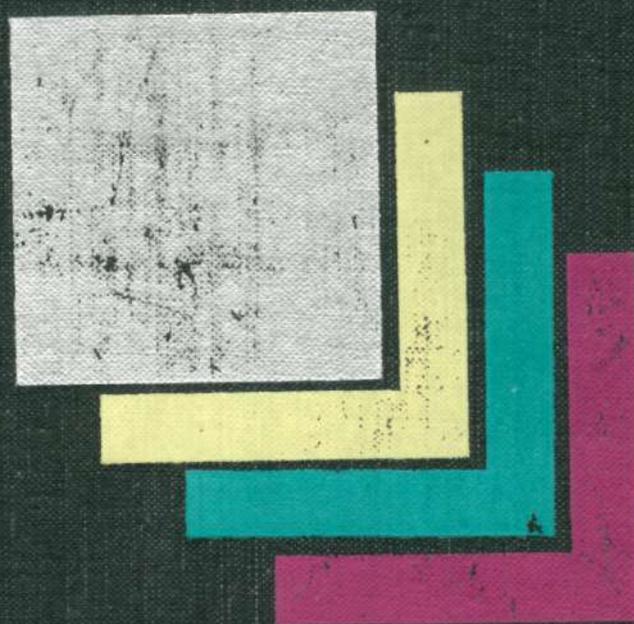


Т. Х. ДЖЕЙМС

ТЕОРИЯ  
ФОТОГРАФИЧЕСКОГО  
ПРОЦЕССА



«ХИМИЯ»

## II. Влияние окружающей среды

Фотографическая чувствительность может изменяться при изменении состава атмосферы, в которой эмульсию экспонируют [1—7], наложении давления на МК при экспонировании, изменении температуры эмульсионного слоя. Степень влияния этих факторов зависит от состава эмульсии, уровня освещенности и, иногда, от природы и свойств излучения.

### A. ОКРУЖАЮЩАЯ ГАЗОВАЯ СРЕДА

#### 1. Экспериментальные факты

Влияние окружающей атмосферы исследовалось как путем вытеснения воздуха желаемой газовой средой, так и путем вакуумирования с последующим экспонированием либо сразу в вакууме, либо после заполнения объема желаемым газом [5b, 6]. Любой способ приводит к изменениям и в атмосфере, и в эмульсии, и их сопоставление может быть осложнено взаимодействием нескольких факторов между собой. Так, вытеснение воздуха продуванием иного сухого газа удаляет не только постоянные составляющие воздуха, но и содержащуюся в нем влагу. Вакуумирование также удаляет и газы, и воду.

Одним из следствий удаления воды, кроме изменения состава, является повышение давления желатины на МК. По измерениям [8], это давление практически равно нулю при 100%-ной относительной влажности, но доходит до нескольких сотен  $\text{кГ/см}^2$  при 40%-ной влажности, а в вакуумно-сухом слое превышает  $2000 \text{ кГ/см}^2$  [4]. Такое повышение давления достаточно, чтобы вызвать поверхностную ДС в некоторых материалах (раздел D), но обычно она замаскирована другими эффектами вакуумирования, повышающими чув-

ствительность. Удаление воды может также изменить спектр поглощения некоторых сенсibiliзирующих Кр: при вакуумировании эмульсионных слоев наблюдалось [6d] существенное уменьшение поглощения в максимуме J-полосы.

Удаления влаги можно избежать увлажнением напускаемого газа до уровня, присутствующего вытесняемому воздуху. В случае вакуумирования можно также напустить в объем нужное количество водяных паров, но равновесие со слоем устанавливается медленно, занимая несколько часов или даже дней. Преимущество вакуумирования состоит в быстром и довольно полном удалении газа, но обычная откачка, например до  $10^{-7}$  торр, еще не удаляет весь газ. В частности, в толстых слоях быстрое высыхание поверхности замедлит выход газа из объема, и даже после суточной и более откачки в эмульсионных слоях могут остаться количества  $\text{O}_2$ , фотографически существенные при некоторых условиях. Поэтому некоторые из недавних работ [6b — d] выполнены на слоях толщиной 1—2 мкм.

Обычно влияние влажности на чувствительность исследовали в воздухе, и поэтому картина поведения слоев сложна. Количественные результаты могут зависеть от выбора эмульсии, времени выдерживания при данной влажности, температуры, длины волны экспонирующего излучения.

При повышении влажности от 0 до 15—25% чувствительность одной из эмульсий увеличивалась, а дальнейшее увеличение влажности ее снижало [5c]. Другие авторы в общем подтвердили эту закономерность, но в некоторых случаях снижение чувствительности начиналось при 0% или вблизи него. У одной из цветных позитивных пленок чувствительность синего и красного слоев в общем убывала во всем интервале 0—100%, но от 40 до 70% почти не менялась, у зеленого же слоя

чувствительность была почти постоянна от 0 до 90% и увеличивалась при еще большей влажности [9]. Для другой пленки зеленый слой был стабилен от 0 до 84%, а для третьей чувствительность его в том же интервале уменьшалась.

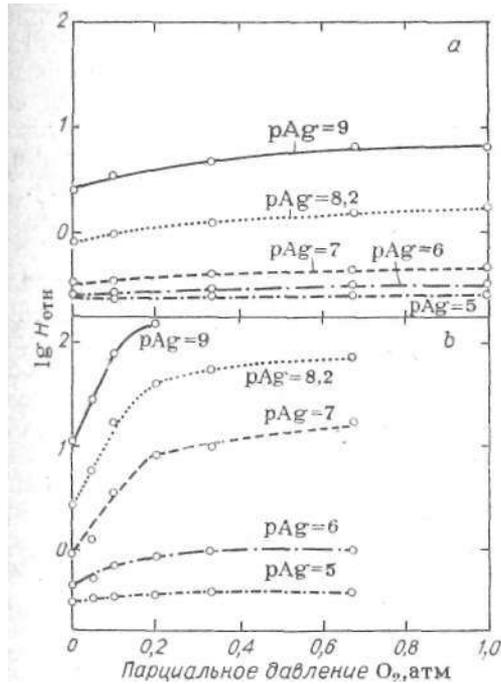


Рис. 5.6. Зависимость ДС от концентрации  $O_2$  [14]: а—сухой  $O_2$ ; б—при 45%-ной влажности. Время экспонирования 100 с.

