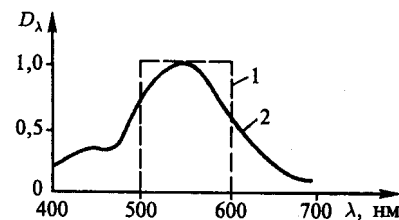


Рис. 169. Поглощение идеального (1) и реального (2) пурпурного красителя

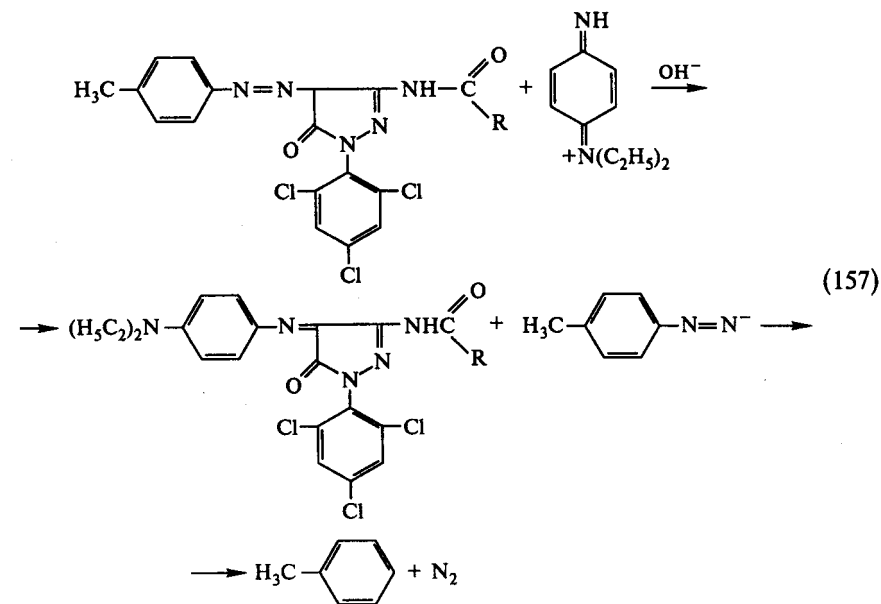
жавшуюся в регистрируемом объекте, но и дополнительную «синюю» и «красную» информацию, которая отсутствовала при съемке.

В случае идеального пурпурного красителя, пропускающего синий и красный свет, на фотобумаге после цветного проявления в синечувствительном и красочувствительном зональных слоях должны образовываться желтый и голубой красители, которые дают насыщенный зеленый цвет. В случае же реального пурпурного красителя наблюдаются потерю насыщенности зеленого цвета и искажение цветопередачи за счет того, что вредное поглощение пурпурного красителя в синей части спектра уменьшает интенсивность синих лучей, экспонирующих фотобумагу, что приводит к меньшему выходу желтого красителя в синечувствительном слое фотобумаги.

Это относится и к голубому красителю негатива, который кроме красных лучей в процессе печати на фотобумагу поглощает синюю и зеленую составляющие копировального света (рис. 165), что также вызывает искажение цветопередачи.

Для исправления искажений цветопередачи, вызванных наличием дополнительного поглощения (400–500 нм) у пурпурных и голубых красителей, применяют метод внутреннего *маскирования* [1, с. 551], который основан на применении не бесцветных ЦОК, а окрашенных цветообразующих компонент, так называемых *маскирующих компонент*.

Этот метод заключается в создании в зеленочувствительном слое равномерного желтого фона за счет окрашенной в желтый цвет маскирующей пурпурной компоненты. В процессе цветного проявления эта маскирующая компонента, также как и основная бесцветная пурпурная ЦОК, соединяясь с хинондииминном, дает пурпурный краситель изображения. Однако маскирующая компонента в результате реакции сочетания теряет желтую окраску. Желтый цвет маскирующей компоненты создается азогруппой, присоединенной к пурпурной компоненте в месте сочетания с ХДИ (157).



Таким образом, пурпурные маскирующие компоненты являются двухэквивалентными, отщепляющими окрашенную азо-составляющую при сочетании с хинондииминном.

Количество и реакционная способность маскирующей компоненты подбираются таким образом, чтобы прирост желтой плотности за счет пурпурного красителя компенсировался ее убылью в результате расходования маскирующей компоненты. Это иллюстрируется рис. 170 в виде характеристических кривых (зависимость плотности от экспозиции). Характеристическая кривая 2 обусловлена поглощением пурпурного краси-

теля в синей части спектра, а кривая 3 относится к позитивному желтому изображению, создаваемому маскирующей компонентой (желтая маска). Кривая 4, суммирующая плотности от дополнительного поглощения пурпурного красителя и маски, свидетельствует о постоянстве оптической плотности в синей области спектра в зеленочувствительном слое. Таким образом, в каждом участке негатива независимо от плотности пурпурного красителя негатива имеет место одинаковое суммарное поглощение синих лучей, обусловленное совместным поглощением пурпурного красителя и желтой маски. Дополнительное поглощение синего света в зеленочувствительном слое за счет желтой маски компенсируется при печати на фотобумагу специальным голубым корректирующим светофильтром [111].

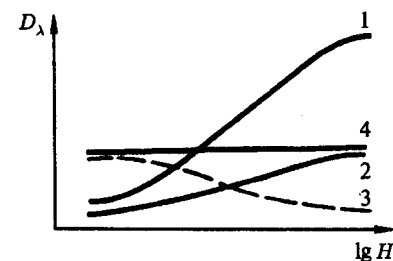


Рис. 170. Уменьшение вредного поглощения пурпурного красителя с помощью маскирующей компоненты [111]: 1 — характеристическая кривая, обусловленная поглощением пурпурного красителя в зеленой части спектра; 2 — характеристическая кривая, обусловленная вредным поглощением пурпурного красителя в синей части спектра; 3 — характеристическая кривая желтой маски; 4 — суммарное поглощение в синей части спектра пурпурного красителя и желтой маски

Для уменьшения вредного поглощения голубого красителя в красночувствительном слое негативного фотоматериала применяют голубую маскирующую компоненту, окрашенную в оранжево-красный цвет. Принцип построения голубой маскирующей компоненты такой же, как и пурпурной — присоединение азогруппы в месте сочетания голубой ЦОК. Таким образом, применение маскирующих компонент при изготовлении негативных фотоматериалов позволяет автоматически компенсировать вредные побочные поглощения пурпурного и голубого красителей и тем самым существенно уменьшить искажения цветопередачи и улучшить насыщенность цвета на получаемом фотоотпечатке.

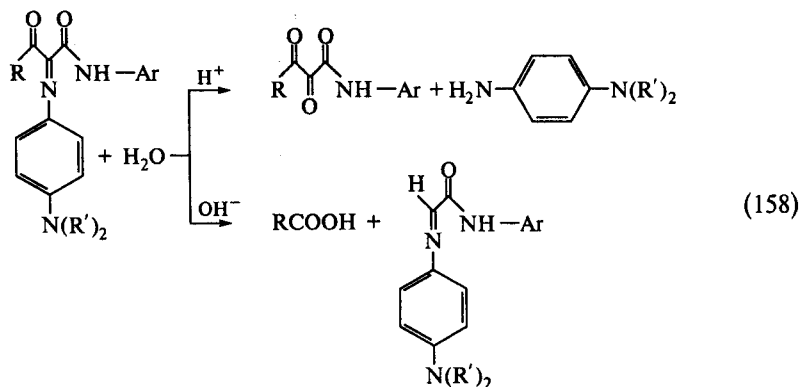
Улучшение цветопередачи достигается также с помощью DIR-компонент, отщепляющих DIR-остатки с увеличенной диффузионной подвижностью, в том числе с помощью супер-DIR-компонент. Благодаря диффузии DIR-остатков в соседние слои достигается компенсация дополнительного поглощения пурпурного и голубого красителей изображения. Например, если DIR-компонента введена в зеленочувствительный слой,

то благодаря диффузии DIR-остатка в соседний синечувствительный слой с желтой компонентой наблюдается торможение процесса образования желтого красителя и, как следствие, компенсация прироста поглощения в синей области спектра, возникающего за счет дополнительной полосы пурпурного красителя.

Аналогично диффузия DIR-остатка от голубой DIR-компоненты, находящейся в красочувствительном слое негативной пленки, в зелено- и синечувствительные слои тормозит образование соответственно пурпурного и желтого красителей и таким образом компенсирует прирост поглощения в зеленой и синей зонах спектра в красочувствительном слое с неидеальным голубым красителем.

