

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СКРЫТОЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

П. В. Мейкляр

ЧАСТЬ I

1

Изменение, производимое светом в фотографическом слое при обычных экспозициях, может быть обнаружено только лишь после воздействия на такой слой проявителя. По этой причине это изменение и называется скрытым фотографическим изображением.

Фотографическая эмульсия представляет собой совокупность мелких кристаллов галоидного серебра, взвешенных в желатине. Эти мелкие кристаллики часто имеют пластинчатую форму. Величина площади проекции одного кристаллика на поверхность фотографического слоя составляет в среднем $0,5-1,0 \mu^2$ для высокочувствительных фотографических слоёв и $0,1-0,3 \mu^2$ для низкочувствительных слоёв. Площадь отдельных кристаллов достигает размера нескольких квадратных микронов. На квадратный сантиметр фотографического слоя приходится от 10^9 до 10^{12} кристаллов, причём они располагаются по толщине слоя во много рядов (до 40—50).

Кристаллы технически изготавливаемых высокочувствительных фотографических слоёв состоят из бромистого серебра с небольшой добавкой иодистого серебра (около 3%). В низкочувствительных слоях, применяемых главным образом для получения позитивного изображения, кристаллы часто состоят из смеси бромистого и хлористого серебра, а иногда только из хлористого серебра.

Кристаллическая ионная решётка галоидного серебра кубическая. Постоянная решётки для бромистого серебра составляет $2,88 \text{ \AA}$ и для хлористого серебра— $2,77 \text{ \AA}$. Энергия связи кристаллической решётки равна 202 ккал/моль для бромистого серебра и 206 ккал/моль для хлористого серебра. Показатель преломления бромистого серебра высок— $2,5$ (для $\lambda = 550 \text{ м}\mu$). Диэлектрическая постоянная бромистого серебра для статических полей близка к 13.

Хлористое серебро совершенно прозрачно в видимой области спектра и, начиная поглощать свет у $400 \text{ м}\mu$, характеризуется сильнейшим поглощением в ультрафиолетовой области спектра с макси-

мумом примерно у 250 $\text{m}\mu$. Кристаллы бромистого серебра имеют желтоватый цвет. Бромистое серебро начинает поглощать свет у 500 $\text{m}\mu$ и также обладает значительным коэффициентом поглощения в ультрафиолетовой области спектра.

При освещении кристаллов AgBr и AgCl ультрафиолетовыми лучами они окрашиваются, т. е. возникает добавочная полоса поглощения в видимой области спектра. В 1928 г. Т. П. Кравец¹ высказал мысль, что в этих кристаллах под действием света образуются мельчайшие коллоидные частицы металлического серебра. Т. П. Кравец исходил при этом из аналогии между фотохимическими процессами, происходящими в щелочно-галогидных и в серебряно-галогидных кристаллах, и указал, что цвет окрашенных кристаллов имеет ту же природу, что и у коллоидных взвесей металлов, т. е. определяется рассеянием света этими частицами.

В настоящее время факт образования под действием света в галоидо-серебряных кристаллах мельчайших частиц серебра считается установленным. Об этом свидетельствуют следующие экспериментальные факты:

1) Савостьянова² и одновременно Гильш и Поль³ наблюдали при освещении кристалла галоидного серебра появление новой полосы поглощения. Эта полоса располагается в видимой области спектра с максимумом у 520—550 $\text{m}\mu$ для хлористого серебра и 670—690 $\text{m}\mu$ для бромистого серебра. Савостьянова рассчитала по формулам оптики мутных сред Рэлея-Ми поглощение системы $\text{Ag}-\text{AgBr}$ и получила хорошее совпадение между экспериментально наблюдаемыми и вычисленными кривыми поглощения.

2) Известно, что при образовании в соли свободного металла диэлектрическая постоянная соли изменяется. При этом диэлектрическая постоянная примеси, присутствующей в соли, может быть найдена, если можно определить количество примеси. Исследование по изменению диэлектрической постоянной при освещении кристалла хлористого серебра произвели Файк и Шаум⁴, причём количество примеси определялось титрованием. Для диэлектрической постоянной примеси они получили величину порядка 1000, что соответствует металлу.

3) Кох и Фоглер⁵ произвели рентгенографическое исследование бромистого серебра по методу Дебая и Шерера. На рентгенограммах кристаллов после освещения появлялись кольца, соответствующие решётке свободного серебра. На рентгенограммах слоёв, отфиксированных после освещения, были видны кольца, также характерные для серебра. Трилла и Мериго⁶ получили аналогичные результаты для дифракции электронов.

4) Кох и Крайз⁷ предприняли исследование по изменению веса кристалла бромистого серебра, подвергающегося освещению. Если считать, что в освещаемом кристалле образуется серебро, то должен освобождаться бром. Кох и Крайз подвешивали кристаллики бром-

стого серебра средним диаметром $(0,4-2,5) \cdot 10^{-4}$ см между горизонтальными пластинами конденсатора и по методу Милликена им удалось обнаружить постепенное уменьшение веса кристалликов при их освещении.

5) Если галоидное серебро поглотит очень большое количество света, значительно большее, чем то, которое необходимо для образования фотографического изображения, то выделяется большое количество серебра. Вейгерт, а также многие другие⁸ определили это количество серебра микрохимическим анализом. Было показано, что с увеличением количества света падающего на фотографический слой, растёт и количество образующегося серебра. Было также установлено, что квантовый выход, рассчитанный на количество поглощённой энергии, близок к единице⁸.

6) Топорцу и Савостьяновой⁹ удалось с помощью ультрамикроскопа визуально наблюдать в $AgBr$ образование новой фазы. При последующем освещении такого окрашенного кристалла красным светом можно было заметить, что эти ультрамикроскопические центры рассасываются и исчезают.

7) Скрытое фотографическое изображение может быть разрушено рядом окислителей, как-то: хромовой кислотой, персульфатом калия или галоидом¹⁰. Эти вещества окисляют металлическое серебро.

8) Данков¹¹ заметил, что при удалении всех ионов брома из кристаллической решётки бромистого серебра оставшиеся ионы серебра составляют кристаллическую решётку металлического серебра. Правда, для этого требуется изменение постоянной решётки в одном направлении.

Нужно сказать, что все приведённые факты, кроме п. 7, относятся только к тем случаям, когда количество света, упавшее на кристаллы галоидного серебра, значительно больше, чем то, которое необходимо для создания скрытого изображения. Если мы хотим считать, что и скрытое изображение состоит из мельчайших частиц серебра, то мы должны сделать некоторую экстраполяцию. Однако нет никаких данных, которые бы указывали на незаконность такой экстраполяции.

Несколько другое предположение было сделано Шварцем и Урбахом¹². При изготовлении фотографической эмульсии на поверхности кристаллов образуется электрический двойной слой. Шварц и Урбах предположили, что этот двойной слой препятствует проявлению эмульсионного кристалла. При действии света на зерно этот двойной слой нарушается в отдельных точках, что и приводит к проявляемости кристалла. Однако в настоящее время известно, что центры скрытого изображения образуются не только на поверхности эмульсионных кристаллов, но и в глубине их, что мало понятно с этой точки зрения. Повидимому, этот двойной слой может только влиять на кинетику проявления, а именно на период индукции.

Вопрос о том, как образуются частицы серебра при освещении галоидного серебра, до сих пор нельзя считать полностью выясненным.

Поглощение света кристаллом галоидного серебра осуществляется ионами галоида. Это следует из аналогии между поглощением света галоидо-серебряными и щёлочно-галоидными кристаллами. Так, сравнительная полоса поглощения всех бромидов щелочных металлов, можно заметить, что их максимумы всегда располагаются примерно в одних и тех же местах. Наблюдается даже расщепление первого пика полос поглощения бромидов и иодидов, соответствующее дублетному расщеплению в спектре поглощения атомов галоида. К сожалению, полосы поглощения кристаллов галоидного серебра сильно размыты, и нельзя заметить таких отчётливо выраженных пиков (кроме AgJ). Однако длинноволновая граница полос поглощения так же, как у щёлочно-галоидных кристаллов, при переходе от хлора к бромю и далее к иоду смещается в сторону более длинных волн.

Сначала было сделано наиболее простое предположение¹³, что при поглощении кванта света электрон иона брома переходит к соседнему иону серебра с образованием атомов серебра и брома. Атомы брома диффундируют сквозь кристалл и, выходя на его поверхность, уходят прочь. С тех пор, как стали считать доказанным, что центры скрытого изображения представляют собой коллоидные частицы серебра, потребовалось сделать дополнительное предположение о том, что эти атомы серебра собираются вместе, образуя группы по крайней мере из нескольких атомов. При этом исходили из аналогии с фотохимическими процессами, происходящими в щёлочно-галоидных кристаллах. Так, известно, что щёлочно-галоидный кристалл можно окрасить и притом самыми разнообразными способами (действие рентгеновских лучей, ультрафиолетовых лучей, введение электронов извне, нагревание кристалла в парах щелочного металла). Появляющаяся при таких условиях жёлтую окраску щёлочно-галоидного кристалла приписывали поглощению света атомами щелочного металла, образовавшимися в кристалле. При нагревании такого кристалла жёлтая окраска переходит в синюю, что соответствует, по видимому, образованию мельчайших частиц металла. Однако в последнее время анализ всех наблюдаемых в щёлочно-галоидных кристаллах явлений привёл исследователей к заключению, что жёлтая окраска вызвана поглощением света не атомами металла, а электронами, расположенными в местах отсутствующих ионов галоида¹⁴. По этой причине не представляется возможным полностью пользоваться аналогией между фотохимическими процессами, происходящими в щёлочно-галоидных и серебряно-галоидных кристаллах, так как в последних ионная проводимость обуславливается только ионами серебра, и все ионы галоида сидят на своих местах (см. § 4). Есть много других

причин, по которым приходится сомневаться в том, что образование центров скрытого изображения проходит через атомарную фазу. Перечислим главные из них.

1. При образовании атомов серебра должна возникать новая полоса поглощения, вызванная этими атомами серебра. Такую полосу поглощения никому не удалось обнаружить, что может, правда, свидетельствовать о том, что эти атомы серебра быстро соединяются в группы. С другой стороны, теоретические подсчёты¹⁵ показывают, что максимум этой полосы поглощения должен располагаться у $\lambda = 520$ м μ для хлористого серебра и у $\lambda = 575$ м μ для бромистого серебра, т. е. в той же области, где наблюдается поглощение более крупных частиц серебра. Это делает чрезвычайно затруднительным обнаружение такой полосы, даже если она существует.

Удалось обнаружить полосу поглощения атомарного серебра, введённого в решётку щёлочно-галогидных кристаллов¹⁶.