Контроль влажности важен в условиях спектрофотографического количественного анализа [10]. Хотя для одной из пленок найдено [11] пропорциональное понижение чувствительности по всему спектру по мере роста влажности, для других слоев наблюдались [12] спектрально избирательные изменения: так, отношение коэффициентов контрастности для меньших и больших  $X$  убывало с ростом влажности; кроме того, с ростом влажности контрастность убывала для всех  $X$ , но неодинаково в разных эмульсиях. Для предварительно вакуумированной пленки Кодак тип IV-N наблюдалось [13] повышение сенсibilизированной чувствительности, разное для разных  $\lambda$ , при повышении влажности от 0 до 80% и падение собственной чувствительности при повышении влажности от 0 до 36%; от 36 до 80% она возрастала и при 80% достигала того же уровня, что при 0%. Кислород снижал чувствительность этой пленки в обеих спектральных зонах.

На обезгаженных в вакууме материалах была исследована [14] ДС сухим и влажным  $O_2$ . Величина ДС зависела от состава эмуль-

сии, экспозиции, уровня  $E$  и  $t$ , давления  $O_2$ . Одни слои лишь слабо десенсибилизировались при умеренной  $E$ , другие сильнее. Образом теряли чувствительность при НО, а иногда в какой-то мере и при ВО. Атмосферы  $N_2$ , He, Ar,  $CO_2$  и даже CO влияния не оказывали. На рис. 5.6 даны примеры влияния сухого и влажного  $O_2$  на величину экспозиции, при которой 100-секундная засветка делала проявляемой  $1/6$  всех МК несенсибилизированной AgBr-эмульсии с кубическими МК (длина ребра 0,2 мкм). При поливе с  $pAg=5$  влияние  $O_2$  было пренебрежимым, но для более низких  $pAg$  чувствительность убывала с возрастанием  $[O_2]$ ; относительная же ДС была тем большей, чем больше  $pAg$ , причем для 45%-ной влажности сильнее, чем для 0%.

Для двух засветок, разделенных темновой паузой, изменение результатов первой из них во время паузы (регрессия или, иногда, рост СИ) протекало [5h] много медленнее при экспонировании в вакууме или сухом Na, чем во влажном воздухе (гл. 4, раздел I.F.6).

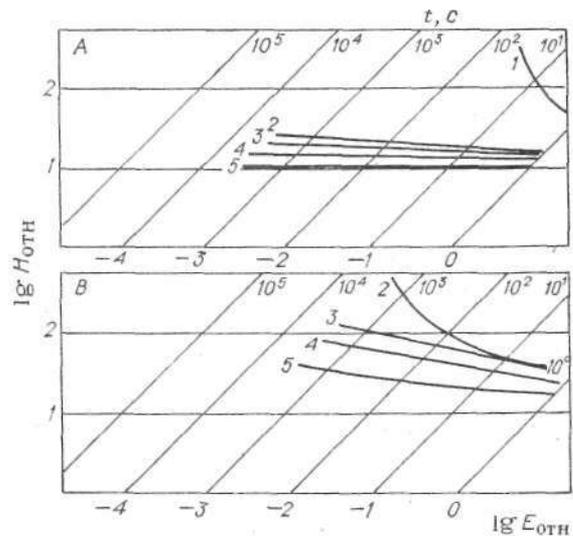


Рис. 5.7. Изопаки ( $D = 0,3 + D_0$ ) несенсибилизированной эмульсии AgBr, политой при  $pAg=9$  и экспонированной либо в вакууме (а) (кроме кривой 1), либо в водяном паре (б) с концентрацией, соответствующей 50%-ной влажности, после предварительной вакуумной откачки [14]:

1—комнатный воздух; 2—откачка 16 ч; 3—откачка 72 ч; 4—протрав в вакууме 16 ч при  $54^\circ C$ ; 5—откачка 72 ч, установление равновесия с обескислороженным водяным паром (концентрация соответствует 87%-ной влажности) и повторная откачка 16 ч.

Эффект НВЗ-НО обычно уменьшается и может быть даже исключен вовсе, если заменить воздух нейтральным газом, например  $N_2$ , или откачать слой в вакуумной камере [5g; 6b, c; 13, 18]; пример результатов такой откачки для слоя AgBr-эмульсии с кубическими МК дан на рис. 5.7. На воздухе НВЗ-НО велика, но откачка до экспонирования резко уменьшает этот эффект. Дальнейшее повышение

чувствительности и уменьшение НВЗ-НО достигается продолжением откачки или прогревом в вакууме, но наилучшим оказывается установление равновесия с водяным паром без  $O_2$  и повторная откачка. Если после каждого из этих вариантов добиться равновесия слоя с 50%-ным водяным паром без  $O_2$  и экспонировать слой в такой среде, достигаемая чувствительность ниже, чем при вакуумном экспонировании, а НВЗ-НО несколько увеличивается (рис. 5.7, b).

Десенсибилизирующее действие  $O_2$  или влаги в общем меньше для эмульсий с преднамеренной ХС, чем без нее. Эмульсии с восстановительной и восстановительно-сернистой ХС показывали наибольший прирост чувствительности при откачке и наименьшую ее потерю при добавлении сухого  $O_2$ . Бескислородные водяные пары, дающие 60%-ный уровень влажности, снижали чувствительность эмульсий с сернистой и восстановительной ХС много меньше, чем эмульсий без ХС, а на эмульсии с восстановительно-сернистой ХС вообще почти не влияли. Потеря чувствительности эмульсиями без ХС уменьшалась с уменьшением  $pAg$ .