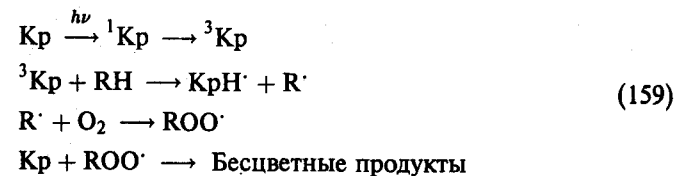
Азотетинные и индоанилиновые красители, образующиеся при цветном проявлении, представляют собой сложные органические соединения, способные вступать в большое число разнообразных реакций. При этом может изменяться как спектр красителя, так и его количество в фотослое. Это определяет стабильность цветного изображения и его качество во времени. Следует различать светостабильность красителей изображения и темновую стабильность при хранении. Как правило, наименее стойкие голубой и желтый красители.

Наиболее уязвима сама хромофорная система красителей, что объясняется прежде всего ее неопределенностью, т. е. склонностью к реакциям присоединения. Чем выше выравненность электронной плотности хромофорной системы красителя, тем выше ее устойчивость. Поэтому азотетинные и ариламиновые красители более склонны к гидролизу, чем, например, азокрасители. Красители могут подвергаться гидролизу как в кислой, так и в щелочной среде. Например, для желтого красителя [95, с. 202]:



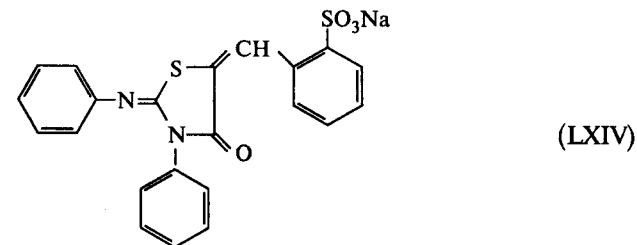
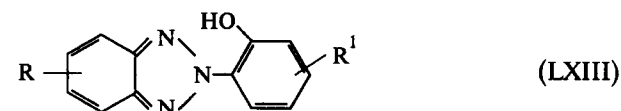
В случае гидрофобных ЦОК реакции гидролиза красителей в защищающих растворителях резко замедляются и основной причиной выцветания цветного изображения являются фотохимические реакции красителя и его реакции с другими компонентами фотографической эмульсии или обрабатывающих растворов.

Химическая активность красителей резко возрастает при действии на них света, т. е. когда они переходят в фотовозбужденное состояние. При этом, чем выше энергия поглощенных лучей и чем больше экспозиция, тем сильнее обесцвечивание красителей. В работе [116] предложена следующая схема реакции обесцвечивания с участием кислорода:

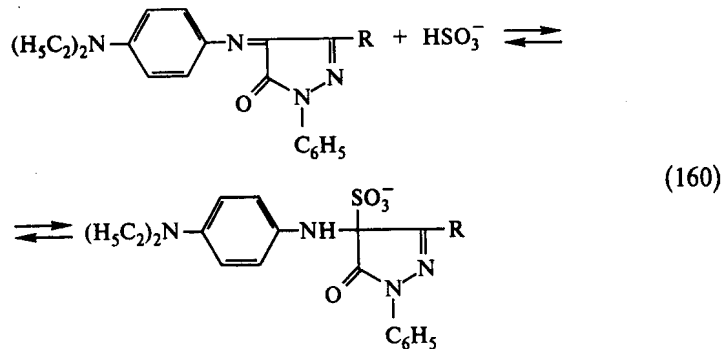


Краситель из фотовозбужденного синглетного состояния ( ${}^1\text{Kp}$ ) переходит в триплетное состояние ( ${}^3\text{Kp}$ ), которое инициирует ряд радикальных процессов, приводящих к обесцвечиванию красителя.

Особенно быстро происходит выцветание красителей под действием УФ-света. Для предотвращения этого в защитный (верхний) слой фотоматериала вводят специальные вещества, поглощающие коротковолновое излучение и поэтому называемые УФ-абсорберами [112]. Строение некоторых УФ-абсорберов приведено ниже.



Красители цветного изображения могут подвергаться восстановительному обесцвечиванию в темновых условиях под действием продуктов химико-фотографической обработки, например, остаточных количеств  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или бисульфит-ионов:



Для повышения стабильности красителя в условиях обработки, хранения и использования фотоматериала применяют различные стабилизирующие добавки: металлокомплексные соединения, замещенные гидроксиды и дигидроксибензолы, замещенные хроманы или кумарины, инданы и др. [112].

## Заключение

### Некоторые итоги и перспективы развития фотографических процессов

Фотография является замечательным достижением человеческой мысли и рук. Она, по существу, является уникальным вкладом фотохимии в развитие материальной и духовной культуры. Поэтому интересно и методологически полезно попытаться осмыслить место фотографии в системе общих фотохимических представлений и среди известных фотохимических процессов.

Сразу следует отметить, что даже наиболее высокочувствительные черно-белые фотографические материалы все еще значительно уступают по чувствительности человеческому глазу. Достигнутый предел для фотоматериалов составляет 10–20 тысяч единиц ГОСТ (или в международной шкале единиц ISO), в то время как чувствительность глаза оценивается приблизительно в несколько миллионов единиц ГОСТ (1 ед. ГОСТ соответствует 1 лк · с) [117]. Глаз, адаптированный к темноте, при времени экспонирования 1/60 с будет обладать чувствительностью, эквивалентной 15 млн единиц ISO [108, с. 172]. Необходимо заметить, что чувствительность цветного зрения существенно меньше, чем черно-белого, так как колбочки, осуществляющие цветовосприятие, в  $10^3$  раз менее чувствительны, чем палочки, ответственные за сумеречное видение.

Действительно, мы довольно хорошо видим при свете Луны, однако фотографировать при таком освещении затруднительно — для этого нужна чувствительность порядка 100 тысяч ед. ГОСТ. Правда, говоря о чувствительности, не следует упускать из виду, что разрешающая способность у фотоматериала больше, чем у глаза.

До недавнего времени цветная фотография, имеющая существенное преимущество перед черно-белой по информативности, еще в большей степени уступала по чувствительности человеческому глазу. Однако в начале 80-х гг. в цветной фотографии произошел качественный скачок — появились негативные и обрабатываемые пленки нового поколения, которые по светочувствительности не только приблизились к соответствующим черно-белым фотоматериалам, но и значительно превзошли их. Так, в инструкции к негативной цветной пленке SRG 3200 фирмы «Коника» (Япония) указано, что съемку в условиях ночного освещения городской улицы на этой пленке с чувствительностью 3200 ед. ISO (приблизительно 3000 ед. ГОСТ) можно производить с выдержкой 1/60 с при диафрагме 4,0.

Во введении уже отмечалось, что прогресс в светочувствительности фотоматериалов за время развития фотографии огромен — за 150 лет

развития фотографии она выросла приблизительно в 1 миллион раз. Понимая условность аналогий, попробуем представить себе какую скорость мог бы развивать сегодня аппарат с двигателем внутреннего сгорания, открытым, так же как и фотография, Нисефором Ньепсом, если прогресс в двигателестроении был бы таким же, как в фотографии. Лодка с первым двигателем внутреннего сгорания — «пирэолофором» братьев Ньепсов, работавшим на угольной пыли, двигалась в 1806 г. вверх по Соне со скоростью вдвое выше скорости течения. Если принять эту скорость равной 10 км/час, то сегодня скорость лодки должна была бы составить  $10^7$  км/час, т. е. значительно выше космических скоростей и лишь в 100 раз меньше скорости света ( $\sim 10^9$  км/час).

Следует отметить, что рост светочувствительности цветных фотоматериалов по годам имеет характер монотонно поднимающейся кривой, что иллюстрируется рис. 171 [117]. Если кривую проэкстраполировать на 2000 г., то индекс светочувствительности должен приблизиться к 13000 ед. ISO.