2. Боденштейн¹⁷ произвёл теоретические подсчёты энергии образования атома серебра в кристаллической решётке бромистого серебра, пользуясь циклом Борна-Габера. Эта энергия оказалась равной 114 ккал/моль, что соответствует для элементарного акта $\lambda = 255$ м μ . В то же время, как выше указывалось, поглощение бромистого серебра простирается до 500 м μ . Боденштейн пришёл к выводу, что недостающая часть энергии восполняется за счёт энергии конденсации при образовании металлического серебра, что является доводом в пользу образования коллоидных частиц. Хотя последнее, возможно, и правильно с точки зрения общего баланса энергии, но, как указал Теренин¹⁸, мало вероятно, чтобы выделяющаяся энергия конденсации влияла на процесс поглощения света ионом брома.

3. Главным доводом против того, что при поглощении света электрон переходит от иона брома к соседнему иону серебра, является внутренний фотозффект^{19, 20, 21}, наблюдаемый во всех серебряно-галогидных монокристаллах и особенно сильно проявляющийся у хлористого серебра. Фототок практически не зависит от температуры вплоть до температуры жидкого воздуха и лишь при дальнейшем охлаждении кристаллов уменьшается. Кривая спектрального распределения фототока имеет несколько различных характер в работах разных исследователей и зависит от толщины кристалла²². Во всяком случае эта кривая располагается в области собственного поглощения галогидного серебра, что свидетельствует о том, что носителями фототока являются электроны, удалённые светом из ионов галогенида и в дальнейшем мигрирующие по кристаллу. Попыты показали, что длина свободного пробега электрона достаточно велика и сравнима с размерами зёрен фотографического слоя ($\sim 10^{-4}$ см).

Недавно Уэст и Кэрролл²³ наблюдали фототок в освещённых кристаллах фотографического слоя. Было показано, что спектральная кривая фототока соответствует кривой спектральной чувствительности

слоя. Было показано также, что в области малых освещенностей величина фототока пропорциональна освещенности, а со значительным увеличением освещенности растёт пропорционально квадратному корню из неё. Последний результат авторы объяснили тем, что происходит рекомбинация электронов с атомами галоида.

Кириллов¹⁹ обнаружил, что у окрашенных кристаллов AgCl и AgBr возникает дополнительная спектральная полоса фотэффекта, расположенная в области поглощения центров окраски, т. е. фотохимически образованных частиц серебра. Следует поэтому считать, что рассасывание этих частиц под влиянием желтого или красного света начинается с удаления электронов.

Гильш и Поль³ наблюдали, что если на окрашенный кристалл падает свет узкой спектральной зоны из полосы поглощения частиц серебра, то происходит уменьшение поглощения кристалла только вблизи этой спектральной зоны. Этот факт, а также сравнение теоретических кривых поглощения, полученных Савостьяновой для частиц серебра в AgCl и AgBr , с экспериментально наблюдаемыми кривыми поглощения окрашенных кристаллов указывают на то, что при освещении кристаллов синим и ультрафиолетовым светом в них образуются металлические частицы самых разнообразных размеров. Кривая спектрального поглощения такого кристалла является совокупностью большого числа элементарных кривых поглощения частицами разного размера. Мейкляр²¹ обнаружил, что при длительном освещении монокристалла AgCl максимум кривой поглощения постепенно перемещается в сторону более длинных волн, что соответствует по теории Ми укрупнению частиц.

3

Итак, при освещении кристалла галоидного серебра в нём появляются свободные электроны, проходящие по кристаллу довольно большие расстояния. Квантовый выход при этом, по данным Лефелда²⁰, близок к единице. Длина свободного пробега электрона зависит от напряженности электрического поля и от наличия в нём неоднородностей. Повидимому, чем больше в кристалле нарушений, тем длина свободного пробега электрона меньше. С этой точки зрения интересно оценить, где может закрепиться электрон, освобожденный светом. Это существенно потому, что в том месте, где закрепляется электрон, впоследствии и образуется частица серебра.

Во-первых, таким местом может являться поверхность кристалла. Это действительно соответствует опытным фактам. При освещении монокристалла AgCl или AgBr без каких бы то ни было добавок окраска появляется на его поверхности, как на той, которая обращена к источнику света, так и на противоположной. Если поверхностный слой соскоблить, то окраска исчезает.

Во-вторых, такими местами являются всякие местные нарушения идеальной кристаллической решетки, трещины и т. д. Топорец и

Савостьянова⁹ наблюдали, что ультрамикроскопические центры окраски выделяются главным образом вдоль трещин монокристаллов. Это в особенности относится к эмульсионному зерну, где в результате взаимодействия галоидного серебра с желатином создается большое количество местных включений — частицы сернистого серебра²⁵, серебра²⁶ и т. д. Из работы Чибисова с сотрудниками²⁶ следует, что определяющее в этом смысле значение имеет серебро. Эти авторы сопоставили данные микроанализа твёрдой фазы фотографической эмульсии с фотографическими свойствами последней. Оказалось, что образование центров металлического серебра при изготовлении эмульсии определяет её светочувствительность и склонность к образованию вуали. Образование на поверхности эмульсионных кристаллов центров сернистого серебра имеет второстепенное значение. Центры металлического серебра носят название центров светочувствительности в отличие от проявляемых центров скрытого изображения.

В-третьих, такими местами могут быть частицы серебра, образовавшиеся в кристалле при действии первых порций света. Было обнаружено сначала для щёлочно-галоидных кристаллов²⁷, а затем для серебряно-галоидных²⁰, что с увеличением концентрации центров окраски уменьшается длина свободного пробега электрона. Интересно при этом отметить, что центры окраски, образованные при низкой температуре (-170°C), не уменьшают длину свободного пробега электрона, а наоборот увеличивают. Если сопоставить спектральные кривые поглощения кристаллов, окрашенных при разной температуре, с кривыми, вычисленными по теории Ми, то получается, что при низкой температуре образуются более мелкие частицы серебра, чем при комнатной. Отсюда следует, что более мелкие частицы серебра увеличивают длину свободного пробега электрона, в то время как более крупные уменьшают. Если иметь при этом в виду, что наблюдение фототока ведётся при низкой температуре (для уменьшения темнового тока), то отсюда следует, что при этой температуре свободные электроны могут закрепляться лишь на более крупных частицах. Более мелкие частицы серебра, заряжаясь первыми электронами, отталкивают последующие.

В-четвёртых, повидимому, имеется возможность для закрепления свободного электрона и в идеальном кристалле. Ландау²⁸ указал, что электрон, действуя своим электростатическим полем на окружающие ионы решётки, несколько смещает их. Это приводит к изменению поля, действующего со стороны ионов на сам электрон, в результате чего электрон оказывается в более низком энергетическом состоянии и закрепляется. Эта гипотеза была впоследствии развита Пекаром²⁹, что привело к интересным выводам для щёлочно-галоидных кристаллов. Однако надо сказать, что в случае серебряно-галоидных кристаллов это явление не может быть определяющим, так как и светочувствительность фотографических слоёв и длина свободного пробега электрона сильно зависят от наличия примесей.

Таким образом, в эмульсионном кристалле имеется очень большое количество всяких неоднородностей, на которых может закрепляться свободный электрон. Им соответствует целая совокупность энергетических уровней, причём все эти уровни располагаются между полосой проводимости и основной зоной кристалла и, повидимому, примыкают к полосе проводимости. Электрон, закрепившись на уровне, близком к полосе проводимости, может через некоторое время под влиянием теплового движения освободиться. В этом смысле мы получаем аналогию с временным закреплением электронов, имеющим место при фосфоресценции кристаллов.

Освобождённый квантом света электрон может, кроме того, рекомбинировать с атомами галоида. Это явление имеет значение в особенности тогда, когда диффузия атомов галоида из кристалла по каким-нибудь причинам затруднена. Обычно после поглощения кванта света ионом галоида с образованием свободного электрона и атома галоида последний довольно быстро диффундирует к поверхности кристалла. Механизм этой диффузии представляется таким, что электрон соседнего иона галоида переходит к атому, что равноценно переходу атома в противоположном направлении. Этот процесс повторяется много раз, пока атом галоида не выйдет на поверхность кристалла. Возможно также, что при поглощении кванта света и отрыве электрона и атом галоида уходит из узла кристаллической решётки. В дальнейшем он мигрирует по междуузлиям, пока не выйдет на поверхность кристалла.

При увеличении интенсивности падающего на кристалл света увеличивается концентрация свободных электронов и, соответственно, атомов галоида, что приводит к увеличению вероятности их рекомбинации. С другой стороны, для диффузии атомов галоида требуется, хотя и небольшая, тепловая активация, вследствие чего вероятность рекомбинации также увеличивается с понижением температуры. При низкой температуре можно наблюдать флуоресценцию как фотографических слоёв, так и монокристаллов галоидного серебра. Мейдингер⁸⁰ наблюдал флуоресценцию фотографических слоёв, причём цент тяжести спектральной кривой излучения располагался для бромосеребряных слоёв у $\lambda = 550$ м μ и для хлоросеребряных у $\lambda = 470$ м μ . Голуб⁸¹ наблюдал флуоресценцию монокристаллов галоидного серебра, причём максимум спектральной кривой излучения располагался у $\lambda = 540$ м μ *) для бромистого серебра и у $\lambda = 480$ м μ для хлористого серебра. Кроме того, Голуб наблюдал фосфоресценцию монокристаллов хлористого серебра с гиперболическим законом затухания. Последнее как раз свидетельствует о рекомбинационном характере свечения. На это же указывает соотношение между длинами волн, при которых свечение у обеих солей максимально. $\lambda = 540$ м μ соответствует краю

*) В статье Голуба ошибочно напечатано 450 м μ . По его сообщению следует читать 540 м μ .

полосы собственного поглощения AgBr , а $\lambda = 470$ м μ то же для AgCl . Это должно, по видимому, приближённо соответствовать ширине запрещённых зон — 2,3 eV для AgBr и 2,6 eV для AgCl , так как флуоресценция вызывается переходом электронов с нижних уровней полосы проводимости на верхние уровни заполненной полосы (см. рис. 6).

При комнатной температуре, а тем более при повышенной, диффузия атомов брома в кристаллической решётке, по видимому, весьма велика. Это следует, например, из опытов Стасива и Тельтова³², которые нагревали фотохимически окрашенный кристалл AgBr в парах брома и наблюдали, как постепенно, начиная с краёв кристалла к его середине, окраска исчезает. Подсчитав подвижность атомов брома, они пришли к заключению, что при $t = 20^\circ\text{C}$ она по порядку величины близка к 10^6 постоянных решётки в секунду.

Процесс рекомбинации электрона с атомом брома зависит от того, как быстро будут удаляться с поверхности выделяющиеся атомы брома. В фотографическом слое этому способствует желатин, являющийся хорошим акцептором брома. Простое купание фотографического слоя в воде увеличивает его светочувствительность*). Начиная с pH раствора, равной 8 и выше, светочувствительность возрастает ещё резче³². Багдасарьян³⁴ объясняет это тем, что ион гидроксила (особенно при больших концентрациях) отдаёт свой электрон атому брома, выделяющемуся на поверхности зерна, превращая его в ион брома. При этом ион брома не уходит в раствор а остаётся в качестве наружного иона кристаллической решётки AgBr . Багдасарьян показал, что в таких условиях реакция взаимодействия атома брома с ионом гидроксила будет экзотермической.