Роль  $O_2$  при действии таких десенсибилизаторов, как некоторые Кр (пинакриптол зеленый, феносафранин), впервые отмеченная в [5b], была подтверждена многими. Десенсибилизирующее действие можно резко уменьшить вакуумированием, а при низких концентрациях Кр — и вовсе исключить [6b, 15]. Способность усиливать ДС посредством  $O_2$  присуща не только десенсибилизирующим, но и некоторым сенсibiliзирующим (не всем!) Кр. Для ряда Кр установлена [15, 16] корреляция их восстановительного потенциала и вызываемой ими ДС эмульсий на воздухе.

Хотя ДС некоторыми Кр полностью устраняется откачкой и, тем самым, обусловлена действием  $O_2$  и влаги, чаще всего ДС лишь уменьшается, а значит реализуется несколькими путями (см. дальше, а также гл. 10) и  $O_2$  является лишь одной из ее причин.

Степень ДС в  $O_2$  чаще всего одинакова для собственной и сенсibiliзированной чувствительности, хотя встречаются примеры много большей ДС в области поглощения Кр. В одном случае [6d] эмульсия AgBr с кубическими МК, сенсibiliзированная 5,5'-дихлор-3,3',9-триэтилтиакарбоцианинбромидом до уровня, при котором в спектре поглощения различимы и мономерная, и J-агрегированная его формы, была примерно одинаково десенсибилизирована в спектральных областях собственного поглощения и поглощения мономера, но в области J-поглощения — много больше. Значит, для двух форм Кр механизм ДС

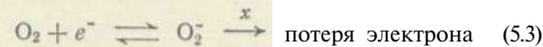
различен; так, для J-области возможно взаимодействие  $O_2$  с экситоном в J-агрегате, а для мономерной полосы и для области собственного поглощения AgHal более вероятна реакция с фотоэлектроном после перехода его в зону проводимости.

Хотя наибольшая ДС найдена на специальных опытных эмульсиях, она бывает значительной и в некоторых промышленных образцах. Заметное повышение чувствительности спектральных фотопластинок к длительному экспонированию при НО достигнуто откачкой в вакууме и длительным продуванием  $N_2$  [7].

## 2. Механизм

Кислородная ДС могла (быть обусловлена как прямыми или косвенными потерями Ag в СИ, так и созданием препятствий к образованию Ag. Прямое окисление предлагалось в качестве объяснения регрессии СИ (раздел E) и может происходить еще быстрее при образовании СИ. Сначала [5d] предполагалось, что  $O_2$  реагирует с  $Vg^-$ , образуя атомы Vg на поверхности AgHal, а уже последние затем реагируют с Ag или захваченными электронами. Позднее  $O_2$  стали обычно рассматривать как акцептор электронов.

Согласно [15, 16, 18], ДС обусловлена образованием радикалов в реакции молекул  $O_2$  с фотоэлектронами, временно захваченными либо на ловушках кристалла, либо молекулами или агрегатами Кр. Реакция предполагается обратимой; она наиболее эффективна для ДС в том случае, когда сопровождается дисмутацией  $O_2$  или необратимой реакцией с другим агентом x:



Здесь  $O_2$  конкурирует с  $Ag^+$  за фотоэлектроны. Эффективность образования СИ зависит от относительных скоростей образования зародышей Ag и потери электронов в реакциях с  $O_2$  или других, включая рекомбинацию с дырками. Образование  $O_2^-$  при экспонировании МК AgBr у  $^{137}Cs$  ученым доказано на опыте [19] с помощью ЭПР.

Возможно, происходят и необратимые реакции  $O_2^-$  с дырками, в которых  $O_2$  служит центром рекомбинации, а также с органическими молекулами [16, 20]. Наблюдение, что восстановительная ХС уменьшает кислородную ДС, согласуется с дырочным механизмом реакций, а ее отсутствие на безжелатиновых слоях AgBr [21] может быть обусловлено отсутствием эффективных вторичных реакций, которые бы постепенно препятствовали возврату электронов в зону проводимости- и участию их в образовании СИ.

Десенсибилизирующие и некоторые сенсibiliзирующие Кр усиливают кислородную ДС. Предполагалось, что Кр служат посредниками между  $O_2$  и СИ, облегчая окисление последнего [22], что Кр ускоряют захват фотоэлектронов на  $O_2$  [23] и что последнее достигается участием Кр в качестве промежуточных электронных ловушек [14–18].\* На этой основе можно объяснить корреляцию между степенью усиления ДС и восстановительным потенциалом Кр, который служит мерой электроноакцепторной способности: чем он ниже, тем ниже расположен акцепторный уровень по отношению к зоне проводимости AgHal. Из-за различий в деталях адсорбции отдельных молекул Кр на поверхности МК существует, вероятно, не один единый для всех уровень, а целое распределение акцепторных уровней [15, 24]. Поэтому восстановительный потенциал, измеряемый в растворе, а не в адсорбционном слое, не характеризует однозначно электроноакцепторную способность адсорбированного Кр, но служит характеристикой доли адсорбированных молекул, акцепторные уровни которых лежат ниже дна зоны проводимости, а также средней глубины электронных ловушек, создаваемых этими молекулами.

Исходя из предшествующего, степень ДС должна зависеть от нескольких факторов: так, чем больше время пребывания электрона в ловушке до его термического освобождения, тем больше вероятность его реакции с  $O_2$ ; чем быстрее идет реакция  $O_2$  с дыркой или другим агентом, тем больше вероятность окончательной потери электрона, т. е. отсутствия обратной реакции по уравнению (5.3); чем выше  $E$  или ниже  $rAg$ , тем больше вероятность вхождения фотоэлектронов в стабильные Ag-центры и меньше возможность потери их через  $O_2$ .