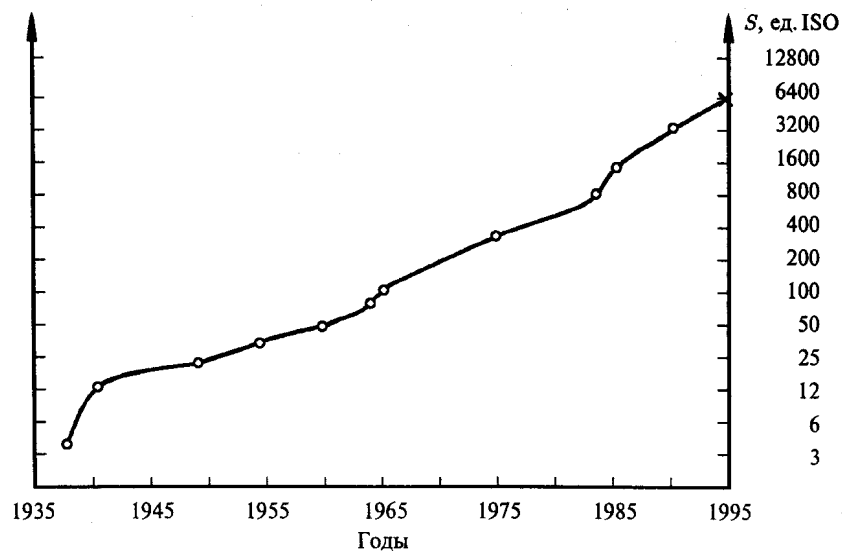


Рис. 171. Рост светочувствительности цветных негативных пленок по годам [117]

Сделаем попытку рассмотреть тенденции развития фотографических процессов и сравнить принципы их организации с природными фотохимическими процессами. Иначе говоря, попробуем разобраться, какое место занимает фотография среди других химических средств преобразования лучистой энергии, и, прежде всего, среди наиболее совершенных природных, созданных многомиллионной историей эволюции.

Галогенидосеребряная фотография является уникальным рукотворным, т. е. созданным человеком, процессом регистрации информации. В отличие от природных процессов регистрации и преобразования солнечной энергии — фоторецепции (зрения) и фотосинтеза высших растений — фотография эволюционировала за исключительно короткий срок, всего за 150 лет. Причина такого короткого по историческим меркам фотографического «спринта» вполне очевидна — потребность человеческого общества в средствах регистрации информации, стремление не только запечатлеть себя для потомков, но и создать более совершенный портрет своего времени. «Фотографический голод» общества был самым действенным побудительным началом развития фотографии.

Характерно, что формально фотография развивалась независимо от изучения природных фотохимических процессов. Дело в том, что в период ее формирования практически ничего не было известно о фоторецепции и мало было известно о фотосинтезе, а к тому времени, когда такие знания появились, реально они уже не могли повлиять на фотографию. Тем более интересно сравнить основополагающие принципы этих процессов, выявить черты их сходства и различия. Иначе говоря, вопрос может быть поставлен следующим образом: есть ли сходство между фотографическим процессом, созданным человеком, и природными процессами, так сказать «от Бога»?

Прежде всего бросается в глаза принципиальное отличие фотографического процесса на основе галогенидов серебра от фото процессов в живой природе. Фотография построена на фотохимии неорганического субстрата  $AgHal$ , в то время как естественные процессы, начиная с фотохимической стадии и включая последующие темновые реакции, на органических соединениях. Следует сразу сказать, что совершенствование фотографического процесса стало возможным лишь благодаря применению органических соединений, таких как проявляющие вещества, спектральные сенсibilizаторы, цветообразующие компоненты, стабилизаторы и др. Как будет показано дальше, в этой второй, «органической» жизни фотографических процессов просматривается определенная общность с природными. Более того, фотография как бы вобрала в себя самое лучшее, что было накоплено долгой эволюцией в фоторецепции и фотосинтезе.

Применение на первичной стадии фотографического процесса неорганического субстрата в какой-то степени было определено тем, что создавался высокочувствительный фотоматериал одноразового действия, т. е. для получения одного отпечатка события. Природные же процессы непрерывны, а потому многократны, и природа выбрала для их воплощения органические соединения. Именно галогенид серебра оказался уникальным материалом для фотографического процесса благодаря своеобразному сочетанию ряда физических и химических свойств, которые, хотя и проявляются по отдельности в других соединениях, однако в совокупности присущи лишь галоидным солям серебра.

Рассмотрим некоторые черты сходства между фотографическими и природными процессами. Речь пойдет прежде всего о спектральной

сенсбилизации. Обращает на себя внимание принципиальное сходство в организации процесса преобразования энергии электромагнитного излучения в фотохимических реакциях при спектральной сенсбилизации AgHal и фотосинтезе в высших растениях. Для этого в обоих процессах используются органические красители с хорошо развитой системой  $\pi$ -сопряжения. При фотосинтезе это природный пигмент хлорофилл (магнийевый комплекс порфирина), который, как было показано еще Э. Беккерелем в 1874 году, является спектральным сенсбилизатором и для AgHal. Впрочем, наиболее подходящими для спектральной сенсбилизации галогенидов серебра оказались красители другого класса — полиметиновые. Их поглощение более селективно, однако химически и фотохимически они менее стабильны, чем природные пигменты. Вероятно, поэтому природа предпочла их более прочным полипиррольным пигментам для обеспечения многократности фотохимического действия.

Первичный акт сенсбилизации в обоих процессах осуществляется из первого синглетного состояния ( $S_1$ ) фотовозбужденной молекулы за времена порядка  $10^{-11}$  с. Участие синглетного, а не более долгоживущего триплетного состояния, с одной стороны, обеспечивает «экономия энергии» в фотохимическом процессе, а с другой — уменьшает вероятность побочных химических реакций, т. е. позволяет достичь большей селективности процесса. Важно и то, что первичный акт представляет собой фотоперенос электронов от фотовозбужденного красителя на химический субстрат, в чем также проявляется общность процессов.

Очень короткое время жизни фотовозбужденного состояния красителя предъявляет жесткие требования к процессу эффективного разделения в пространстве фотогенерированных зарядов — электронов и дырок, что требует определенной пространственной и энергетической организации разделения зарядов. Это достигается, прежде всего, за счет образования агрегатов красителей, содержащих две и больше молекул, в которых происходит первичное разделение электронов и дырок. Однако главная особенность фотопроцесса заключается в четкой организации последующего эффективного разделения зарядов. Впрочем, разделение зарядов — общая проблема химии окислительно-восстановительных реакций.

При совершенствовании фотосинтеза природа затратила немало усилий на очень сложную конструкцию для реализации этого процесса, но благодаря ей достигается выигрыш как в его эффективности и селективности, так и в защищенности от помех. Трехмерную структуру фотосинтетического реакционного центра определили на основе рентгенографических данных Х. Михель, Й. Дайзенхофер и Р. Хубер, которые за эту работу в 1988 г. были удостоены Нобелевской премии. Схематическая организацию молекул при фотосинтезе можно представить следующим образом: «стержни» белкового каркаса, как показано на рис. 172, пронизывают клеточную мембрану и несут на себе элементы фотосинтетической цепи. В центре квадратами показан реакционный центр, состоящий из димера бактериохлорофилла. Под действием света электрон от димера

устремляется вниз поперек мембраны, туннельно перескакивая с одного электронного переносчика на другой. Эти переносчики находятся на фиксированных белковыми молекулами расстояниях порядка  $10 \text{ \AA}$ . Роль переносчиков играют мономеры бактериохлорофилла, бактериофитин и хинон (в частности, менахинон). «Дырка», оставшаяся на димере после потери электрона, компенсируется в результате переноса другого электрона сверху, от нависающего над димером цитохрома С, состоящего из 4 гемов (железосодержащих комплексов).

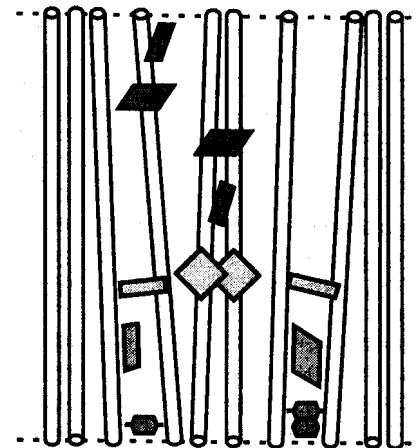


Рис. 172. Схематическое изображение фотосинтетического реакционного центра

Эффективное разделение зарядов осуществляется и при спектральной сенсбилизации галогенидов серебра благодаря уникальным свойствам AgHal. Первичное разделение фотозарядов происходит в агрегате красителя, который можно условно представить состоящим из нескольких плоских молекул красителей, стоящих на ребре перпендикулярно поверхности микрокристалла AgHal (рис. 173). Далее фотоэлектрон из агрегата инжектируется в зону проводимости AgHal, удаляется по зоне от дырки, а затем захватывается положительно заряженным дефектом поверхности. При нейтрализации захваченного электрона межзельным ионом серебра образуется серебряный центр скрытого изображения. Дырка же туннельно перелокализуется на молекулу суперсенсбилизатора (С). В современных фотографических материалах эффективность разделения зарядов, как и в фотосинтезе, близка к 100 %.