Таким образом электрон, освободившийся при поглощении кванта света, может либо закрепиться в некоторых местах кристалла, либо рекомбинировать с атомом брома. Так как опыты по определению количества фотохимически образованного серебра указывают на то, что квантовый выход близок к единице, то нужно считать, что при комнатной температуре и средних уровнях освещённости процессы рекомбинации не играют существенной роли. При понижении же температуры квантовый выход уменьшается³⁴, что может быть вызвано рекомбинацией.

Существенное значение для теории образования скрытого изображения представляет вопрос о том, сколько электронов может одновременно находиться в центре закрепления. В самом деле, первый закрепившийся электрон своим электростатическим полем будет отталкивать следующий подходящий электрон. Герни и Мотт³⁶ предположили, что электростатическая энергия второго электрона в поле первого не должна быть больше энергии его теплового движения. Это естественно, так как электроны в полосе проводимости должны двигаться с тепло-

*) Здесь имеет также значение удаление из слоя растворимых солей щелочных металлов, оставляемых в слое при его изготовлении.

выми скоростями. Герни и Мотт считали, что электроны закрепляются главным образом на вкраплениях серебра или сернистого серебра. Эти центры, как выше было сказано, создаются в процессе изготовления эмульсии. Если считать такой центр металлическим шариком в среде с диэлектрической постоянной ϵ , то потенциал на его поверхности равен $\frac{ne}{\epsilon R}$, где n — число сидящих на нём электронов, заряд каждого из которых e и R — радиус шарика. Иначе говоря, должно соблюдаться условие $\frac{ne^2}{\epsilon R} < \frac{3}{2} kT$ или $n < \frac{3}{2} \frac{\epsilon R kT}{e^2}$. Оценить величину R , т. е. размер центра светочувствительности, весьма затруднительно. Вряд ли можно считать, что $R = 5 \cdot 10^{-5}$ см, как это принимают Герни и Мотт. Воспользовавшись данными микрохимического анализа, полученными ранее Шепардом³⁸, и приняв, что молекулы сернистого серебра в процессе изготовления эмульсии группируются в мелкие центры по закону случая, Бэрг³⁷ подсчитал, сколько молекул сернистого серебра должно присутствовать в таком центре. Он пришёл к выводу, что если центром светочувствительности является образование из максимального числа молекул Ag_2S , то оптимальное количество Ag_2S в эмульсии $\left(5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{грамм } \text{Ag}_2\text{S}}{\text{грамм } \text{AgBr}} \right)$ соответствует центрам светочувствительности, состоящим из десяти молекул. Радиус такого центра $R = 3,4 \cdot 10^{-8}$ см. Если принять это значение R , то получается, что n должно быть меньше единицы, т. е. на данном центре одновременно может находиться только один электрон. Даже если предположить, что каждый центр закрепления электронов состоит из 1000 атомов серебра или 1000 молекул Ag_2S , что соответствует $2 \cdot 10^{-7}$ см, то и тогда n получается меньше единицы³⁹ *).

Можно, однако, не согласиться с предположением Герни и Мотта о том, что при расчёте потенциала для столь мелких частиц их следует рассматривать как проводящие шарики. Скорее такую частицу с лишним электроном следует считать точечным зарядом. В этом случае второй электрон также не сможет подойти к частице ближе, чем на расстояние, при котором энергия электростатического отталкивания равна кинетической энергии электрона, т. е. энергии теплового движения. Искомое расстояние l находится из соотношения $\frac{e^2}{\epsilon l} = \frac{3}{2} kT$ или $l = \frac{2e^2}{3\epsilon kT}$, что для комнатной температуры даёт $l = 2 \cdot 10^{-7}$ см, т. е. приблизительно семь постоянных решётки. Таким образом, получается, что в данном центре закрепления не может находиться более одного электрона, до тех пор пока этот электрон не будет нейтрализован положительным зарядом.

*) В цитируемой статье Бэрга³⁹ имеется ошибка, увеличивающая величины потенциалов в 19 раз. Однако и правильные значения потенциалов указывают на то, что n для 1000 атомов меньше единицы.

По современным представлениям, нейтрализация закрепившихся электронов идёт за счёт межрешёточных ионов серебра. Такой механизм был предложен Герни и Моттом⁴⁰. Галоидное серебро, как и ряд других диэлектриков, обладает темновой проводимостью ионного характера. Опытами Тубандта⁴¹ было установлено, что AgCl , AgBr и $\beta\text{-AgJ}$ в темноте являются чисто катионными проводниками, т. е. что перенос заряда обусловлен исключительно ионами серебра. Схема механизма этой проводимости была предложена Я. И. Френкелем⁴². По этой схеме часть ионов, находящихся в узлах кристаллической решётки, способна под влиянием теплового движения покидать эти места и блуждать по кристаллу. Эти ионы называются «межрешёточными» ионами. Ионная проводимость по этой схеме определяется перемещением в электрическом поле межрешёточных ионов, а также перемещением свободных мест — «дырок» — посредством перехода на них соседних ионов решётки. Теория даёт следующее выражение для проводимо-

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{1}{2} W_0 + U\right) / kT}$$

сти кристалла $\sigma = \sigma_0 e$ где W_0 — энергия активации, необходимая для перехода иона в межрешёточное состояние, и U — энергия активации, необходимая для перехода межрешёточного иона из одного междуузлия решётки в соседнее. Действительно, исследования по ионной проводимости серебряно-галоидных кристаллов показали, что всегда имеется экспоненциальная зависимость проводимости от температуры. Лефельд⁴³ обнаружил, что кривая зависимости логарифма проводимости монокристаллов от температуры (точнее от $1/T$) состоит из двух прямых с разным наклоном, переходящих одна в другую приблизительно при 0°C (рис. 1). Высокотемпературная часть кривой имела в опытах Лефельда больший наклон и была одинаковой для всех образцов монокристаллов. Низкотемпературная часть кривой была более пологой, и её расположение зависело от истории данного образца, хотя всякий раз эти прямые линии располагались параллельно друг другу. Такие же данные были получены впоследствии Кохом и Вагнером⁴⁴ и Шапиро и Кольтгофом⁴⁵. Условия опытов Шапиро и Кольтгофа, повидимому, наиболее близки к условиям, в которых находятся кристаллы фотографической эмульсии, так как авторы имели дело с порошками AgBr , которые были подвергнуты спрес-

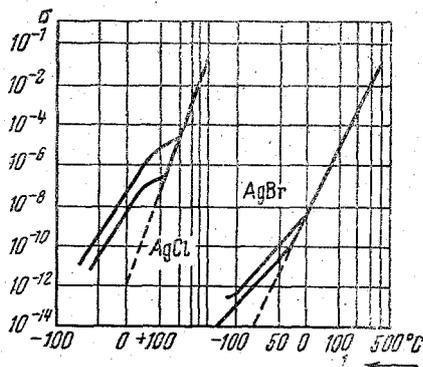


Рис. 1. Ионная проводимость галоидно-серебряных монокристаллов (по Лефельду).

совке или спеканию. Хотя прямые Шапиро и Кольтгофа оказались параллельными соответствующим прямым других авторов, но область температур, при которых высокотемпературная прямая переходит в низкотемпературные, располагалась при более высоких температурах около 80°C . По этой причине и само значение проводимости при 20°C оказалось на 1—3 порядка выше чем у Лефельда и у Коха и Вагнера.

По величине проводимости нельзя определить отдельно значения W_0 и U . Поэтому Кох и Вагнер вводили в кристаллы AgCl и AgBr небольшие примеси галоидных солей свинца и кадмия. Введение этих примесей значительно увеличивает проводимость кристалла. Так, добавление 1% CdCl_2 увеличивает проводимость AgCl при 200°C более чем в 100 раз. Каждый двухвалентный ион кадмия замещает два иона серебра, вследствие чего в решётке появляется дополнительное постоянное количество пустых мест — «дырок». При высокой температуре к этим «дыркам» добавляются ещё и «дырки», вновь образующиеся под влиянием теплового движения. При низкой температуре количество последних мало, подвижность же их такая же, как в чистом кристалле. Поэтому при низкой температуре проводимость смешанного

кристалла пропорциональна $e^{-\frac{U}{kT}}$, т. е. зависит от температуры только через подвижность. Кох и Вагнер сделали предположение о том, что подвижность «дырок» приблизительно равна подвижности межрешётчных ионов серебра, и нашли для W_0 и U значения, приведённые в табл. I.

Таблица I

Соль	AgCl	AgBr
W_0 (в eV)	1,1	0,87
U (в eV)	0,26	0,36

Шапиро и Кольтгоф нашли для AgBr следующие значения: $W_0 = 0,86$ eV и $U = 0,36$ eV. Эти авторы считают, что при низкой температуре проводимость определяется постоянным количеством «дырок», «замораживающихся» на поверхности кристаллов или вблизи нарушений, и что она пропорциональна площади поверхности элементарных спрессованных кристалликов. Недавно Брекенидж⁴⁶ определил величину U для кристаллов AgCl по величине диэлектрической поляризации при наложении поля звуковой частоты (10^3 герц). Этот автор нашёл для U также значение 0,26 eV и, кроме того, получил дополнительную величину $U' = 0,21$ eV, которую он приписал работе активации для диффузии «дырок». По данным Коха и Вагнера, можно определить концентрацию межрешётчных ионов Ag^+ и соответственно «дырок» при комнатной температуре. Она оказывается 10^{-6} — 10^{-5} для AgBr и 10^{-8} — 10^{-7} для AgCl .

Цименс⁴⁷ измерял скорость обмена ионами серебра между фотографическим слоем и раствором, содержащим ионы радиоактивного

изотопа серебра. Из его данных следует, что ионная проводимость в зёрнах фотографического слоя должна быть примерно в десять раз больше той, которую нашли Кох и Вагнер.

В таблице II сведены данные по ионной проводимости бромистого серебра при комнатной температуре, полученные разными авторами.

Таблица II

Автор	Кох и Вагнер (для монокристаллов)	Шапиро и Кольгоф (для прессованных порошков)	Цименс (для фотографического слоя)
σ $ом^{-1} см^{-1}$	10^{-8}	$10^{-7} - 10^{-5}$	10^{-7}

Таким образом, все приведённые данные указывают на то, что в галогидосеребряных кристаллах наблюдается заметная ионная проводимость, причём переносчиками заряда являются межрешёточные ионы серебра и «дырки». При этом кристаллы с относительно большой поверхностью обладают большей проводимостью.