Предложен [25] механизм действия  $O_2$ , предполагающий на поверхности МК малую концентрацию кислородочувствительных дырочных ловушек: в присутствии хемисорбированного  $O_2$  эти ловушки не могут захватывать дырки из AgHal, но после десорбции  $O_2$  они заполняются электронами и могут стать глубокими ловушками, дырок, тем уменьшая вероятность рекомбинационных потерь фотоэлектронов. Этот механизм объясняет уменьшение НВЗ-НО, влияние  $rAg$  и восстановительной ХС. Однако заметный прирост чувствительности достигается при откачке всего

\* По-видимому, лучше других роль Кр в десенсибилизирующем действии  $O_2$  объясняет гипотеза [51] об образовании между Кр и  $O_2$  комплекса с переносом заряда Кр  $O_2$ ; в частности, она полностью объясняет связь степени ДС с электроноакцепторными свойствами (но не самого Кр, а комплекса). — *Прим. ред.*

до  $10^{-1} - 10^{-3}$  торр или продувании  $N_2$ , когда едва ли достигается удаление хемисорбированного  $O_2$ . Остается при этом без объяснения также влияние Кр на степень кислородной ДС.

Прирост чувствительности при вакуумной откачке эмульсионных слоев без Кр явно зависит от удаления не только  $O_2$ , но и  $H_2O$ . Последующее добавление сухого  $O_2$  даже при давлении 1 атм не снижает чувствительность до исходного уровня, но добавление влаги даже без  $O_2$  может сильно десенсибилизировать эмульсию несенсибилизированную (рис. 5.7) и в меньшей степени — подвергнутую ХС. Влага может усилить ДС остаточным  $O_2$ , облегчая либо диффузию  $O_2$  в желатине или по поверхности МК, либо разрушение  $O_2$  во вторичных реакциях. Вода также увеличивает эффективную диэлектрическую проницаемость желатины, что может уменьшить эффективное сечение захвата подвижных ионов  $Ag^+$ ; кроме того, вода может усилить связывание Hal желатиной (раздел I. G), и увеличить подвижность поверхностных ионов [14]. Таким образом, влияние воды многообразно и иногда даже внутренне антагонистично.

## В. ГИПЕРСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ВОДОРОДОМ

Чувствительность при действии  $H_2$ , в противоположность  $O_2$ , растет, а не убывает. Указание на это действие имелось уже давно [26], но сам эффект был незначителен. Значительный прирост чувствительности был получен [27, 28] при достаточно длительном выдерживании предварительно вакуумированных слоев в  $H_2$ , даже и при давлениях ниже 1 атм; этот эффект исчезал на воздухе очень медленно и не зависел от присутствия или отсутствия  $H_2$  во время экспонирования. Скорость гиперсенсибилизации  $H_2$  растет [27; 28a,b] с ростом давления  $H_2$  (исследован интервал  $1/6 - 1$  атм) и уменьшением  $rAg$ . Величина эффекта больше после сернистой или сернисто-золотой ХС, чем после восстановительной ХС или отсутствия всякой ХС; она максимальна в сухом  $H_2$  и убывает с ростом влажности. Скорость возрастает также с температурой, причем кажущаяся энергия активации для эмульсии AgBr составила 19 ккал/моль [28c].

Водородная ХС наблюдается по отношению к засветкам при любом уровне освещенности. Для материалов, не имеющих НВЗ-НО в результате вакуумной откачки, изоопакки до и после обработки в  $H_2$  идут параллельно; там, где с помощью откачки НВЗ-НО не исключается полностью, это часто удается сделать

обработкой в  $H_2$  (рис. 5.8). Гиперсенсibilизация экспериментальной мелкозернистой эмульсии  $AgBr$ , как в вакууме, так и в  $H_2$ , почти полностью исключала НВЗ-НО; при этом форма ХК после длительного проявления точно соответствовала теоретической для случая проявляемости каждого МК после поглощения всего трех квантов при полной эффективности каждого из них [16b].

Действие  $H_2$  на слои эмульсий  $AgHal$  имеет химическую природу и представляет собой высокоэффективную ХС восстановительного типа.\* Излишне длительное выдерживание в  $H_2$

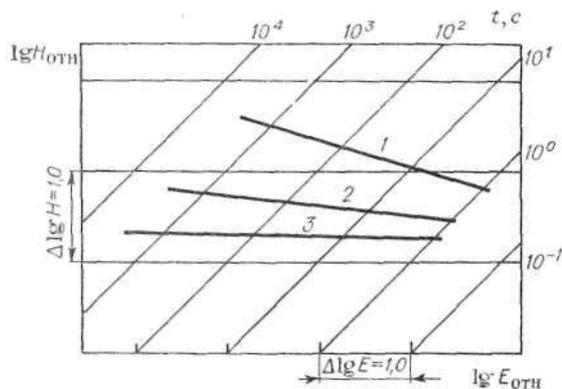


Рис. 5.8. Изопаки ( $D = 0,6 + D_0$ ) для экспонирования синим светом спектральной пленки Кодак тип Ша-Ж [28b]:

1 — при комнатных условиях; 2 — в вакууме; 3 — в вакууме после водородной ХС.

ведет к образованию вуали [28а, 29]. Хотя восстановление  $AgHal$  в больших количествах и не происходит при действии  $H_2$ , здесь возможно образование центров восстановительной ХС повышенной активности, состоящих всего из двух атомов  $Ag$ , например  $2Ag^+ + H_2 \rightarrow AgAg + 2H^+$ . Предлагались и другие механизмы ХС, например захват дырок адсорбированным  $H_2$ , реакция  $H_2$  с восстанавливаемыми примесями желатины, которые, в свою очередь, реагируют с  $AgHal$ , вытеснение остаточного  $O_2$  и т. д. Ни один из этих механизмов не дает достаточного объяснения всем опытным фактам.