Развитие фотографических процессов на основе галогенидов серебра — яркий пример усложнения системы. В чем оно заключается? Вспервых, в пространственном разделении фотохимической и последующей химической стадий процесса. В классическом черно-белом процессе стадии воздействия света и последующего образования изображения совмещены в пространстве. В современном же цветном фотографическом



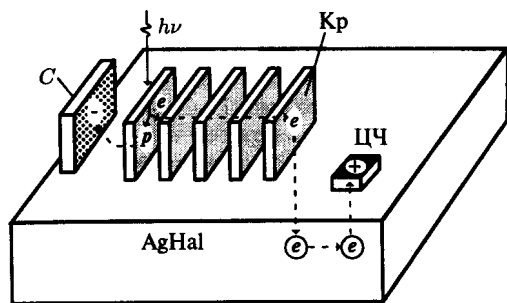


Рис. 173. Схема разделения фотозарядов при спектральной сенсibilизации AgHal: ЦЧ — центр чувствительности; С — суперсенситизатор;  $h\nu$  — квант света, действующий на агрегат красителя

процессе эти стадии разделены: свет воздействует на микрокристаллы AgHal, а изображение в виде красителя формируется в другом месте — в микрокапле органического растворителя, содержащей цветообразующую компоненту (см. рис. 151). Это разделение двух стадий в пространстве и во времени позволяет более гибко и разнообразно регулировать процесс образования изображения. Однако главное следствие такой организации фотопроцесса в том, что появляется возможность саморегуляции или автоматической регуляции процесса, поскольку датчик сигнала (микрокристалл AgHal) отделен от приемника (капли растворителя с ЦОК) и между ними возможна обратная связь. Заметим, что саморегуляция — основной принцип природных процессов. Обратная связь возникает, когда при образовании красителя изображения в капле от цветообразующей компоненты отщепляется фотографически активная группа, влияющая на ход всего процесса проявления. Речь идет об уже рассмотренных DIR- и DAR-соединениях.

Что дает обратная связь в фотографических процессах? Посмотрим на это с точки зрения основной проблемы фотографии — проблемы светочувствительности. Здесь коренным вопросом является регулирование проявления, т.е. усиление скрытого изображения. Речь идет о преимущественном выделении полезного сигнала, определяющего чувствительность фотографического материала, от «шума», приводящего к вуали. Такая дискриминация, в принципе, возможна благодаря различной кинетике двух процессов — проявления центров скрытого изображения и проявления центров вуали. Поэтому необходимо так организовать процесс проявления, чтобы создать «режим наибольшего благоприятствования» для усиления центров скрытого изображения и поставить барьеры на пути проявления вредных центров вуали. То есть необходимо первоначально резко ускорить проявление центров скрытого изображения и в тот момент, когда оно наберет скорость, достаточную для достижения нужных фотографических показателей, включить механизм торможения, препят-

ствующий проявлению центров вуали. Именно в цветном процессе за счет более сложной организации системы возможно такое регулирование.

В настоящее время отдельные стадии этой программы уже осуществлены с помощью DAR- и DIR-компонент, отщепляющих в реакции с окисленной формой проявляющего вещества — хинондиимин — упоминавшиеся остатки, которые ускоряют или, наоборот, тормозят проявление (см. рис. 163 и 160). Совместное действие DAR- и DIR-компонент по определенной программе иллюстрируется рис. 174.

На стадии I после засветки микрокристаллов AgHal образуются серебряные центры проявления, которые на стадии II служат каталитическими центрами восстановления AgHal под действием цветного проявителя. Его продукт окисления хинондиимин (ХДИ) взаимодействует как с основной цветообразующей компонентой, образуя краситель изображения, так и с DAR-компонентой, отщепляя от нее вуалирующий остаток (В), вызывающий образование каталитических серебряных центров на близлежащих незасвеченных кристаллах AgHal. На стадии III в результате проявления этих кристаллов увеличивается количество образующегося в единицу времени хинондиимина и, как следствие, скорость нарастания оптической плотности изображения. Однако, если процесс интенсификации вовремя не остановить, произойдет не только «расползание» изображения, ухудшающее качество изображения, но и усиление центров вуали, присутствовавших в эмульсии до проявления. Для предотвращения этого наряду с DAR-компонентой в цветообразующую каплю вводят DIR-компоненту. Тогда после выделения вуалента от DAR-компоненты и усиления за этот счет цветного проявления от DIR-компоненты, обладающей по сравнению с DAR-компонентой меньшей реакционной способностью, с некоторой задержкой на стадии III отщепляется ингибитор проявления (Т), резко тормозящий весь процесс. При этом, в силу обратной связи, чем интенсивнее проявление, т.е. чем больше образуется хинондиимина, тем сильнее торможение и, таким образом, активнее осуществляется автоматическое регулирование процесса.

Управление фотографическим усилением уже позволило резко увеличить чувствительность цветных негативных пленок. Нетрудно заметить, что современная реализация алгоритма фотографического процесса довольно трудна и весьма несовершенна. Продолжая аналогию между природными и фотографическими процессами, можно шире рассматривать проблему программирования этих процессов. Наиболее реальный путь, выбранный живой природой для регуляции сложных биохимических процессов во времени, — создание химического набора программ в виде генов или макромолекул ДНК. В принципе, возможно создание подобных программ химических реакций и в фотографическом слое. Условно их можно назвать *фотогенами* или *фотопрограмматорами* [118]. Они должны управлять всей последовательностью и кинетикой процессов. При этом алгоритм химического процесса можно записать определенным сочетанием фотографически активных соединений, как это показано на рис. 175.



причину; эту причину мы в будущем, может быть, откроем в каталитической силе организованной ткани, из которой состоят органы живого тела».

И фотосинтез, и фоторецепция протекают в клеточных гетерофазных системах, и природа умело использует преимущества таких систем. Клеточная организация фотографического процесса также открывает новые возможности использовать «каталитическую силу организованной ткани», на которую указал Берцелиус. Если предположить, что от цветообразующей компоненты в реакции образования красителя может отщепляться некий катализатор, способный избирательно инициировать окисление проявляющего вещества до хинондиимина на поверхности капли, то можно ожидать значительного усиления оптических плотностей изображения. При этом окислителем может служить уже не галогенид серебра, а другой вводимый в систему электронный акцептор, сам по себе, по кинетическим причинам (например, из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных соединений), не способный окислять проявляющее вещество. Таким образом, речь идет о двухкаскадном каталитическом усилении первичного фотохимического воздействия на систему. Именно двухкаскадная схема усиления использована в зрительной рецепции, по чувствительности существенно превосходящей фотоматериалы.

В настоящее время в фотографии применяют однокаскадное усиление при проявлении микрокристаллов  $\text{AgHal}$ . Коэффициент усиления на первой каталитической стадии около  $10^9$  (т.е. на один фотон выделяется  $\sim 10^9$  атомов серебра). Если коэффициент усиления на второй каталитической стадии будет порядка  $10^3-10^4$ , то в такое же число раз может быть увеличена светочувствительность фотоматериала. При исходной чувствительности 100 ед. ГОСТ второй каскад усиления способен поднять ее до 100 тыс. или до 1 млн ед. ГОСТ и приблизиться таким образом к чувствительности глаза. Анализ фотографического процесса с точки зрения соотношения сигнал-шум показал, что для практически приемлемой зернистости изображения ( $\sim 30$ ) такие показатели вполне достижимы. Более того, в литературе прогнозируются, правда без указания конкретных путей достижения высокой чувствительности, следующие сроки разработки таких материалов — 100 тыс. ед. ISO к 2010 г., 5 млн ед. ISO к 2040 г.

Интересно проследить за тенденцией развития фотографических процессов. При переходе от черно-белой к цветной фотографии она состояла в разделении стадий воздействия света и образования изображения в пространстве. Далее в соответствии с диалектическим законом отрицания отрицания следующая ступень развития должна заключаться в их объединении, однако на качественно новой основе. Речь идет о новой архитектонике фотографического слоя и, в частности, о создании таких микрокапсульных систем, в которых на каплю органического растворителя, содержащего цветообразующую компоненту, или просто даже на саму компоненту, наращена оболочка галогенида серебра [118].