Согласно теории Герни и Мотта, процесс образования центра скрытого изображения происходит следующим образом. При поглощении кванта света освобождается электрон иона брома, который мигрирует по кристаллу, пока не закрепляется на центре светочувствительности. Под влиянием создавшегося электростатического поля притягивается межрешёточный ион серебра, оказавшийся в данный момент ближайшим, который нейтрализует электрон. При этом центр светочувствительности вырастает на один атом серебра. Этот процесс несколько раз повторяется, в результате чего образуется достаточно крупный проявляемый центр скрытого изображения. Существенное значение для теории образования скрытого изображения имеет оценка времени, которое необходимо для нейтрализации закрепившегося электрона. Это время можно легко подсчитать⁸⁶. Поле, создаваемое электроном

на расстоянии r , будет $E = \frac{e}{\epsilon r^2}$. Это поле вызовет движение к центру светочувствительности межрешёточных ионов серебра, причём общий ток, обусловленный этими ионами, $i = 4\pi r^2 j = 4\pi r^2 \frac{\sigma}{2} E = \frac{2\pi\sigma e}{\epsilon}$.

Здесь j — плотность тока, а в качестве проводимости фигурирует $\frac{\sigma}{2}$, так как следует учитывать только движение ионов. Отсюда время, потребное для нейтрализации заряда одного электрона, $t = \frac{\epsilon}{2\pi\sigma}$. Считая $\epsilon = 13$, а $\sigma_{20^\circ C} = 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1} = 9 \cdot 10^4$ абс. ед., получаем, что $t_{20^\circ C} = 2 \cdot 10^{-5}$ сек. Для температуры $-50^\circ C$ это время уже составляет 0,02 сек. При температуре жидкого воздуха это время, повидимому, порядка часа.

Приведённый здесь расчёт следует иметь в виду при рассмотрении кинетики образования центров скрытого изображения при разной освещённости слоя и соответственно при разных продолжительностях освещения. Так, если на кристалл бромистого серебра падает свет большой интенсивности, то в кристалле одновременно образуется большое число свободных электронов. В этом случае может не успеть произойти нейтрализация первого электрона, попавшего на центр закрепления до того, как подойдёт следующий. Однако выше было показано, что два электрона не могут одновременно находиться на одном центре. По этой причине при интенсивном освещении кристалла электроны будут закрепляться в большом числе центров, что приведёт к образованию большого количества более мелких частиц серебра. Это было экспериментально показано Мейкляром²⁴ для монокристаллов хлористого серебра, причём в этой работе величина фотохимически образованных частиц серебра оценивалась по спектральной кривой поглощения света этими частицами путём сравнения с такими же кривыми, вычисленными по теории Ми. Аналогичные условия образования частиц серебра наблюдаются при низкой температуре даже при слабом освещении, так как в этом случае время нейтрализации одного закрепившегося электрона очень велико, и также образуется большое число мелких частиц. Это показано в работе Лэле⁴⁸.

Повидимому, при интенсивном освещении кристалла галоидного серебра при комнатной температуре, когда налицо и большая концентрация свободных электронов, и достаточная концентрация межрешёточных положительных ионов серебра, есть некоторая вероятность их соединения с образованием атомов серебра. Однако такой атом серебра, по всей вероятности, обладает ничтожной подвижностью вследствие своего сравнительно большого размера. Во всяком случае, в настоящий момент невозможно судить о том, как этот атом серебра может участвовать в образовании скрытого изображения.

При интенсивном освещении кристалла, когда одновременно образуется большое число свободных электронов, часть из этих электронов закрепляется на сравнительно «неглубоких»*) центрах и, повидимому, в дальнейшем они могут под влиянием теплового движения освобождаться. Даже в том случае, если произойдёт нейтрализация этих электронов ионами серебра, но количество атомов в центре будет очень мало, возможно тепловое рассасывание такого центра. По этой причине процесс образования центров скрытого изображения, повидимому, идёт и после окончания освещения кристалла.

Аналогично этому, при очень слабом освещении кристалла, когда малое число центров скрытого изображения растёт очень медленно, одновременно с ростом центров может идти и тепловое рассасывание. Это находится в согласии с результатами опытов, проведённых с фотографическими слоями (см. часть II).

*) В энергетическом смысле.

5

Таким образом образование центров скрытого изображения сводится к постепенному росту центров светочувствительности до такого размера, когда центр становится проявляемым. Центры светочувствительности создаются в процессе изготовления фотографической эмульсии. При проявлении зёрен фотографического слоя ионы проявителя отдают свои электроны центрам скрытого изображения. Поэтому следует считать, что электронные уровни центров светочувствительности располагаются выше уровня электрона, соответствующего иону проявителя, а уровни центров скрытого изображения располагаются ниже уровня иона проявителя. Иначе говоря, с увеличением размера частицы серебра электронные уровни должны опускаться. Это значит, что работа выхода электрона в полосу проводимости кристалла для более мелкой частицы должна быть меньше, чем для более крупной. Это значит также, что с увеличением размера металлической частицы, фотохимически образованной в кристаллической решётке галоидного серебра, спектральная кривая поглощения света должна перемещаться в более коротковолновую область спектра. Такая закономерность была логически выведена Бэргом⁴⁹, но не была экспериментально подтверждена прямыми опытами.

Для более крупных частиц серебра, образующихся в кристалле после действия на него большого количества света, наблюдается обратная закономерность. С увеличением количества поглощённого света спектральная кривая поглощения кристаллов AgBr, соответствующая фотохимически образующимся частицам серебра, смещается в сторону длинных волн^{21,48}. Это находится в соответствии с теоретическими кривыми поглощения, полученными исходя из теории рассеяния света мелкими металлическими частицами Ми. Эти теоретические кривые смещаются в сторону длинных волн при увеличении размера частиц. Правда, размер частиц в последнем случае намного превышает размер центров скрытого изображения и характер поглощения, принятый Ми, совершенно отличен от фотоэлектрического поглощения, рассматриваемого Бэргом. Однако область спектрального поглощения центров скрытого изображения, полученная из исследований по рассасыванию скрытого изображения (см. часть II), совпадает с областью поглощения крупных частиц серебра. Поэтому остаётся неясным, как совместить высказанную Бэргом гипотезу с закономерностями, наблюдаемыми для крупных частиц серебра.

6

Выше указывалось, что если окрашенный кристалл галоидного серебра осветить красным светом, то окраска бледнеет. Происходит фотохимическое рассасывание частиц серебра. Было замечено, что если осветить окрашенный кристалл поляризованным красным светом, то такой кристалл становится дихроичным. Это явление тщательно

исследовалось Чердынцевым⁵⁰. Чердынцев предположил, что поляризованный свет производит ориентированное рассасывание частицы серебра соответственно направлению электрического вектора, превращающее частицы серебра в эллипсоиды, направленные своими большими полуосями в одну сторону. Такая система частиц дихроична. Чердынцев применил к такой системе теорию рассеяния света эллипсоидальными частицами Ганса и получил хорошее соответствие между теорией и опытом.

Вейгерт⁵¹ наблюдал подобные явления на фотографическом слое. Этот автор обнаружил, что если фотографический слой сначала осветить белым поляризованным светом, а затем красным, также поляризованным, то фотографическое изображение получается дихроичным. Это хорошо заметно в том случае, если количество света при первом освещении настолько велико, что создаёт видимое изображение и без проявления. Если же результат первого освещения заметен только после проявления, то дихроизм может быть обнаружен только у очень мелкозернистых слоёв, так как в обычных слоях происходит деполаризация при рассеянии света кристаллами слоя.

ЧАСТЬ II

1

Если фотографический слой облучать рядом последовательно увеличивающихся порций лучистой энергии, то после проявления мы получим ряд почернений со всё увеличивающейся плотностью. Графическая зависимость плотности почернения D , получаемой на фотографическом слое, от логарифма упавшего на слой количества лучистой энергии $\lg H$ носит название характеристической кривой. Типичная характеристическая кривая изображена на рис. 2. Тангенс угла наклона кривой к оси абсцисс в каждой точке носит название градиента плотности, а для прямолинейного участка кривой — коэффициент контрастности или, сокращённо, гаммы (γ).

Светочувствительность фотографического слоя S определяется по количеству освещения, необходимому для некоторого определённого фотографического действия. Например, светочувствительностью может быть названа величина, обратная количеству освещения H , создающему на слое плотность почернения 0,2 над плотностью вуали D_0 :

$$S = \frac{1}{H_{D=D_0+0,2}}$$

Естественно, что светочувствительность различна при действии лучистых потоков разного спектрального состава. Поэтому часто бывает необходимо знать спектральную светочувствительность

слоя S_λ , т. е. чувствительность к монохроматическому свету. Эта величина определяется как обратная количеству освещения монохроматическим излучением, создающему на слое плотность почернения, равную единице сверх вуали

$$S_\lambda = \frac{1}{H_{D=D_0+1,0}}$$

Светочувствительность современных фотографических слоёв колеблется в очень широких пределах.

В пределах данного фотографического слоя нужно увеличить количество освещения в десятки, а иногда сотни раз, чтобы плотность почернения возросла от еле заметной до приближающейся к максимальной. Так как плотность почернения приблизительно пропорциональна количеству проявленных кристаллов, то это значит, что количество квантов, которое должно упасть на эмульсионный кристалл для того, чтобы он стал проявляемым, колеблется для разных кристаллов в очень широких пределах.

Некоторое время назад⁵² пытались объяснить такое поведение фотографического слоя, исходя из предположения о том, что все эмульсионные кристаллы обладают одинаковой удельной светочувствительностью, т. е. учитывая лишь различия в площади сечения кристаллов, перпендикулярной к направлению светового потока.

Если средняя площадь эмульсионного кристалла a , а количество квантов, упавших за время экспозиции на 1 см^2 слоя n , то вероятность того, что на зерно упадёт k квантов, находится по формуле Пуассона

$$P_k = \frac{e^{-an} (an)^k}{k!}$$

Поэтому число кристаллов, на которое упадёт k квантов,

$$m_k = NP_k,$$

где N — общее число кристаллов. Если считать, что кристалл станет проявляемым после того, как на него упадёт r или больше квантов, то число проявляемых кристаллов будет

$$m = N \sum_{k=r}^{\infty} P_k = N \sum_{k=r}^{\infty} \frac{e^{-an} (an)^k}{k!},$$

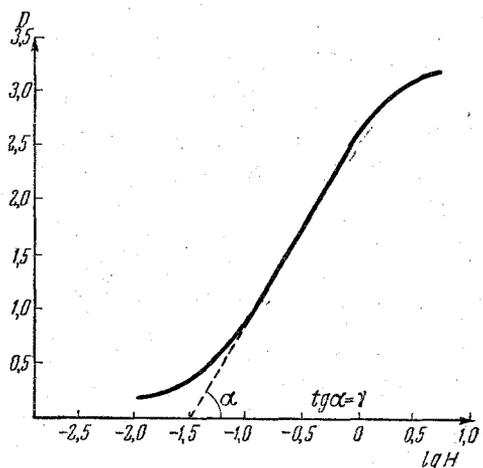


Рис. 2. Характеристическая кривая.