ХС может уменьшить, а иногда и вовсе подавить остаточную ДС за счет Кр после откачки. Это действие  $H_2$  определяется, вероятно, исключением подвижных дырок, чем уменьшается возможность рекомбинации [15].

\* Это утверждение не бесспорно. Так, по ряду сообщений, действие  $H_2$  зависит от выбора эмульсии, от наличия и типа ее предварительной ХС [52, 53], причем оказывается в ряде отношений (например по влиянию на люминесценцию эмульсий [54], по кинетическим зависимостям [55]) не вполне эквивалентно действию обычных восстановительных сенсibilизаторов. — Прим. ред.

## С. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Влияние  $T$  на чувствительность слоев эмульсий  $AgHal$  может зависеть от нескольких факторов. Общая зависимость от освещенности при экспонировании на воздухе рассмотрена в разделе II, гл. 4. Хотя качественно объяснение различий температурного хода НВЗ при ВО и при НО на воздухе вполне установилось, оно может быть неполным; во всяком случае, изменения в эмульсионном слое и его окружении могут сильно влиять на количественную сторону явлений. Так, изменение  $T$  может изменить не только содержание  $O_2$  и  $H_2O$  в слое, но и десенсibilизирующую активность комбинации  $O_2 + H_2O$ . Низкие  $T$  снижают активность воды и подвижность  $O_2$ , повышенные  $T$  (иногда используемые при гиперсенсibilизации спектральных пластинок) могут не только уменьшить содержание  $O_2$  и  $H_2O$ , но и вызвать химические изменения, как показывает рост вуали при этом. Прогрев слоя в атмосфере сухого  $He$  или  $N_2$  обычно дает больший прирост чувствительности, чем прогрев на воздухе [29]. Факторы, повышающие чувствительность при прогреве, — те же, которые играют роль при высокотемпературном экспонировании, особенно с большими выдержками; при очень же сильном охлаждении изменяются многие детали механизма образования СИ (гл. 4, раздел III).

О влиянии  $T$  на чувствительность в условиях, когда  $O_2$  и  $H_2O$  в основном удалены из слоя, известно очень немного. Имеются данные [18, 30] о температурном ходе чувствительности эмульсий  $AgBr$ , подвергнутых вакуумированию перед установлением нужной  $T$  и экспонированию в нейтральной теплопроводящей среде (гелий). Независимо от вида ХС, а также и в отсутствие ХС, ни одна эмульсия от  $-68$  до  $+25^\circ C$  не обнаружила НВЗ-НО. Все эмульсии показали падение чувствительности с понижением  $T$  при экспонировании как с НО, так и с умеренной освещенностью  $E$ , хотя для двух диапазонов у некоторых эмульсий (с сернистой ХС и вовсе без ХС) наблюдались количественные различия. Для эмульсий с восстановительной ХС изопаки были параллельны и при НО, и при ВО для любых  $T$ , а чувствительность изменялась с  $T$  так же, как светопоглощение, т. е. в пересчете на поглощенные кванты чувствительность не зависела от  $T$ . Такого совпадения не было в случае сернистой ХС или отсутствия ХС, т. е. тут изменялась и способность к поглощению.

При откачке эмульсии с восстановительной ХС температурная зависимость собственной

чувствительности не изменялась в присутствии одних сенсibiliзирующих Кр и усиливалась в присутствии других. Для серии Кр, исследованных в [30], экспозиция для получения некоторой опорной плотности зависела от  $T$  по соотношению:

$$\lg H = A - B/RT \quad (5.4)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные данного Кр.

В области собственного поглощения  $AgHal$  величина  $B$  не зависела от присутствия Кр в эмульсии, если Кр не десенсибилизировал; в противном случае  $B$  изменялся, отражая зависимость ДС от  $T$ .

Количественно эффект зависел от выбора Кр, его концентрации, способа ХС, уровня  $E$ ; так, повышение  $T$  уменьшало степень ДС в эмульсии с восстановительной ХС, но увеличивало ее в эмульсии без ХС. Это объяснимо влиянием  $T$  на электроно- и дырочноакцепторные свойства разных Кр, а тем самым и на относительную важность трех механизмов — рекомбинации подвижного электрона с захваченной дыркой, рекомбинации подвижной дырки с захваченным электроном и реакции подвижной дырки с субцентром СИ. Увеличение  $T$  повышает частоту ухода электрона или дырки из ловушки в кристалл или приобретения ими подвижности внутри агрегата Кр. Подвижный носитель может быть повторно захвачен или примет участие в иной реакции: электрон может образовать атом  $Ag$  для СИ или быть потерянным в рекомбинации, дырка может реагировать с центром восстановительной ХС, рекомбинировать с электроном или реагировать с субцентром СИ. Реакция ее с центром восстановительной ХС уменьшает ДС, а с субцентром СИ — увеличивает ее. Первая реакция преобладает в эмульсиях с восстановительной ХС, а вторая — в эмульсиях без ХС.

Откачка уменьшала, но не устраняла полностью НВЗ-НО нескольких типов промышленных спектральных пластинок; экспонирование их при НО в атмосфере  $He$  при отрицательных температурах давало максимальную чувствительность, но прирост чувствительности с понижением  $T$  был меньше, чем у слоев, не подвергавшихся откачке.

## Д. ДАВЛЕНИЕ

Давление, приложенное к эмульсионному слою, может вызвать как обратимые, так и необратимые изменения [26, 31]. Достаточно большое давление необратимо разрушает МК [31n] или создает в них физические дефекты, изменяющие чувствительность к образованию СИ (гл. 1 и 4). Даже если давление не создает необратимых изменений чувствительно-

сти, его наложение во время экспонирования может изменить результаты последнего. Этот раздел посвящен именно такому обратимому действию.

Обратимая ДС отмечена [31b] при статическом давлении в несколько сотен  $кГ/см^2$ . Как и в более поздних работах [31c—f], требовалось обычно  $>1000$   $кГ/см^2$ , чтобы ДС стала необратимой, хотя для некоторых материалов критическая точка лежала ниже  $1000$   $кГ/см^2$ .