Что может дать такая организация фотопроцесса? Прежде всего, возможность создания цветофотографического процесса не на многослойных материалах, как это делается сейчас, а на однослойных. На рис. 176 показана схема трехслойного фотоматериала. В трех основных слоях содержатся микрокристаллы  $\text{AgHal}$ , спектрально сенсibilизированные к синему, зеленому и красному свету, и соответственно желтые (ЖК), пурпурные (ПК) и голубые (ГК) цветообразующие компоненты. После засветки и цветного проявления (ЦП) послойно образуются соответствующие красители изображения (справа).

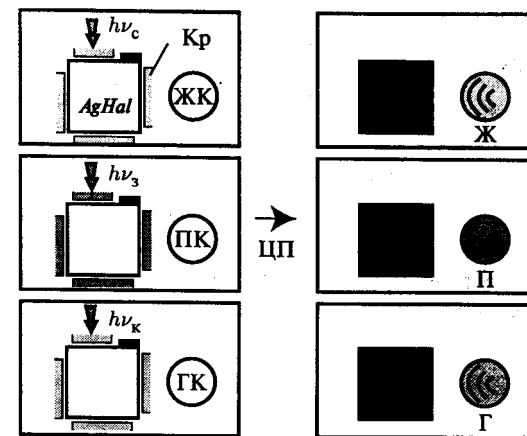


Рис. 176. Схема многослойного цветного материала

Для построения однослойного цветного материала каждую из цветообразующих компонент, введенную в каплю органического растворителя, необходимо покрыть оболочкой  $\text{AgHal}$ . После этого в зависимости от типа компоненты галогенид серебра спектрально сенсibilизируется красителем к нужной части спектра. Схема однослойного фотографического материала показана на рис. 177. После проявления засвеченной оболочки из  $\text{AgHal}$  в каплях образуется соответствующий краситель изображения.

Следует отметить еще одно важное свойство микрокапсульных систем. Применение таких систем может открыть ряд новых возможностей для повышения эффективности спектральной сенсibilизации. Введение электроноакцепторных красителей в гидрофобную каплю может обеспечить изоляцию красителя от  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также от примесных центров, локализованных на внешней поверхности оболочки  $\text{AgHal}$ . Изоляцию красителей, десенсибилизирующих по дырочному механизму, от примесных центров можно осуществить либо тем же способом, либо локализовав центры на внутренней поверхности оболочки, а краситель на внешней (рис. 178). И, наконец, спектральная сенсibilизация 2-х поверхностей

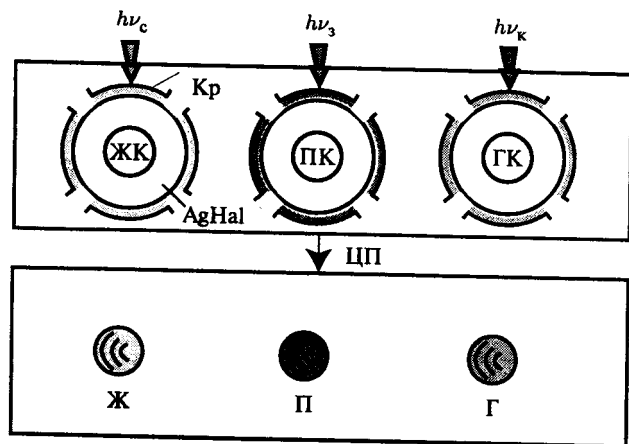


Рис. 177. Перспективный однослойный вариант цветного фотографического материала

раздела  $\text{AgHal}$  красителями различного типа могла бы существенно уменьшить их взаимное депрессирующее влияние, особенно при увеличенных поверхностных концентрациях сенсibilизаторов.

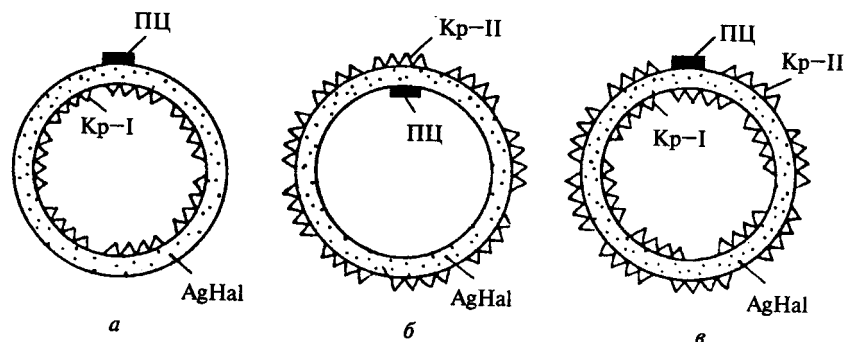


Рис. 178. Схема построения микрокапсульных светочувствительных элементов, состоящих из капли органического растворителя и из оболочки  $\text{AgHal}$ . Кр — краситель, ПЦ — примесный центр ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )

Подводя итог, можно сказать, что в развитии фотохимических средств регистрации информации за сравнительно короткий срок достигнуто очень многое. При этом некоторые принципиальные решения оказались общими с природными процессами, что, разумеется, не случайно, так как определяются едиными законами природы. Естественно, что разработанные человеком способы проще, чем найденные природой в результате многовековой эволюции, основополагающими принципами

которых являются усложнение процессов и дробление их на множество отдельных стадий. Эти принципы пока не в полной мере использованы в фотографии. Нам представляется, что реализация этих принципов — один из прогрессивных и беспристрастно проверенных природой путей совершенствования фото процессов. Можно с уверенностью сказать, что старинный фотографический процесс на основе галогенидов серебра благодаря своему усложнению в «цветном варианте» уже получил новую жизнь. Нет сомнения, что применение отобранных естественной эволюцией принципов клеточной организации, многокаскадного каталитического усиления и химического программирования процессов придаст новый импульс развитию фотографии в недалеком будущем.

Наконец, целесообразно сравнить возможности химических фотографических процессов с электронными методами регистрации изображения, получившими интенсивное развитие в последние десятилетия. В основе электронных методов фотографии лежит регистрация оптической информации с помощью матриц фоточувствительных элементов. Электрические сигналы, возникающие на светочувствительных элементах, считываются методом электронного сканирования и записываются на магнитных или других носителях информации в цифровом виде. Затем записанное изображение может быть воспроизведено на экране телевизора или в виде бумажной копии. Первая электронная фотокамера Mavica фирмы Sony Corp. (Япония) появились в 1981 году. Затем электронные камеры были разработаны ведущими фотографическими фирмами.

В качестве фотоприемников изображения наибольшее распространение получили приборы с зарядовой связью — ПЗС-матрицы, состоящие из множества фоточувствительных элементов (пиксел). На рис. 179 показана ПЗС-матрица, имеющая общее количество пиксел  $4 \cdot 10^5$  с размером отдельной пиксели  $12 \times 14 \text{ мкм}^2$  [119]. На том же рисунке приведена фотография верхнего слоя цветной негативной пленки SHR-100 фирмы Fujii (Япония). Из рисунка совершенно очевидно преимущество фотопленки как по общему числу светочувствительных элементов, так и по числу элементов на единицу площади фотоприемника. Согласно оценке [119] на пленке форматом  $24 \times 36 \text{ мм}^2$  ( $8,64 \text{ см}^2$ ) содержится  $\sim 10^{10}$  микрокристаллов  $\text{AgHal}$ , в то время как на ПЗС-матрице площадью  $0,58 \text{ см}^2$  количество пиксел равно  $4 \cdot 10^5$ . Сравнение цветной негативной пленки и электронной фотокамеры показывает, что цветная пленка имеет явные преимущества по сравнению с ПЗС-камерой как по количеству элементов изображения, так и по информации о цвете и меньшим искажениям изображения [119]. Электронная камера по резкости и зернистости изображения приблизительно эквивалентна цветной негативной пленке с эффективной площадью  $3,1 \times 4,7 \text{ мм}^2$  ( $\sim 0,15 \text{ см}^2$ ), что в 60 раз меньше площади обычного кадра 35 мм пленки. Поэтому преимущество цветной негативной пленки по сравнению с электронными фотокамерами по оценкам специалистов будет сохраняться еще долго [121].