что можно написать в виде

$$\frac{m}{N} = 1 - e^{-an} \sum_{k=0}^{r-1} \frac{(an)^k}{k!}.$$

Если $r = 1$, т. е. достаточно попадания на кристалл одного кванта, чтобы он стал проявляемым, то $\frac{m}{N} = 1 - e^{-an}$. Действительно, при действии на фотографический слой α -частиц эта формула оказывается полностью применимой, что свидетельствует о том, что достаточно попадания одной α -частицы

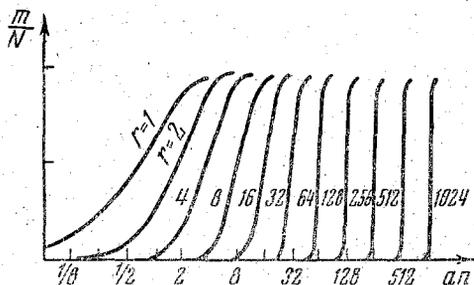


Рис. 3. Зависимость $\frac{m}{N}$ от an при разных r .

на эмульсионный кристалл, чтобы последний стало проявляемым. Если же построить графики зависимости $\frac{m}{N}$ от an при разных r , то получается семейство кривых, изображённых на рис. 3. Если сопоставить эти кривые с характеристическими кривыми, то оказывается, что теоретические кривые слишком круты уже при $r > 4$. Так как известно, что на эмульсионный кристалл в

действительности падает во время освещения значительно большее число квантов, то следует считать, что исходное положение несправедливо, т. е. разные кристаллы могут обладать разной светочувствительностью. При этом рассмотрении не учитывается поглощение света в слое, в результате которого до нижних кристаллов слоя доходит значительно меньше света, чем до верхних. Однако учёт и этого фактора не даёт возможности полностью объяснить форму характеристической кривой. Уэбб⁵³ предложил несколько наиболее вероятных функций распределения кристаллов по светочувствительности $f(r)$, среди которых, по его мнению, наиболее вероятной является $f(r) = \alpha e^{-k \left(\ln \frac{r}{r_0}\right)^2}$, где α и r_0 — постоянные для данного слоя параметры. Если ввести функцию $f(r)$ в уравнение Пуассона, то получится

$$\frac{m}{N} = \sum_{r=r_{\min}}^{r=r_{\max}} f(r) \sum_{k=r}^{\infty} \frac{e^{-an} (an)^k}{k!}$$

или, выражая эту зависимость для плотности почернения,

$$D = D_{\max} \sum_{r=r_{\min}}^{r=r_{\max}} \alpha e^{-k \left(\ln \frac{r}{r_0}\right)^2} \sum_{k=r}^{\infty} \frac{e^{-an} (an)^k}{k!}.$$

Уэбб показал, что эта функция при правильном подборе параметров α и r_0 является довольно хорошим аналитическим выражением характеристической кривой (вернее, кривой зависимости D от H).

Разумеется, из того факта, что эмульсионный кристалл становится проявляемым после падения на него r квантов, не следует, что при этом в кристалле образуется r атомов серебра. Во-первых, не все r квантов поглощаются кристаллом и, во-вторых, не все поглощённые кванты участвуют в образовании центров скрытого изображения. Уэбб попытался использовать старые данные Слейда и Тоя⁵⁵ по поглощению света бромистым серебром для оценки того, какая доля из упавших на кристалл квантов поглощается. Он получил для однослойного препарата (слой с одним рядом кристаллов) кривые зависимости $\frac{m}{N} = f(\epsilon an)$, где ϵ — коэффициент поглощения света.

Эти кривые, построенные для разных длин волн, оказались в начальном участке очень близкими друг другу, что свидетельствовало о том, что процесс образования скрытого изображения после акта поглощения света одинаков для всех длин волн. Сравнивая кривые зависимости доли проявленных зёрен от количества поглощённого света с теоретическими кривыми, полученными, исходя из теории вероятности, Уэбб пришёл к заключению, что в процессе образования скрытого изображения участвует около одной четверти поглощённых зёрном квантов.

Багдасарьян⁵⁶ предложил иной путь для нахождения аналитического выражения характеристической кривой. Он предположил, что в каждом зерне имеется большое число центров светочувствительности разного размера. Различным центрам светочувствительности соответствуют уровни потенциальной энергии разной глубины. На мелких уровнях электрон не может надолго задержаться, и такой центр светочувствительности не может стать центром скрытого изображения. Центры скрытого изображения образуются в тех центрах светочувствительности, которым соответствуют электронные уровни наибольшей глубины. Поэтому светочувствительность зёрен определяется, по Багдасарьяну, характером распределения на них центров светочувствительности. Багдасарьян показал, что если предположить, что число центров светочувствительности, соответствующих данной глубине электронных уровней, пропорционально этой глубине, то доля проявляемых зёрен $\frac{m}{N}$ зависит от логарифма количества освещения $\lg H$ по формуле

$$\frac{m}{N} = 1 - e^{-A(\lg H - \lg B)^2},$$

где A и B — постоянные для данного слоя. Багдасарьян показал, что такое выражение хорошо согласуется с экспериментальными характеристическими кривыми.

При погружении освещённого слоя в проявитель последний реагирует, во всяком случае в начале проявления, только с поверхностью эмульсионных кристаллов. Если проявитель не содержит веществ, в которых растворяется бромистое серебро, или их мало, то вопрос о том, будет ли данный кристалл проявляемым, решается тем, есть ли на поверхности кристалла центры скрытого изображения. Это имеет место для большинства применяемых проявителей.

Ходжсон⁵⁷ погружал освещённые однослойные препараты эмульсионных кристаллов в проявитель до появления первых следов почернения и затем рассматривал их под микроскопом. Он обнаружил, что проявление кристалла начинается в отдельных его точках. Сведберг⁵⁸, проделав аналогичный опыт, получал изображения частично проявленных кристаллов слоя так, что размеры всех этих изображений были одинаковы. Если бы центры, с которых начинается проявление, были расположены равномерно по глубине кристалла, то на изображении кристаллов их было бы относительно больше в центральной части, чем на краях изображения. В действительности число центров проявления оказалось относительно большим на краях изображений кристаллов. Из этого Сведберг сделал вывод, что проявление начинается в отдельных точках поверхности кристаллов. Иначе говоря, проявляемые центры скрытого изображения обычно располагаются на поверхности кристаллов. К этому же заключению можно прийти на основании данных Чибисова⁵⁹.

Однако и внутри кристаллов фотографического слоя образуются центры скрытого изображения. Они мало влияют на процесс проявления, если в проявителе не присутствуют растворители бромистого серебра, делающие эти центры доступными действию проявителя, но могут в некоторых случаях иметь определяющее значение. Добавление к проявителю ряда веществ даёт возможность проявить эти «глубинные» центры скрытого изображения. В этом направлении было предпринято много работ⁶⁰, причём в настоящее время для разделения поверхностного и глубинного скрытого изображения используются следующие приёмы⁶¹:

1. Проявитель, не содержащий растворителей бромистого серебра и поэтому взаимодействующий только с центрами скрытого изображения, расположенными на поверхности. Таким проявителем часто является глициновый, без сульфита.

2. Отбеливающая ванна, окисляющая центры скрытого изображения, расположенные на поверхности. Для этого применяются окислители, в частности разбавленный раствор хромовой кислоты (1%).

3. Проявитель, содержащий растворители галоидного серебра. После удаления расположенных на поверхности центров скрытого изображения с помощью отбеливающего раствора удаётся этим проявителем проявить «глубинные» центры. В качестве растворителей

галоидного серебра применяется гипосульфит в слабой концентрации (1%) и др. Другим способом проявления «глубинных» центров является физическое проявление после фиксирования.

В последнее время большое количество исследований по распределению центров скрытого изображения кристалла было сделано. Это с сотрудниками⁶². Эти авторы различают три вида пространственного распределения центров: а) на поверхности, б) непосредственно вблизи поверхности (не дальше, чем на расстоянии, равном 10 постоянным решётки) и в) в глубине эмульсионного кристалла. По мнению авторов, центры скрытого изображения, расположенные в глубине зёрен, обычно принимают участие в процессе проявления только при падении на зерно очень большого количества света, соответствующего соляризации. Исследования показали⁶¹, что с увеличением освещённости слоя возрастает относительное количество центров скрытого изображения, образующихся в глубине эмульсионного кристалла. То же происходит при понижении температуры фотографического слоя. Это легко понять на основании фотохимических исследований (см. ч. I, § 4). Как с увеличением освещённости, так и с понижением температуры образуется большее число более мелких центров скрытого изображения в глубине кристалла, в то время как при слабом освещении и высокой температуре образуется малое число крупных центров, главным образом на поверхности.

3

Как общая светочувствительность фотографического слоя, так и его спектральная чувствительность зависят от температуры, при которой экспонируется слой. С понижением температуры светочувствительность слоя в области собственного поглощения $AgBr$ уменьшается вплоть до самых низких температур. По данным Бартеневой и Гороховского⁶³, уменьшение температуры от $+20^\circ$ до $-60^\circ C$ приводит к уменьшению светочувствительности слоя примерно в два раза. По данным Бэрга и Мендельсона⁶⁴, при температуре жидкого воздуха светочувствительность слоя составляет около 7% от её значения при комнатной температуре, а при температуре жидкого водорода — около 4%. С понижением температуры уменьшается гамма слоя. По данным Мейдингера⁶⁵, при понижении температуры уменьшается и количество фотохимически образующегося серебра. По данным этого же автора зависимость светочувствительности от температуры заметно различна для фотографических слоёв с разным размером эмульсионного кристалла. Так, для крупнозернистых слоёв эта зависимость значительно меньше, чем для мелкозернистых. Кроме того, как установил Уэбб⁶⁵, зависимость светочувствительности слоя от температуры различна при разных уровнях освещённости. При интенсивном освещении слоя светочувствительность монотонно уменьшается с понижением температуры, в то время как при слабом

освещении с понижением температуры светочувствительность сначала возрастает примерно до температуры -60°C , а затем тоже уменьшается.

Выше рассматривались (ч. I, § 4) условия образования центров скрытого изображения при низкой температуре. Ввиду того, что затруднена нейтрализация закрепляющихся электронов, образуется большое количество мелких центров скрытого изображения. При низкой температуре затруднена также диффузия атомов брома из кристалла. Поэтому при низкой температуре наблюдается флуоресценция, вызванная рекомбинацией электронов с атомами брома. Это также проявляется в уменьшении светочувствительности слоя.