Все авторы согласны в том, что ДС усиливается с ростом давления; если вводить поправку на оптический контакт, степень ДС оказывается линейной функцией давления вплоть до границы обратимости [31g]. Величина обратимого эффекта давления растет с длиной волны  $\lambda$  экспонирующего излучения [31c], но этот результат, возможно, искажен наличием НВЗ, которая важна в данных условиях [31g]. В опытах с пневматическим давлением зависимость от  $\lambda$  не была обнаружена [26], но здесь, возможно, играло роль изменение влажности эмульсии при контакте с сухим воздухом, создававшим давление. Наложение пневматического давления до экспонирования повышало чувствительность, если экспонирование следовало сразу за снятием давления. Степень ДС возрастает с  $E$ , т. е. с уменьшением выдержки [31g]; иными словами, давление стимулирует НВЗ-ВО.

Первоначально действие давления объясняли [31b—d] растрескиванием МК, влияющим на образование СИ; в дальнейшем это объяснение было отвергнуто. В [31g] обратимый эффект связывался с уменьшением подвижности межузельных ионов  $Ag^+$ , что позволило найти этому эффекту в общей схеме Гэрни — Мотта место, близкое к эффекту НВЗ-ВО. Ионная проводимость крупных кристаллов  $AgBr$  и  $AgCl$  под давлением уменьшается, и это говорит в пользу такого объяснения (случай увеличения проводимости с давлением [32c] связан с созданием в кристаллах, областей беспорядка). Однако оно не годится для влияния давления также и на НВЗ-НО, равно как и для спектральной зависимости ДС, если последняя не является кажушейся.\*

\* Существенную информацию о механизме эффектов, вызываемых давлением, дало изучение [56] триболоминесценции порошков  $AgBr$  и  $Ag(I, Br)$ . Показано, что образование и движение дислокаций при истирании МК сопровождается термическим возбуждением электронов в зону проводимости (если оно ведет к образованию  $Ag$ , возникает фрикционная вуаль), а десенсибилизирующее действие давления по природе аналогично эффекту Клейдена (гл. 7, раздел А.5), т. е. связано с возникновением высокодисперсных и преимущественно глубинных  $Ag$ -центров. — *Прим. ред.*

Другой фактор, который нужно учесть при количественном рассмотрении действия давления — это влияние его на поглощение света. Давление смещает край поглощения AgBr в длинноволновую сторону, но поглощение прямых экситонов при этом сдвигается к меньшим  $\lambda$ , и общая экстинкция оптически несенсибилизированных слоев по отношению к фотографически активному излучению уменьшается, причем для больших давлений весьма существенно. По порядку величины эти изменения одинаковы с изменениями чувствительности и пренебречь ими в совокупной картине нельзя [33].

Независимо от объяснения, десенсибилизирующее действие давления на многие слои значительно. Количественно оно зависит от выбора эмульсии, уровня  $E$ , а возможно и от  $\lambda$ .

## Е. РЕГРЕССИЯ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

В обычных желатиновых эмульсионных слоях СИ удивительно стабильно в том смысле, что может выдержать даже превращение одной соли Ag в другую [34] или полное удаление AgHal, как это происходит при физическом проявлении с предварительным фиксированием. Однако СИ и нестабильно, т. е. изменяется при хранении между экспонированием и проявлением. Даже если проявленная  $D$  и остается постоянной при длительном хранении в благоприятных условиях, она может стать больше или меньше при иных условиях [35]. Уменьшение (регрессию) удается свести к минимуму хранением в вакууме или сухой нейтральной атмосфере при низкой  $T$ .

Возможно, происходят и малые изменения, нелегко выявляемые как изменение проявленной  $D$ . Эти изменения могут и усиливать стабильность СИ, что видно, например, из уменьшения эффекта Гершеля (гл. 7, раздел А. 2) с увеличением промежутка между экспонированием, образующим СИ, и экспонированием, разрушающим СИ [36]: уже спустя доли мс от окончания актиничной импульсной засветки можно наблюдать изменения СИ [36d]. В возможны также изменения, которые приведут к регрессии, а иногда и к полному разрушению СИ.

Регрессия СИ [4, 37—50] заметно тормозится присутствием желатины, понижением  $T$ , увеличением pH [37a, 49] и уменьшением pH [49, 50], а ускоряется повышением влажности. Одни Кр ускоряют регрессию [45], другие тормозят или вовсе не влияют на нее [46]. Ряд исследователей [37] считают  $O_2$  существенным для регрессии: она быстрее всего

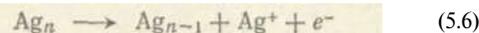
в чистом  $O_2$ , медленнее на воздухе и еще медленнее в чистом  $N_2$ . Другие [38] наблюдали одинаковую скорость регрессии в  $O_2$ , воздухе,  $N_2$ , Ag и в связи с этим оспаривали участие  $O_2$  в регрессии; однако выбор эмульсий в двух группах работ различен, что усложняет сравнение.\*

Для участия  $O_2$  в регрессии предлагался [37a] химический окислительный механизм



согласующийся с наблюдениями [37e], что регрессию СИ в гидрозоле AgBr можно почти исключить выбором такого редокс-потенциала золя, при котором создается восстановительное окружение.\*\*

Предлагался [39, 40] и физический механизм термической диссоциации атомов Ag, не требующий участия  $O_2$ :



В его пользу говорит то, что на ранних стадиях может происходить регрессия глубинного СИ при одновременной достройке поверхностного [44] или наоборот [38e], а также наблюдение [43], что регрессия следов  $\alpha$ -частиц и электронов в ядерной эмульсии ускоряется электрическим полем. Рост глубинного СИ во время регрессии поверхностного приводился как довод, исключаяющий участие окисления в регрессии поверхностного СИ. Однако здесь уместно вспомнить о хорошо известном росте глубинного СИ при отбеливании поверхностного СИ с помощью  $K_3Fe(CN)_6$  и других окислителей с одноэлектронным переносом. Если процесс окисления дойдет до стадии, когда останется всего один атом Ag, последний может термически диссоциировать еще до его окисления, и в зоне проводимости появится электрон.