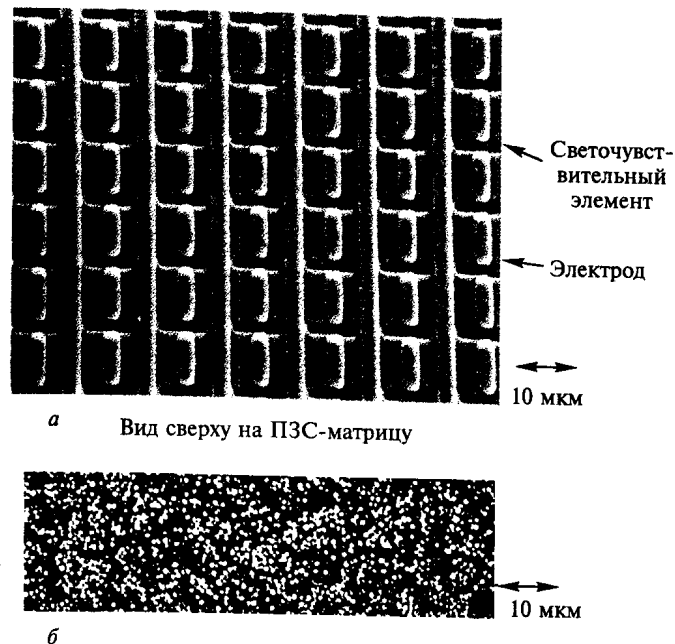


Рис. 179. Микрофотографии ПЗС-матрицы с числом пиксел  $4 \cdot 10^5$  — (а) и верхнего слоя цветной негативной пленки SHR-100 фирмы Фудзи (Япония) — (б)

В 1995 г. фирма Кодак выпустила на рынок профессиональную камеру DCS 460 с ПЗС-матрицей более высокого разрешения, имеющей около 6 млн пиксел. По качеству изображение приближается к фотографическому, однако цена камеры больше 10 тыс. долларов США. Электронные системы найдут применение, в первую очередь, в научных исследованиях, в коммерческих и медицинских целях и в промышленности. Здесь оперативность получения и обработки изображения оправдывает более высокие расходы и несколько худшее качество информации. Таким образом, в заключение можно утверждать, что фотографии на основе галогенидов серебра предстоит долгая жизнь. Ярким подтверждением этого можно считать переход в 1996 г. ведущих фирм на новый формат (APS). При меньшей площади кадра (в 2 раза) сохраняется высокое качество цветного изображения. Это стало возможным благодаря новым достижениям химической галогенидосеребряной фотографии.

В Книгу Жизни фотографией вписано немало замечательных страниц одновременно в три ее главы — в искусство, в науку и в материальное производство. Фотография составляет неотъемлемую часть эмоциональной жизни людей. Она не только достоверно запечатлевает картины жизни во всем богатстве их форм и красок, но и воспроизводит их благодаря цветофотографическому процессу в радостно узнаваемом виде.

## Литература

1. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса / Пер. с англ. под ред. А. Л. Каргужанского. 4-е изд. Л.: Химия, 1980. 672 с.
2. James T. H. Adv. Photochem. 1986. Vol. 13. P. 329.
3. Hamilton J. F. Adv. Phys. 1988. Vol. 37. № 4. P. 359.
4. Eachus R. S., Oltm M. T. Annual Reports Progr. Chem. C. (Phys. Chem.). 1989. Vol. 86. P. 3.
5. Eder J. M. Geschichte der Photographie. 4 Auflage. Halle, 1932. 1108 S.
6. Чибисов К. В. Очерки по истории фотографии. М.: Искусство, 1987. 255 с.
7. Чибисов К. В., Шеберстов В. И., Слущкин А. А. Фотография в прошлом, настоящем и будущем. М.: Наука, 1988. 175 с.
8. Berry C. R. Phys. Rev. 1955. Vol. 97. P. 676.
9. Мейклар П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. С. 7.
10. Tubandt C. Z. Anorg. Allg. Chem. 1920. Bd. 115. S. 113.
11. Современная кристаллография. Т. 3 / Под редакцией Б. К. Вайнштейна. М.: Наука, 1980. С. 22.
12. Maskasky J. E. J. Imag. Sci. 1986. Vol. 30. № 6. P. 247.
13. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. С. 17.
14. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 48.
15. Shiozawa T., Kobayashi T. J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Japan. 1990. Vol. 53. № 2. P. 135.
16. Hamilton J. F., Brady L. E., Hamm A. J. Appl. Phys. 1956. Vol. 27. P. 874; 1959. Vol. 30. P. 1893, 1909.
17. Белоус В. М., Бугриенко В. И., Голуб С. И. Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 17. № 3. С. 406; Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А. и др. Ж. научн. и прикл. фотографии. 1996. Т. 41. № 6. С. 11.
18. Ляликов К. С. Теория фотографического процесса. М.: Искусство, 1960. С. 213.
19. Murofushi K., Hirata A., Tsunoda V. et al. Proc. Int. Conf. of Photogr. Sci. Tokyo, 1967. Sec. 1.
20. Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В., Каплун Л. Я. Успехи научной фотографии. 1986. Т. 24. С. 5.
21. Berriman R. W., Herz R. T. Nature. 1957. Vol. 180. P. 293.
22. Maskasky J. E. J. Imag. Sci. 1987. Vol. 31. № 1. P. 15.
23. Полозников А. И., Шапиро Б. И. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1991. Т. 35. № 2. С. 142.
24. Шапиро Б. И., Полозников А. И. Докл. Академии Наук. 1993. Т. 328. № 1. С. 75.
25. Irving M. E. Thesis Intern. East-West III Symposium. Hawaii, 1992. P. A-6-A-10.
26. Дьяконов А. Н. Химия фотографических материалов. М.: Искусство, 1989. С. 205.

27. Sheppard S. E. Colloid Symp. Monograph. 1925. Vol. 3. P. 76; Photogr. J. 1925. Vol. 65. № 8. P. 380.
28. Hailstone R. K. et al. J. Imag. Sci. 1990. Vol. 34. № 5. P. 169.
29. Moisar E. J. Photogr. Sci. 1968. Vol. 16. № 3. P. 102.
30. Moisar E. Photogr. Korr. 1970. Vol. 106. № 10. P. 149.
31. Carroll B. H., Hubbard D. Bur. Stand. J. Res. 1931. Vol. 7. P. 219.
32. Kellogg L. M. Photogr. Sci. Eng. 1974. Vol. 18. № 4. P. 378.
33. Zhang D., Hailstone R. K. J. Imag. Sci. Tech. 1993. Vol. 37. № 1. P. 61.
34. Белоус В. М. Успехи научной фотографии. 1989. Т. 25. С. 5.
35. Cash D. J. Photogr. Sci. Eng. 1983. Vol. 27. № 4. P. 156.
36. Sheppard S. E., Trivelli A. P. H., Loveland R. P. J. Franklin Inst. 1925. Vol. 200. P. 51.
37. Gurney R. W., Mott N. F. Proc. Roy. Soc. 1938. Vol. 164 A. P. 151.
38. Mitchell J. M. Photogr. Sci. Eng. 1981. Vol. 25. № 5. P. 170; 1982. Vol. 26. № 4. P. 211.
39. Burhoff A., Malinowski J. Phys. Stat. Sol. 1968. Vol. 26. P. 267; Malinowski J. J. Photogr. Sci. 1974. Vol. 22. № 4. P. 199.
40. Matejec R. Z. Elektrochem. 1962. Vol. 66. № 6. P. 459.
41. Moisar E. Photogr. Sci. Eng. 1982. Vol. 26. № 3. P. 124.
42. Moisar E., Granzer F. Photogr. Sci. Eng. 1982. Vol. 26. № 1. P. 1.
43. Fayet P., Granzer F. et al. Zeitschrift fur Physik. D-Atoms, Molecules and Clusters. 1986. № 3. P. 299.
44. Mostafavi M., Marignier J. L., Amblard J. et al. Radiat. Phys. and Chem. 1989. Vol. 34. № 4. P. 605.
45. Baetzold R. C., Hamilton J. F. Prog. Solid St. Chem. 1983. Vol. 15. P. 1.
46. Platzer S. G. W., Bird G. R. Pap. Intern. Congr. Photogr. Sci. 1978. P. 75.
47. Kawasaki M., Tsujimura Y., Hada H. Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 57. P. 2796.
48. Ackerman M., Stafford F. E., Drowart J. J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33. P. 1784.
49. Tamura M., Hada H. et al. Photogr. Sci. Eng. 1971. Vol. 15. № 3. P. 200.
50. Vogel H. W. Berichte. 1873. Bd. 6. S. 1302.
51. Шаниро Б. И. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1969. Т. 34. № 4. С. 254.
52. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Пер. с англ. 3-е изд. Л.: Химия, 1973. 572 с.
53. Стрейтвизер А. Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. 340 с.
54. Tani T., Kikuchi S. Report Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo, 1968. Vol. 18. № 2. P. 51.
55. Dähne S. Science. 1978. Vol. 199. № 4334. P. 1163; Photogr. Sci. Eng. 1979. Vol. 23. № 4. P. 219.
56. Качковский А. Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. Киев: Наукова Думка, 1988. 231 с.
57. Smith D. L. Photogr. Sci. Eng. 1974. Vol. 18. № 3. P. 309.
58. Steiger R., Albischer J. N., Haselbach E. J. Imag. Sci. 1991. Vol. 35. № 1. P. 1.
59. Шаниро Б. И. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1992. Т. 37. № 2. С. 139; Успенская А. Ю., Шаниро Б. И. Ж. научн. и прикл. фотографии. 1996. Т. 41. № 6. С. 41; 1999. Т. 44. № 1. С. 29, 40.