Нейтрализация закрепившихся электронов с образованием центров скрытого изображения происходит, по видимому, только при нагревании фотографического слоя, так как при нагревании освобождаются межрешёточные ионы серебра, способные произвести нейтрализацию. Однако, как было указано выше, в данном центре закрепления может находиться лишь один электрон. Так как центр скрытого изображения состоит из нескольких атомов серебра, то следует считать, что при нагревании освобождаются также электроны из «неглубоких» (в энергетическом смысле) центров, которые затем переходят на центр скрытого изображения. Такое предположение подтверждается, с одной стороны, работой Уэбба и Иванса⁶⁶, а с другой, — Бэрга⁶⁷. Уэбб и Иванс сравнивали результат непрерывного освещения фотографического слоя при температуре жидкого воздуха с результатом прерывистого освещения, когда в промежутках между отдельными экспозициями слой нагревался до комнатной температуры (нейтрализация). При этом в обоих случаях количество освещения было одинаково. Оказалось, что чем больше делается перерывов в освещении, сопровождаемых нагреванием, тем больше фотографическое действие света. Бэрг освещал фотографический слой при температуре жидкого воздуха сначала синим светом, а затем смешанным излучением, состоящим из синего и красного света. В этом случае сначала малые плотности почернения увеличивались, а большие уменьшались (см. ч. II, 5), а затем, при дальнейшем длительном освещении, все плотности почернения стали постепенно возрастать. Бэрг объяснил такой результат тем, что красный свет освобождает электроны из более «мелких» центров закрепления с переводом их в более «глубокие» центры светочувствительности. Глубина расположения «мелких» центров, по оценке Бэрга, менее $0,8\text{ eV}$, а «глубоких» — $1-2\text{ eV}$ (см. ч. II, 5).

В соответствии с тем, что при низкой температуре образуется большее число более мелких центров скрытого изображения, Бэрг, Мерридж и Стивенс⁶¹ показали, что при низкой температуре образуется относительно больше «глубинных» центров скрытого изображения.

В фотохимии известен закон взаимозаменяемости или закон Бунзена-Роско. Этот закон утверждает, что результат фотохимического действия зависит только от количества падающего света, т. е. от произведения интенсивности света (E) на время освещения (t), независимо от численных значений E и t в отдельности. Этот закон, введённый для газовых фотохимических реакций, оказался несправедливым для фотографического слоя. Существуют некоторое оптимальное время освещения и соответственно оптимальная величина освещённости, при которых светочувствительность максимальна. При больших и меньших временах освещения и соответственно меньших и больших значениях освещённости светочувствительность фотографического слоя меньше оптимальной. Поэтому, если построить кривую зависимости логарифма количества освещения, необходимого для получения некоторого фотографического эффекта (напр., $D = 1$), от времени освещения, то кривая будет иметь вид, изображённый на рис. 4. В соответствии с двумя крыльями этой кривой говорят об отклонениях от закона взаимозаменяемости при малых и больших временах освещения.

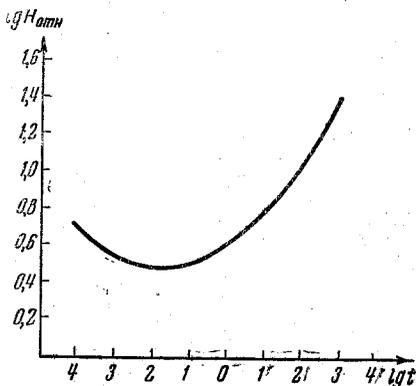


Рис. 4. Кривая, выражающая отклонения от закона взаимозаменяемости.

С уменьшением времени освещения ниже оптимального при одновременном увеличении освещённости увеличивается число электронов, освобождаемых светом за данный промежуток времени. Поэтому не успевает происходить нейтрализация электронов, закрепляющихся на центрах светочувствительности, и образуется большее число более мелких центров (ч. I, 4) и притом в большей степени в глубине кристалла (ч. II, 2). При этих условиях образуются не только проявляемые центры скрытого изображения, но также и не проявляемые центры, которые Бэрг³⁹ предложил называть субцентрами: существование этих субцентров следует из формы начального участка кривой зависимости плотности почернения D от времени освещения t (не $\lg t$)⁶⁸. Если бы не было субцентров, то наклон этой части кривой к оси абсцисс не увеличивался бы с увеличением t . В действительности (рис. 5, кривая a) при высоком уровне освещённости наклон кривой вначале постепенно увеличивается. Это значит, что в начальных стадиях освещения кристаллов продукты фотохимической реакции накапливаются и облегчают образование центров скрытого изображения на последующих стадиях освещения. В самом деле на

этом участке кривой сумма плотностей почернения, полученных при двух независимых экспозициях, меньше чем плотность почернения, получаемая при единой суммарной экспозиции. Существование этих непроявляемых субцентров подтверждается также тем фактом, что предварительное интенсивное освещение фотографического слоя увеличивает его светочувствительность к последующему действию слабого излучения. При таком порядке двукратного освещения слоя результирующая плотность почернения всегда получается большей,

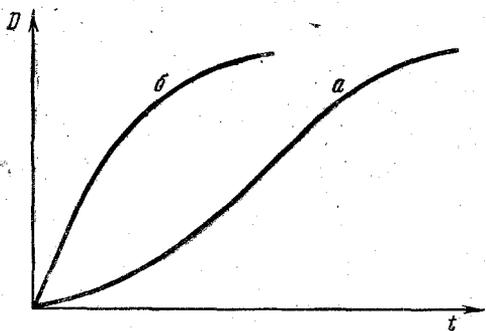


Рис. 5. Зависимость плотности почернения от времени освещения при большой освещенности (а) и малой освещенности (б).

чем при обратном порядке⁶⁹, особенно в области малых плотностей почернения⁷⁰. С увеличением времени освещения выше оптимального светочувствительность слоя, как было сказано выше, также уменьшается. Уэбб⁶⁹ предположил, что в этом случае центры скрытого изображения образуются так медленно, что частично успевают рассасываться под влиянием теплового движения. Во всяком случае (ч. I, 4), образуется малое число крупных центров скрытого изображения. При этих условиях субцентры образуются в значительно меньшем количестве, и зависимость D от t при малом уровне освещенности имеет вид кривой b на рис. 5, т. е. она не обладает участком с увеличивающимся наклоном к оси абсцисс.

Таким образом, процессы, уменьшающие светочувствительность слоя, при высоком уровне освещенности, имеют место в конце освещения его, а при низком уровне освещенности — вначале. Это соответствует тому, что если хотят исключить уменьшение светочувствительности, определяемое очень интенсивным и кратковременным освещением слоя, то нужно применить последующее слабое длительное освещение, и, наоборот, если хотят исключить уменьшение светочувствительности, вызванное очень слабым и длительным освещением, то нужно применить предварительное интенсивное и кратковременное освещение слоя.

Всё это было показано в работе Буртона и Бэрга⁶⁸.

Эти авторы показали также, что при длительном хранении фотографического слоя мелкие субцентры рассасываются, частично дополняя более крупные субцентры до проявляемого размера, вследствие чего увеличивается плотность почернения слоя. Повышение температуры ускоряет этот процесс⁷¹.

Тот факт, что после образования в зерне субцентров увеличивается светочувствительность зерна к последующему действию слабого света, объясняется следующим образом. Поскольку в зерне уже существуют стабильные центры закрепления электрона, последующее тепловое рассасывание центров скрытого изображения в процессе их образования не будет происходить.

Величина отклонений от закона взаимозаменяемости зависит от температуры⁶⁵. При уменьшении температуры всё крыло кривой $\lg H = f(\lg t)$, соответствующее коротким временам освещения, сдвигается в сторону более длительных времён освещения. Туда же перемещается и величина оптимального времени освещения. Это легко понять, так как уменьшение температуры влечёт за собой уменьшение подвижности межрешёточных ионов серебра, вследствие чего нейтрализация закрепляющихся электронов происходит медленнее. При длительных временах освещения с уменьшением температуры уменьшается вероятность рассасывания медленно растущего центра. По этой причине светочувствительность сначала возрастает. При дальнейшем понижении температуры оптимальное время освещения сдвигается настолько сильно в область больших времён, что практически все времена являются «короткими», т. е. становятся меньше оптимального. Тогда светочувствительность слоя и при любых временах освещения уменьшается с понижением температуры. При температуре жидкого воздуха, когда тепловое движение практически отсутствует, кривая зависимости $\lg H$ от $\lg t$ для данной плотности почернения D является прямой, параллельной оси абсцисс, т. е. выполняется закон взаимозаменяемости.

Особый интерес представляет отклонение от закона взаимозаменяемости при весьма кратких временах освещения. Бэрг⁷² обнаружил, что при $t = 20^\circ\text{C}$, начиная с времён, близких 10^{-5} сек. и менее, выполняется закон взаимозаменяемости. Это удаётся объяснить, если принять, что это время как раз соответствует времени нейтрализации закрепившегося электрона межрешёточным ионом серебра. Если воспользоваться оценкой этого времени, приведённой выше (ч. I, 4) и дающей $t = 2 \cdot 10^{-5}$ сек.*), то получается хорошее совпадение между опытом и теорией. Это совпадение подтверждает гипотезу о том, что в данном центре закрепления может находиться только один избыточный электрон. Действительно, если бы число избыточных электронов, которые могут находиться в центре закрепления, было n , то соответствующее время было бы $t = \frac{\epsilon}{2\pi n \lambda}$ (см. ч. I, 4), что в n раз уменьшало бы время, начиная с которого не выполняется закон взаимозаменяемости. Так как центр скрытого изображения

*) Бэрг это время оценил в $2 \cdot 10^{-4}$ сек., так как он пользовался единственными в то время данными по ионной проводимости монокристаллов бромистого серебра, полученными Кохом и Вагнером (см. ч. I, 4).

должен состоять по меньшей мере из нескольких атомов серебра, то следует считать, что дополнение центра скрытого изображения до проявляемого размера происходит после окончания таких коротких выдержек (см. ч. I, § 3 и 4). Бэрг также показал, что с понижением температуры время, начиная с которого не выполняется закон взаимозаменяемости, сдвигается в сторону больших времён и притом настолько, насколько требует теория.

Уэббом⁷³ было показано, что отклонения от закона взаимозаменяемости одинаковы для всех длин волн действующего излучения. Это значит, что, начиная с момента освобождения электрона поглощённым квантом света, все последующие процессы образования скрытого изображения протекают одинаково для всех длин волн. Впоследствии эти данные были подтверждены в работах Бернаноза⁷⁴ и Бильтца и Уэбба⁷⁵.

Отклонения от закона взаимозаменяемости зависят от условий проявления. Это естественно, так как более крупные центры скрытого изображения, образующиеся при слабом и длительном освещении, должны проявляться быстрее, чем более мелкие центры скрытого изображения, образующиеся при кратковременно интенсивном освещении. Это находит подтверждение в том, что оптимальное время освещения становится меньше с увеличением времени проявления⁷⁶ и само отклонение от закона взаимозаменяемости увеличивается со временем проявления в области больших времён освещения и уменьшается в области малых времён освещения⁷⁷.