Возможно совместное участие  $O_2$  и термической диссоциации в регрессии, по крайней мере там, где действие  $O_2$  доказано. Для разрушения СИ недостаточно, чтобы электрон ушел из диссоциировавшего атома Ag: надо еще предотвратить его участие в повторном образовании атома на том же или другом центре СИ, и роль  $O_2$  могла бы состоять в

\* По [57], одной из форм участия  $O_2$  и  $H_2O$  в регрессии является их реакция с фотолитическим Br, ведущая к образованию активного окислителя СИ —  $BrO_3^-$  — Прим. ред.

\*\* Реакцию (5.5) можно трактовать [58] как валовый результат нескольких последовательных реакций, включая отрыв электрона, его реакцию с  $O_2$  и  $H_2O$ , дающую  $OH^-$ , уход лишнего  $Ag^+$ , т. е. такие реакции, которые эквивалентны термическому процессу (5.6) и не позволяют определенно приписывать процессу (5.5) химический механизм. — Прим. ред.

изъятия ушедших электронов из регенерации СИ. Другие окислители, присутствующие в эмульсии, например  $\text{Cu}^{2+}$  в некоторых фотобумажных эмульсиях или окислители, образующиеся в желатине при действии излучений, также могли бы выполнять эту роль.

Кинетика регрессии была исследована на нескольких эмульсиях с достаточно быстрой регрессией.\* В мелкозернистой фотобумажной эмульсии при высокой влажности кинетика была экспоненциальной [38а]. В некоторых ядерных эмульсиях ее можно было представить линейной комбинацией двух экспонент [41, 42], по-видимому, показывающей участие либо двух разных процессов регрессии, либо двух различных типов СИ, причем короткоживущую составляющую приписывали окислению

присутствующим  $\text{O}_2$ , а долгоживущую — термической диссоциации [42].

Температурная зависимость регрессии СИ имеет экспоненциальную форму [37а, 47]:

$$t_f = A_f \exp(U/kT) \quad (5.7)$$

где  $t_f$  — время регрессии, за которое регрессирует доля  $f$  всех МК, содержащих СИ;  $A_f$  — константа;  $U$  — энергия активации; последняя убывает с ростом влажности [47]. По-видимому, молекулы воды поляризуют центры СИ, изменяя форму их потенциальной ямы, а высокая диэлектрическая проницаемость воды ослабляет взаимопритяжение электронов и  $\text{Ag}^+$  и тем уменьшает вероятность их рекомбинации в атомы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Stuart Wortley, Brit. J. Phot., 19, 279 (1872). — 2. W. de W. Abney, Proc. Roy. Soc., L, 27, 291, 451 (1878); Brit. J. Phot., 27, 327 (1880). — 3. J. Sterry, Phot. J., 35, 118 (1895). — 4. T. H. James, Phot. Sci. Eng., 14, 84 (1970) (обзор). — 5. (a) S. E. Sheppard, E. P. Wightman, Ber. VIII Intern. Kongr. für wiss. u. angew. Phot., Dresden, 1931, Verl. J. A. Barth, Lpz., S. 157; (b) M. Blau, H. Wambacher, Z. wiss. Phot., 33, 191 (1934); 34, 253 (1935), Nature, 134, 538 (1934); (c) S. E. Sheppard, C. L. Graham, J. Franklin Inst., 230, 619 (1940); (d) H. Backstrom, I. Naturforsch., 6a, 377 (1951); (e) W. Vanselow, R. F. Quirk, B. H. Carroll, PSA J., 18B, 11 (1952); (f) W. Vanselow, R. F. Quirk, T. H. James, ibid., 19B, 66 (1953); (g) M. Tamura, H. Hada, Phot. Sci. Eng., II, 82 (1967); (h) M. Tamura, H. Hada, S. Fujiwara, S. Ikenone, ibid., 15, 200 (1971). — 6. (a) O. Masaki, Mem. Coll. Sci., Kyoto Univ., Ser. A, 9, 285 (1926); (b) W. C. Lewis, T. H. James, Preprints Intern. Congr. Phot. Sci. Tokyo, 1967, Sect. II; Phot. Sci. Eng., 13, 54, (1969); (c) T. A. Babcock, W. C. Lewis, T. H. James, ibid., 15, 75 (1971); (d) P. M. Ferguson, T. A. Babcock, T. H. James, ibid., 19, 266 (1975). — 7. P. M. Corben, V. C. Reddish, M. E. Sim, Nature, 249, 22 (1974). — 8. C. R. Berry, M. H. van Horn, R. L. Griffith, Acta crystallogr., 7, 135 (1954). — 9. A. G. Tull, in: Photographic Sensitivity, R. J. Cox (ed.), Acad. Press, L., 1973, p. 327; J. Phot. Sci., 22, 205 (1974). — 10. N. W. H. Addink, Chem. Weekblad, 46e, 461 (1950).

11. A. B. Борин, Сов. фото, № 5, 22 (1940). — 12. G. Z. Dimitroff, Harvard College Observatory Circ, № 430 (1938). — 13. T. A. Babcock, P. M. Ferguson, T. H. James, Astron. J., 79, 92 (1974). — 14. T. A. Babcock, B. P. Michrina, P. A. McCue, T. H. James, Phot.