60. Dietz F. J. Sinalaufzeichnungsmater. 1973. Vol. 1. № 3. P. 157.
61. Saijo H., Isshiki T., Shiojiri M. et al. Thesis Intern. East-West Symposium III. Hawaii, 1992. P. B-37.
62. Maskasky J. E. J. Imag. Sci. 1991. Vol. 35. № 1. P. 29.
63. Акимов И. А. Успехи научной фотографии. 1976. Т. 17. С. 43.
64. Bücher H., Kuhn H., Mann B., Möbius D., Szentpaly L. Photogr. Sci. Eng. 1967. Vol. 11. № 4. P. 233.
65. Steiger R., Hediger H., Junod P., Kuhn H., Möbius D. Photogr. Sci. Eng. 1980. Vol. 24. № 4. P. 185.
66. Шаниро Б. И. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1977. Т. 22. № 2. С. 143.
67. Шаниро Б. И. Успехи научной фотографии. 1986. Т. 24. С. 69.
68. Shapiro B. I. J. Inform. Rec. Mater. 1991. Vol. 19. № 1/2. P. 105. Шаниро Б. И. Успехи химии. 1994. Т. 63. № 3. С. 243. Шаниро Б. И. Успехи химии. 1997. Т. 66. № 3. С. 278.
69. West W. Photogr. Sci. Eng. 1962. Vol. 6. № 2. P. 92.
70. Sturmer D. M., Gaugh W. S., Bruschi B. J. Photogr. Sci. Eng. 1974. Vol. 18. № 1. P. 56.
71. Large R. F. Photogr. Sensitivity. Cox R. J. (ed.). Acad. Press, L.; N.Y., 1973. P. 241.
72. Tani T. J. Imag. Sci. 1989. Vol. 33. № 1. P. 17.
73. Tani T., Ohzeki K., Seki K. J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. № 5. P. 1411.
74. Tani T. J. Imag. Sci. 1990. Vol. 34. № 4. P. 143.
75. Гуревич Ю. А., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. С. 60.
76. Lewis W. C., James T. H. Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13. № 2. P. 54.
77. James T. H. Photogr. Sci. Eng. 1974. Vol. 18. № 1. P. 100.
78. James T. H. Photogr. Sci. Eng. 1972. Vol. 16. № 2. P. 120.
79. Gilman P. B., Evans F. J., Koszelak T. D. Photogr. Sci. Eng. 1977. Vol. 21. № 6. P. 296.
80. Lüppo-Cramer H. Phot. Korr. 1920. Bd. 57. № 723. S. 311.
81. Dähne S. Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1965. Bd. 59. Hf. 9-12. S. 113.
82. Blau M., Wambacher H. Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1934. Bd. 33. Hf. 8. S. 191; 1935. Bd. 34. Hf. 11. S. 253.
83. Михеева Л. И., Толмачев А. И., Шаниро Б. И. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1985. Т. 30. № 6. С. 426.
84. Meyer K., Nesawibatko W. Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1962. Bd. 56. Hf. 9-12. S. 196.
85. Шаниро Б. И., Сергеева Э. Н., Бутузова А. В. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1988. Т. 33. № 4. С. 256.
86. Gilman P. B. Photogr. Sci. Eng. 1974. Vol. 18. № 4. P. 418.
87. Натансон С. В., Лифшиц Э. Б. Успехи научной фотографии. 1976. Т. 17. С. 23.
88. Bloch O., Renwick F. F. Photogr. J. 1920. Vol. 60. № 14. P. 145.
89. Шаниро Б. И. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1980. Т. 25. № 1. С. 64.
90. West W., Carroll B. H. J. Chem. Phys. 1947. Vol. 15. № 8. P. 529.
91. West W., Carroll B. H. J. Chem. Phys. 1951. Vol. 19. № 4. P. 417.
92. Marcus R. A. Annual Rev. Phys. Chem. 1964. Vol. 15. P. 155.

93. *Leubner I. H.* Photogr. Sci. Eng. 1976. Vol. 20. № 2. P. 61.
94. *Шапиро Б. И., Каплун Л. Я., Куркина Л. Г.* Успехи научной фотографии. 1984. Т. 22. С. 142.
95. *Чибисов К. В.* Фотографическое проявление. М.: Наука, 1989. 208 с.
96. *Kendall J. D.* IX Congr. Intern. Phot. Sci. et Appl. Paris, 1935; *Clerc L. P.* (ed.). Editions Rev. d'Optique. Paris, 1936. P. 227.
97. *Tani T. J.* Soc. Photogr. Sci. Tech. Japan. 1971. Vol. 34. № 1. P. 9.
98. *Reinders W., Beukers M. C. F.* Ber. VIII Intern. Kongr. Wiss. u. Angew. Phot. Dresden, 1931. S. 171; Photogr. J. 1934. Vol. 74. (N. S. 58). P. 78.
99. *Шапиро Б. И. Ж.* научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1990. Т. 34. № 6. С. 468. *Shapiro B. I. J.* Imag. Sci. Tech. 1999. Vol. 43. № 1. P. 94.
100. *Шеберстов В. И.* Химия проявителей и проявления. М.: Госкиноиздат, 1941. 340 с.
101. *Wood H. M. J.* Photogr. Sci. 1966. Vol. 14. № 1. P. 72.
102. *Картужанский А. Л., Борин А. В., Иванов В. О.* Процессы старения и сохранности фотографических материалов. Л.: Химия, 1976. 193 с.
103. *Шеберстов В. И. Ж.* научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1959. Т. 4. № 2. С. 100.
104. *Соловьев С. М. Ж.* научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1957. Т. 2. № 4. С. 260; 1958. Т. 3. № 1. С. 19.
105. *Хейнман А. С., Донатова В. П. Ж.* научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1966. Т. 11. № 3. С. 219.
106. *Birr E. J.* Stabilization of photographic silver halide emulsion. Focal Press, L.; N.Y., 1974. 276 p.
107. *Левин Я. А., Гороховский В. М., Сотникова И. П.* Успехи научной фотографии. 1970. Т. 14. С. 30.
108. *Митчел Э.* Фотография. М.: Мир, 1988. С. 171.
109. *Tong L. K. J.* Photogr. Sci. Eng. 1964. Vol. 8. № 6. P. 326.
110. *Tong L. K. J., Glesmann M. C. J.* Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. P. 5264.
111. *Редько А. В.* Основы черно-белых и цветных фотопроцессов. М.: Искусство, 1990. 255 с.
112. *Альперович М. А., Журин Р. Б., Климзо Э. Ф. и др.* Органические вещества для фотографических процессов. М.: НИИТЭХИМ, 1988. 56 с.
113. *Stauffer R. E., Smith W. F., Trivelli A. P. H. J.* Frankl. Inst. 1944. Vol. 238. P. 291.
114. *Roberts H. E. J.* Imag. Sci. 1985. Vol. 29. № 5. P. 175.
115. *Hanson W. T. J.* Imag. Tech. 1984. Vol. 10. № 2. P. 130.
116. *Шипина Е. А., Альперович М. А., Полозников А. И. Ж.* научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1986. Т. 31. № 4. С. 282.
117. *Ranz E.* CLB Chemie für Labor and Betrieb. 1986. Bd. 37. № 6. S. 274.
118. *Шапиро Б. И.* Природа. 1991. № 4. С. 42. *Шапиро Б. И. Ж.* научн. и прикл. фотографии. 1998. Т. 43. № 3. С. 51.
119. *Ikenoue S., Tabei M. J.* Imag. Sci. 1990. Vol. 34. № 5. P. 187.
120. *Gould A. S.* Bild und Ton. 1987. Vol. 40. № 9. P. 280.
121. *Tani T. J.* Imag. Sci. Tech. 1998. Vol. 42. № 1. P. 1.