5

Выше уже указывалось (ч. I, § 1), что при падении красного или жёлтого света на окрашенный кристалл галоидного серебра его поглощение, вызванное частицами серебра, уменьшается. Происходит фотохимическое рассасывание этих частиц. Такое же явление наблюдается и для скрытого изображения. Если на предварительно освещённый фотографический слой подействовать красным светом, то плотность почернения после проявления оказывается меньше, чем без дополнительного действия красного света. Это явление носит название явления Гершеля. Исследования показали^{78, 79}, что спектральная область явления Гершеля приблизительно соответствует полосе поглощения фотохимически окрашенных монокристаллов галоидного серебра. Длинноволновая граница спектральной области явления Гершеля простирается в инфракрасную область спектра за $\lambda = 1000$ м μ . Отсюда в своё время был сделан вывод⁸⁶, что работа выхода электрона с центра скрытого изображения (металлическое серебро) в полосу проводимости бромистого серебра составляет 1 eV. Так как известна красная граница внешнего фотоэффекта с серебряной частицы в вакуум, которая составляет 4,6 eV, то это даёт возможность нарисовать схему, изображённую на рис. 6. В этой

схеме делается допущение, что электронные уровни центров скрытого изображения такие же, как у массивного металла, что никем не доказано.

Положение максимума спектральной кривой рассасывания скрытого изображения, как показали Гороховский и Шестаков⁷⁸, зависит от многих факторов. С увеличением плотности почернения, соответствующей предварительному освещению, с уменьшением светочувствительности фотографического слоя максимум этой кривой смещается в коротковолновую область спектра. Гороховский и Шестаков высказали мысль, что свет любой длины волны может и образовывать и рассасывать скрытое изображение. Мейкляр⁸⁰ количественными расчётами подтвердил это соображение. Действительно, кривая спектральной чувствительности всякого фотографического слоя про-

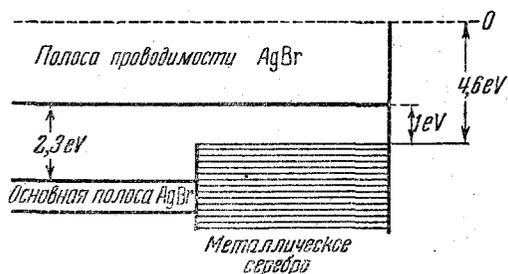


Рис. 6. Электронные уровни в кристалле бромистого серебра.

стирается довольно далеко в красную и инфракрасную область спектра. Эта часть кривой обуславливается поглощением света нарушениями кристаллической решётки зёрен эмульсии. После действия синего света в этой области спектра возникает дополнительное поглощение, вызванное центрами скрытого изображения. В зависимости от того, какой из коэффициентов поглощения, вызванных этими двумя процессами, больше, центры скрытого изображения под влиянием излучения данного спектрального состава растут или рассасываются. Большая плотность почернения соответствует большому количеству центров скрытого изображения. В этом случае поглощение центрами скрытого изображения может быть больше чем поглощение самими эмульсионными кристаллами. Такое скрытое изображение рассасывается до тех пор, пока оба коэффициента поглощения не станут одинаковыми. Действительно, для любой длины волны жёлтого и красного цвета существует своё значение плотности почернения, при котором действие света данной длины волны приводит к уменьшению больших плотностей и увеличению меньших. При переходе к более коротким волнам светочувствительность слоя возрастает, и поэтому указанная плотность почернения приобретает большее значение. Сам процесс рассасывания скрытого изображения, повидимому, имеет фотоэлектрический характер с последующим тепловым распадом. Выше уже указывалось (ч. I, § 2), что в окрашенном кристалле галлоидного серебра возникает дополнительная спектральная область внутреннего фотоэффекта, соответствующая полосе поглощения частиц серебра. Поэтому при поглощении света частицей серебра происхо-

дит, повидимому, освобождение электрона с этой частицы. Впоследствии под влиянием теплового движения происходит удаление иона серебра⁴⁰, в результате чего частица серебра становится меньше на один атом. Такая точка зрения подтверждается опытами Уэбба⁶⁶ по исследованию явления Гершеля при температуре жидкого воздуха. Этот автор обнаружил, что скрытое изображение, образованное при комнатной температуре, не рассасывается красным светом при температуре жидкого воздуха (-186°C). При этой температуре возможно только освобождение электрона, а тепловые процессы не происходят. С другой стороны, если скрытое изображение образуется при температуре жидкого воздуха, то красный свет может его при этой же температуре рассосать, так как процесс образования скрытого изображения при -186°C ограничивается первой электронной фазой (см. ч. I, § 4). Однако если слой, освещенный при температуре жидкого воздуха, нагреть, то скрытое изображение полностью сфокусируется и при вторичном охлаждении этого слоя до -186°C красный свет не сможет оказать рассасывающего действия.

Существенным является вопрос о том, меняется ли количество серебра при действии красного света и рассасывании центров скрытого изображения. Опытами Толлерта⁸¹ было установлено, что общее количество фотолитического серебра остаётся неизменным и после действия красного света. В кристаллах происходит, повидимому, перераспределение атомов серебра. Весьма вероятной представляется гипотеза Дебо⁸² о том, что при падении красного света происходит рассасывание центров скрытого изображения, расположенных на поверхности кристалла с переходом атомов серебра в глубь кристалла. Дебо обнаружил, что при падении на слой красного света центры скрытого изображения, расположенные внутри кристалла растут.

Явление Гершеля зависит от того, каков был уровень освещенности при предварительной экспозиции. Опыты Мейкляра⁸² показывают, что красный свет производит максимальное действие в том случае, если предварительное время освещения соответствовало оптимальному времени с точки зрения отклонений от закона взаимозаместимости (ч. II, § 4). При длительном и слабом освещении слоя образуются крупные центры скрытого изображения, трудно рассасываемые красным светом. Наоборот, при слишком кратком и интенсивном освещении слоя образуется большое число центров в глубине кристалла, поглощающих красный свет, причём освобождающиеся электроны могут участвовать в образовании проявляемых центров.

6

В области нормальных экспозиций плотность почернения фотографического слоя увеличивается с увеличением количества лучистой энергии, действовавшей на фотографический слой. При дальнейшем значительном увеличении количества лучистой энергии плотность

почернения достигает максимального значения, после чего уменьшается. Это явление называется соляризацией.

Исследования показали⁸³, что в области соляризации с увеличением количества освещения увеличивается и количество фотохимически образованного серебра, несмотря на то, что после проявления получается меньшая плотность почернения. Иначе говоря, в области соляризации происходят процессы, затрудняющие проявление центров скрытого изображения. По более старым теориям⁸⁴ соляризация объяснялась перераспределением серебра между центрами скрытого изображения, производимым светом. В настоящее время наиболее правдоподобной следует считать ребромационную теорию. Во время освещения кристаллов фотографического слоя наряду с образованием центров скрытого изображения образуются атомы брома, выходящие на поверхность кристалла (ч. I, 3). Этот бром взаимодействует с желатиной. Если на эмульсионный кристалл подействовало очень большое количество света, то выделившийся бром взаимодействует с центрами скрытого изображения, образованными предыдущими порциями света и расположенными на поверхности, превращая их опять в бромистое серебро. Таким образом, при соляризации центры скрытого изображения, расположенные на поверхности кристаллов, окисляются бромом, в то время как внутри кристаллов находится большое их количество. Так как обычные проявители взаимодействуют только с поверхностью кристаллов, то такие кристаллы не проявляются. Справедливость этой теории подтверждается многими опытами. Ещё Эбней⁸⁵ заметил, что соляризация может быть значительно уменьшена или вовсе уничтожена, если ввести в фотографический слой до его освещения какой-нибудь акцептор галоида, например нитрит натрия. Такое же действие производит купание освещенного слоя до проявления в разбавленном растворе гипосульфита⁸⁶. Гипосульфит растворяет поверхность кристаллов и оголяет центры скрытого изображения, расположенные глубже. Соляризация тем сильнее выражена, чем интенсивнее действующий свет⁸⁷. Это также понятно, так как более интенсивный свет создаёт относительно большее количество центров скрытого изображения в глубине кристаллов и, следовательно, на поверхности выделяется относительно большее количество атомов брома.

Уэбб и Иванс⁸⁷ исследовали явление соляризации при различных температурах. Они нашли, что при температуре жидкого воздуха явление соляризации вовсе отсутствует. Все обнаруженные ими закономерности удовлетворительно объясняются изложенной выше теорией.

7

Поглощение галоидного серебра находится главным образом в ультрафиолетовой области спектра. Бромистое серебро поглощает, кроме того, фиолетовые и синие лучи примерно до 500 м μ . В соответствии с этим фотографические слои обладают значительной спектральной

чувствительностью примерно до 500 м μ . Если ввести в фотографическую эмульсию некоторые органические красители, то фотографический слой приобретает дополнительную чувствительность к свету более длинных волн. Это явление носит название оптической сенсibiliзации. Имеется большая литература, касающаяся химии красителей-сенсibiliзаторов. Здесь будет кратко рассмотрена лишь физическая сторона этого вопроса. Основные закономерности, касающиеся оптической сенсibiliзации, следующие.

1. Светочувствительность фотографического слоя при сенсibiliзации к инфракрасной области спектра уменьшается с увеличением длины волны, при которой располагается максимум дополнительной чувствительности. Так, светочувствительность слоёв, сенсibiliзованных к инфракрасной области спектра, всегда меньше чем светочувствительность слоёв, сенсibiliзованных к жёлтому и красному свету.

2. С уменьшением температуры светочувствительность слоёв в области сенсibiliзации уменьшается быстрее, чем в области собственной чувствительности⁶⁸.

3. При длительном освещении фотографического слоя каждая молекула сенсibiliзатора может участвовать в образовании большого числа автомов серебра⁸¹. То же наблюдается для зольей AgBr, содержащих красители⁹⁴.

4. С увеличением количества сенсibiliзатора, адсорбированного на кристаллах слоя, светочувствительность в области сенсibiliзации сначала возрастает и затем, достигнув некоторого максимального значения, снова падает. Оптимальное количество сенсibiliзатора соответствует приблизительно мономолекулярному слою его на поверхности кристалла или даже меньшему заполнению её⁸⁸. При этом уменьшение светочувствительности не может быть объяснено фильтровым эффектом.

5. Сенсibiliзация фотографического слоя часто сопровождается уменьшением его собственной чувствительности⁸⁹. Это уменьшение также не может быть объяснено фильтровым эффектом.

6. Всякий сенсibiliзатор адсорбируется на бромистом серебре, является сенсibiliзатором.

7. Сенсibiliзация фотографического слоя тем или иным красителем зависит от состава растворителя⁹⁰.

8. Один и тот же краситель может быть и сенсibiliзатором и десенсибилизатором (т. е. может уменьшать светочувствительность слоя) в зависимости от состава растворителя.

9. Если на сенсibiliзованный фотографический слой падает свет, соответствующий по своему спектральному составу поглощению сенсibiliзатора, то в бромистом серебре наблюдается фото-ток²³.

10. Распределение скрытого изображения по глубине зерна одинаково и в области собственной чувствительности слоя, и в области сенсibilизации⁶¹.

Тот факт, что одна молекула сенсibilизатора в состоянии участвовать в образовании многих атомов серебра, заставил большинство исследователей считать, что молекула красителя не меняет своих свойств после поглощения кванта света и передачи энергии бромистому серебру.