## Принятые обозначения

Галогенид серебра	AgHal
Краситель	Кр
Фотовозбужденный краситель	Кр*
Десенсибилизатор	Д
Суперсенсibiliзатор	С
Полиметиновый краситель	ПМК
Проявляющее вещество	ПВ
Цветобразующая компонента	ЦОК
Микрокристалл	МК
Зона проводимости	ЗП
Валентная зона	ВЗ
Энергия верхнего заполненного уровня	$\epsilon_{вз}$
Энергия нижнего вакантного уровня	$\epsilon_{нв}$
Полярнографический потенциал полувольтны восстановления	$E_{1/2}^{red}$
Полярнографический потенциал полувольтны окисления	$E_{1/2}^{ox}$
Примесный центр	ПЦ
Скрытое изображение	СИ
Центр скрытого изображения	ЦСИ
Центр проявления	ЦП
Центр вуали	ЦВ
Химическая сенсibiliзация	ХС
Десенсибилизация	ДС
Невзаимозаместимость при высокой освещенности	НВЗ-ВО
Невзаимозаместимость при низкой освещенности	НВЗ-НО
Отрицательный логарифм концентрации ионов серебра	pAg
Концентрация вещества в молях/моль AgHal	M/M AgHal
Собственная фотографическая чувствительность галогенидосеребряной эмульсии	S <sub>с</sub>
Спектральная фотографическая чувствительность	S <sub>λ</sub>
Оптическая плотность вуали	D <sub>0</sub>
Коэффициент контрастности	γ
Степень десенсибилизации	СД
Коэффициент суперсенсibiliзации	Кс

## Оглавление

Предисловие	3
Введение	5
<b>Глава 1. Физико-химические свойства галогенидов серебра.</b>	
<b>Действие света на галогениды серебра</b>	<b>8</b>
§ 1. Кристаллическая решетка AgHal	8
§ 2. Дефекты кристаллической решетки. Точечные дефекты	10
§ 3. Поверхностные свойства AgHal	14
§ 4. Свойства границы раздела AgHal/раствор	16
§ 5. Протяженные дефекты. Дислокации. Плоскости двойникования	18
§ 6. Основные типы гранок микрокристаллов AgHal	20
§ 7. Зонная структура электронных уровней решетки AgHal	27
§ 8. Поглощение света галогенидами серебра	31
§ 9. Электронно-дырочные процессы при действии света	33
<b>Глава 2. Фотографические эмульсии</b>	<b>38</b>
§ 1. Зародышеобразование и рост кристаллов AgHal	38
§ 2. Оствальдовское созревание и перекристаллизация	41
§ 3. Рост различных форм микрокристаллов AgHal	44
§ 4. Получение и строение желатины	55
§ 5. Фотографические свойства желатины	58
§ 6. Адсорбционные свойства желатины	59
§ 7. Дубление желатины	60
§ 8. Сущность химической сенсibilизации фотографических эмульсий	62
§ 9. Восстановительная сенсibilизация	64
§ 10. Сернистая сенсibilизация. Ag <sub>2</sub> S-центры чувствительности и вуали	66
§ 11. Золотая сенсibilизация	72
§ 12. Сернисто-золотая сенсibilизация	73
§ 13. Другие виды сенсibilизации эмульсий	74
<b>Глава 3. Скрытое фотографическое изображение</b>	<b>76</b>
§ 1. Образование скрытого фотографического изображения	76
§ 2. Механизм Герни—Мотта	77
§ 3. Механизм Митчелла	81
§ 4. Термодинамическая теория образования скрытого изображения	83
§ 5. Топография центров скрытого изображения.	
Поверхностные и глубинные ЦСИ	86
§ 6. Минимальный размер центра скрытого изображения	90
§ 7. Влияние среды на образование центров скрытого изображения	94
§ 8. Отклонения от закона взаимозаместимости при образовании центров скрытого изображения	96
§ 9. Гиперсенсibilизация и латенсификация светом	101
§ 10. Эффект Гершеля	101

§ 11. Регрессия центров скрытого изображения	103
§ 12. Соляризация	103
<b>Глава 4. Спектральная сенсibilизация галогенидов серебра</b>	<b>105</b>
§ 1. Общие сведения о спектральной сенсibilизации	105
§ 2. Полиметиновые красители: классификация, номенклатура	106
§ 3. Основные представления о цветности красителей	112
§ 4. Полиметиновое состояние красителей	117
§ 5. Адсорбция сенсibilизирующих красителей на галогенидах серебра	120
§ 6. Изотермы адсорбции красителей	121
§ 7. Спектры поглощения красителей в растворах и в адсорбированном состоянии	123
§ 8. Агрегация красителей: связь между агрегацией и строением красителей	127
§ 9. Структура агрегатов	131
§ 10. Адсорбционные силы	132
§ 11. Эффективность спектральной сенсibilизации	134
§ 12. Основные модели спектральной сенсibilизации: переносом электронов от фотовозбужденного красителя к AgHal и резонансным переносом энергии возбуждения от красителя к галогениду серебра	136
§ 13. Связь между эффективностью спектральной сенсibilизации и положением электронных уровней красителей	139
§ 14. Десенсibilизация галогенидов серебра красителями	148
§ 15. Процессы самодесенсibilизации красителей	152
§ 16. Процессы суперсенсibilизации	157
§ 17. Основные механизмы суперсенсibilизации	158
§ 18. Гиперсенсibilизация фотографических слоев	169
§ 19. Кинетические модели спектральной сенсibilизации	170
§ 20. Спектральная сенсibilизация прямых позитивных эмульсий	175
§ 21. Химическая сенсibilизация красителями	176
§ 22. Вуалирующее действие красителей	177
<b>Глава 5. Процессы проявления и фиксирования</b>	<b>180</b>
§ 1. Фотографическое проявление как окислительно-восстановительная реакция	180
§ 2. Химическое и физическое проявление	181
§ 3. Проявляющие вещества	181
§ 4. Электрохимия процесса проявления	185
§ 5. Химические реакции фотографического проявления	188
§ 6. Кинетика и механизм фотографического проявления	191
§ 7. Концепция зарядового барьера при проявлении	196
§ 8. Супераддитивность при проявлении	198
§ 9. Вуаль. Избирательность действия проявителя. Антивуаленты	199
§ 10. Фиксирование проявленного фотографического изображения	204
§ 11. Диффузионные фотографические процессы	206
§ 12. Одновременное проявление и фиксирование (однованный процесс)	208



<b>Глава 6. Стабилизация фотографических материалов</b> . . . . .	<b>209</b>
§ 1. Стабильность фотоматериалов во времени . . . . .	209
§ 2. Процессы старения фотографических слоев . . . . .	210
§ 3. Стабилизаторы фотографических слоев и представления о механизме их действия . . . . .	212
<b>Глава 7. Цветные фотографические процессы</b> . . . . .	<b>218</b>
§ 1. Представления о теории трехкомпонентного цветного зрения. Основные и дополнительные цвета . . . . .	218
§ 2. Аддитивный и субтрактивный синтез цвета . . . . .	221
§ 3. Цветофотографические процессы на многослойных материалах. Общая схема цветофотографического процесса. Негативно-позитивный процесс . . . . .	223
§ 4. Цветофотографический процесс по методу обращения . . . . .	225
§ 5. Химия фотографического процесса с цветным проявлением. Основные типы цветообразующих компонент . . . . .	225
§ 6. Представления о механизме процесса цветного проявления . . . . .	228
§ 7. Влияние строения проявляющего вещества и цветообразующей компоненты на кинетику проявления . . . . .	234
§ 8. Превращение лейкооснования красителя в краситель. Эквивалентность компонент . . . . .	236
§ 9. Побочные реакции в процессе проявления . . . . .	239
§ 10. Морфология цветообразующих компонент и ее влияние на процессы проявления . . . . .	242
§ 11. Регулирование процесса цветного проявления. Цветные компоненты с фотографически активными группами . . . . .	248
§ 12. DIR-компоненты . . . . .	249
§ 13. DAR-компоненты . . . . .	254
§ 14. Красители цветного изображения . . . . .	258
<b>Заключение</b> . . . . .	<b>267</b>
Некоторые итоги и перспективы развития фотографических процессов . . . . .	267
<b>Литература</b> . . . . .	<b>281</b>
<b>Принятые обозначения</b> . . . . .	<b>285</b>