Герни и Мотт⁴⁰ высказали гипотезу, что при поглощении кванта света молекулой красителя она отдаёт свой электрон бромистому серебру.

В дальнейшем в результате ряда процессов, происходящих в бромистом серебре, электрон из бромистого серебра переходит в молекулу красителя, которая полностью восстанавливает свои свойства и может снова участвовать в этих процессах. В этом предположении остаётся неясным, почему для перевода электрона из молекулы красителя в полосу проводимости бромистого серебра требуется меньший квант света, чем при поглощении кванта света ионом брома решётки бромистого серебра. Герни и Мотт сделали допущение, что невозбуждённый уровень молекулы красителя располагается между основной полосой и полосой проводимости бромистого серебра. Впоследствии Мотт⁹¹ изменил свою точку зрения. По измерениям Гороховского и Шестакова⁷⁸ и Эггерта и Клейншрода⁹² кривая спектральной чувствительности несенсibilизированного фотографического слоя распространяется, хотя и в слабой степени, далеко в инфракрасную область спектра. Мотт предположил, что квант света поглощается молекулой красителя-сенсibilизатора, адсорбированного на эмульсионном кристалле, и затем эта энергия возбуждения передаётся ионам брома, находящимся на поверхности зерна и определяющим поглощение света в длинноволновой области спектра. При этом электроны освобождаются от этих ионов брома и переходят в полосу проводимости кристалла. Передача энергии от молекулы красителя ионам брома происходит, по оценке Мотта, за время порядка 10^{-15} сек., в то время как продолжительность возбуждённого состояния молекулы красителя 10^{-8} сек. Степанов и Мейкляр⁹³ предложили другую схему процесса передачи энергии от молекулы красителя бромистому серебру. Эти авторы предположили, что источником добавочной энергии является колебательная энергия молекулы красителя.

По этой схеме к энергии возбуждения молекулы красителя, поглотившей квант света, добавляется энергия её колебательного движения. Расчёты показали, что достаточно участие только 30 степеней свободы молекулы для восполнения дефицита энергии. Схема позволила удовлетворительно объяснить все известные из опыта закономерности.

В последнее время фотографические слои находят всё большее применение для регистрации ионизирующих частиц (α -частиц, протонов, мезонов и т. д.). Механизм действия этих частиц на фотографический слой в настоящей статье не рассматривается.

Пользуясь случаем выразить искреннюю благодарность проф. Ю. Н. Гороховскому за подробное обсуждение вопросов, изложенных в настоящей статье, и ряд ценных указаний.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Кравец, Стенографический отчёт юбилейного заседания, посвящённого 10-летию Государственного оптического института, 1928.
2. М. В. Савостьянова, Известия ФМИ АН СССР, III, 169 (1930).
3. R. Hilsch und R. W. Pohl, Zeits. f. Physik 64, 606 (1930).
4. Feick und Schaum, Zeits. f. wiss. Photogr. 23, 389 (1924—1925).
5. P. P. Koch und H. I. Vogler, Ann. d. Physik 77, 495 (1925).
6. J. J. Trillat et R. Merigoux, J. de Physique 9, 497 (1936).
7. P. P. Koch und Kreis, Zeits. f. Physik 32, 384 (1925).
8. J. Eggert und W. Noddak, Zeits. f. Physik 31, 922 (1925).
9. А. С. Топорец и М. В. Савостьянова, ДАН 2, 285 (1934).
10. S. E. Sheppard, E. P. Wightman and A. P. N. Trivelli, J. Frankl. Inst. 196, 779 (1923).
11. П. Данков, ДАН СССР. 24, 773 (1939).
12. G. Schwarz und F. Urbach, Photogr. Korr. 68, 61 (1932).
13. S. E. Sheppard, A. P. N. Trivelli and R. P. Loveland, J. Frankl. Inst. 200, 51 (1925).
14. F. Seitz, Review of Mod. Phys. 18, 384 (1946).
15. А. С. Топорец, ДАН 15, 245 (1937).
16. А. С. Топорец, ДАН 4, 25 (1935).
17. M. Bodenstein, Naturwiss. 28, 145 (1940).
18. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, 1947, стр. 282.
19. Е. А. Кириллов, Zeits. f. wiss. Photogr. 26, 235 (1928).
20. W. Lehfeldt, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl. I, 170 (1935).
21. Necht, Zeits. f. Physik 77, 235 (1932).
22. Б. А. Барщевский, ЖЭТФ 16, 815 (1946).
23. W. West and V. Caroli, J. Chem. Phys. 15, 529 (1947).
24. П. В. Мейкляр, ДАН 31, 226 (1941).
25. S. E. Sheppard and E. P. Wightman, Photogr. J. 51, 281 (1927).
26. К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, Журн. физ. химии 21, 643 (1947).
27. G. Glaser und W. Lehfeldt, Nachr. Ges. wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 2, 91 (1936).
28. Л. Д. Ландау, Phys. Zeits. Sowjetunion, 3, 664 (1933).
29. С. И. Пекар, Журнал эксп. и теор. физики 17, 868 (1947).
30. W. Meidinger, Phys. Zeits. 40, 517 (1939), 41, 277 (1940).
31. С. И. Голуб, ДАН 60, 1153 (1948).
32. O. Stasiw und J. Teltow, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Mat. Phys. Kl. 155 (1944).
33. Ю. Н. Гороховский и В. И. Федотова, Кино-фото-химпром 4, 31, 42 (1938).
34. X. Багдасарьян, Acta physicochimica 19, 436 (1944).
35. W. Meidinger, Phys. Zeits. 40, 73 (1939).
36. R. W. Gurney and N. F. Mott, Electronic processes in ionic crystals, 1940, стр. 232.

37. W. F. Berg, *Phil. Magaz.* **36**, 337 (1945).
38. S. E. Sheppard, *Photogr. J.* **71**, 331 (1931).
39. W. F. Berg, *Trans. Far. Soc.* **39**, 115 (1943).
40. R. W. Gurney and N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* **164**, 151 (1938).
41. C. Tubandt, *Handbuch d. Exper. Phys.* **12**, 1 (1932).
42. Я. И. Френкель, *Zeits. f. Physik* **35**, 652 (1926).
43. W. Lehfeldt, *Zeits. f. Physik* **85**, 717 (1933).
44. E. Koch und C. Wagner, *Zeits. phys. Chemie* **B 38**, 295 (1938).
45. I. Shapiro and I. M. Kolthoff, *J. Chem. Phys.* **15**, 41 (1947).
46. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **16**, 959 (1948).
47. K. Zimens, *Arkiv f. Kemi, mineralogi och Geologi* **23**, 1 (1946).
48. F. Löhle, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.* **11**, 271 (1933).
49. W. F. Berg, *Trans. Farad. Soc.* **39**, 115 (1943).
50. С. В. Чердынцев, *Журнал физ. химии* **7**, 265 (1936).
51. F. Weigert, *Zeits. f. wiss. Photogr.*, **29**, 191 (1930).
52. L. Silberstein and A. P. H. Trivelli, *JOSA* **28**, 441 (1938).
53. J. H. Webb, *JOSA* **29**, 314 (1939).
54. J. H. Webb, *JOSA* **38**, 312 (1948).
55. R. E. Slade and F. C. Toy, *Proc. Roy. Soc.* **97**, 181 (1920).
56. X. С. Багдасарьян, *Журнал техн. физики* **16**, 703 (1946).
57. M. B. Hodgson, *J. Frankl. Instr.* **184**, 705 (1917).
58. T. Svedberg, *Photogr. J.* **62**, 186, 130 (1922).
59. К. В. Чибисов, *Успехи физ. наук* **10**, 367 (1930).
60. См., напр., A. Kempf, *Zeits. f. wiss. Photogr.* **36**, 235 (1937).
61. W. F. Berg, A. Marriage and G. W. W. Stevens, *Photogr. J.* **81**, 413 (1941).
62. См. обзор W. F. Berg, *Photogr. J.* **87 B**, 112, (1947).
63. О. Д. Баргенева и Ю. Н. Гороховский, *Журнал физ. химии* **14**, 198 (1944).
64. W. F. Berg and K. Mendelsohn, *Proc. Roy. Soc. A* **168**, 168 (1938).
65. J. H. Webb, *JOSA* **25**, 4 (1935).
66. J. H. Webb and C. H. Evans, *JOSA* **28**, 249 (1938).
67. W. F. Berg, *Trans. Far. Soc.* **35**, 445 (1939).
68. P. C. Burton and W. F. Berg, *Photogr. J.* **86 B**, 1 (1946).
69. J. H. Webb and C. H. Evans, *JOSA*, **28**, 431 (1938).
70. G. E. Moore, *Photogr. J.* **81**, 27 (1941).
71. P. C. Burton, *Photogr. J.* **86 B**, 62 (1946).
72. W. F. Berg, *Proc. Roy. Soc.* **174**, 559 (1940).
73. J. H. Webb, *JOSA* **23**, 316 (1933).
74. A. Bernanose, *Sci. ind. Photogr.* **18**, 15 (1947).
75. M. Biltz and I. H. Webb, *JOSA* **38**, 561 (1948).
76. E. Kron, *Ann. d. Physik* **41**, 758 (1913).
77. L. Jones, V. Hall and R. Briggs, *JOSA* **14**, 223 (1927).
78. Ю. Н. Гороховский и С. А. Шестаков, *Журн. физ. химии* **11**, 356 (1938).
79. O. Bartelt und H. Klug, *Zeits. f. Physik* **89**, 779 (1934).
80. П. В. Мейкляр, *Журнал физ. химии* **19**, 441 (1945).
81. H. Tollert, *Zeits. phys. Chemie, A* **140**, 355 (1929).
82. П. В. Мейкляр, *ДАН*, **54**, 705 (1946).
83. H. Sheffers, *Zeits. f. Physik* **20**, 109 (1923).
84. H. Arens, *Zeits. wiss. Photogr.* **30**, 127 (1931).
85. W. Abney, *Instruction on Photography*, London, 1882.
86. J. E. Nafe and G. E. M. Jauncey, *Phys. Rev.* **57**, 1048 (1940).
87. J. H. Webb and C. H. Evans, *JOSA*, **30**, 445 (1940).

88. S. E. Sheppard, R. H. Lambert and R. D. Walker, *J. Chem. Phys.* **7**, 426 (1939).
 89. И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховский, *Журн. физ. химии* **17**, 57 (1943).
 90. В. Н. Caroll and Kretschman, *Bur. of Stand. J. Res.* **10**, 449 (1933).
 91. N. F. Mott, *J. Phys. Radium* **7**, 249 (1946).
 92. I. Eggert and F. G. Kleinschrod, *Zeits. f. wiss. Photogr.* **39**, 155 (1940).
 93. Б. И. Степанов и П. В. Мейкляр, *Журнал физ. химии* **21**, 15 (1947).
 94. Я. Бокиники и З. Ильина, *Журнал физ. химии* **9**, 362 (1938).
-