Sci. Eng., 17, 373 (1973). — 15. T. H. James, Phot. Sci. Eng., 18, 100 (1974). — 16. (a) T. H. James, J. Phot. Sci., 20, 182 (1972); (b) T. A. Babcock, T. H. James, ibid., 24, 19 (1976). — 17. W. C. Lewis, T. A. Babcock, T. H. James, P. A. McCue, Astron. J., 76, 375 (1971). — 18. T. A. Babcock, W. C. Lewis, T. H. James, Phot. Sci. Eng., 15, 297 (1971). — 19. Ю. А. Бреслав, В. А. Уксусоев, Б. Г. Варшавер, А. Г. Комов, Изв. Томск. политехи, ин-та, 251, 94 (1970). — 20. G. S. Egerton, Nature, 204, 1153 (1964); D. Behar, G. Czapski, J. Rabani e. a., J. Phys. Chem., 74, 3209 (1970).

21. B. Mednikarov, J. Malinowski, Phot. Sci. Eng., 19, 163 (1975). — 22. M. Blau, H. Wambacher, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien., Math.-Naturwiss. Kl, Abt. 2A, 144, 403 (1935). — 23. H. Hada, N. Aral, M. Tamura, Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, № 16, 8 (1966). — 24. R. G. Selsby, R. C. Nelson, J. Molec. Spectrosc., 33, 1 (1970). — 25. J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 13, 331 (1969); 18, 371 (1974). — 26. Choong Shin-Piaw, JOSA, 34, 285 (1944). — 27. T. A. Babcock, W. C. Lewis, T. H. James, Ger. 2,144,994 (1972), Belg. 772,370 (1972). — 28. (a) T. A. Babcock, P. M. Ferguson, W. C. Lewis, T. H. James, Phot. Sci. Eng., 19, 49 (1975); (b) T. A. Babcock, M. H. Sewell, W. C. Lewis, T. H. James, Astron. J., 79, 1479 (1974); (c) G. A. Janusson, Preprints 28th Ann. Conf. SPSE, Denver, 1975. — 29. A. G. Smith, H. W. Schrader, W. W. Richardson, Appl. Opt., 10, 1597 (1971); R. L. Scott, A. G. Smith, Astron. J., 79, 656 (1974). — 30. T. A. Babcock, W. C. Lewis, P. A. McCue, T. H. James, Phot. Sci. Eng., 16, 104 (1972).

31. (a) L. Warnerke, Phot. J., 6, 147 (1881); (b) F. E. Poindexter, JOSA, 21, 59 (1931); (c) Ny Tsi-Ze, Tsien Ling-Chao, C. R. Acad. Sci., 194, 1644 (1932), Sci. ind. Phot., 4, 1 (1933); (d) Ny Tsi-Ze, Lu Ta-Yuan, JOSA, 26, 26 (1936); (e) K. A. Maring, Phys. Rev., 42, 911 (1932); (f) A. J. Reardon, JOSA, 29, 427 (1939); (g) H. Backstrom, in: Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity (Sympos. Bristol, 1950), Butterworth Sci. Publ., L., p. 208; Sci. ind. phot., 23, 136 (1952); (h) A. Braun, Czech. J. Phys., 1, 171 (1952); (i) P. Faelens, P. de Smet, Sci. ind. phot., 23A, 77 (1952); (j) P. Faelens, J. Phot. Sci., 2, 105 (1954); (k) E. A. Braun, D. Nahshol, Bull. Res. Council. Israel, 4, 394 (1955); Sci. tad. phot., 27, 15 (1956); (l) P. Ko-

\* По [59] (см. также [58, 60]), строгий кинетический анализ позволяет различить, является ли кинетика экспоненциальной (т. е. реакцией 1-го порядка, характерной для химического механизма регрессии с захватом электронов окислителем) или гиперболической (т. е. реакцией 2-го порядка, характерной для физического механизма регрессии — рекомбинационного). Этот анализ показал, в частности, что кинетика регрессии СИ близка к таковой для чисто физического способа разрушения СИ — эффекта Гершеля — и резко отличается от кинетики химического разрушения СИ отбеливателем [38d] — Прим. ред.

- waliski, J. Phot. Sci., 14, 28 (1966); (m) T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Technol. Japan, 34, 16 (1971); (n) D. Dautrich, F. Granzer, E. Moisar, J. Phot. Sci., 21, 221 (1973). —32. (a) W. Jost, G. Nehlep, Z. phys. Chem., 34B, 348 (1936); (b) A. E. Abey, C. T. Tomizuka, Phys. Chem. Solids, 27, 1149 (1966); S. Lansiaart, M. Beyeler, *ibid.*, 36, 703 (1975); (c) W. G. Johnston, Phys. Rev., 98, 1777 (1955). —33. R. B. Aust, Phys. Rev., 170, 784 (1968). —34. (a) M. Carey Lea, Amer. J. Sci., 34, 33 (1887); (b) J. Eggert, H. Fischer, Z. Elektrochem., 62, 230, 393 (1958). —35. P. C. Burton, Phot. J., 86B, 62 (1946). —36. (a) F. Urbach, A. Wotinsky, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., Abt. 2A, 147, 29 (1938); (b) L. Falla, Bull. Soc. roy. sci. Liege, 10, 276 (1941); (c) G. Kornfeld, JOSA, 39, 490 (1949); (d) F. C. Strome, Phot. Sci. Eng., 10, 81 (1966). —37. (a) G. Albouy, H. Faraggi, J. Phys. Radium, 10, 105 (1949); (b) K. B. Mather, Phys. Rev., 76, 486 (1949); (c) Г. Тлеубергенова, Вестн. АН КазССР, 12, 93 (1956); (d) B. Markow, Phot. Sci. Eng., 9, 353 (1965); (e) H. E. Keller, Phot. Korr., 103, 69, 85, 104, 117 (1967); W. F. Berg, H. E. Keller, Phot. Sci. Eng., 11, 178 (1967); (f) R. A. Armistead, F. B. Galimba, *ibid.*, 17, 42 (1973). —38. (a) T. H. James, F. E. E. Germann, J. M. Blair, J. Phys. Chem., 38, 1211 (1934); (b) W. C. Barron, A. W. Wolfendale, Brit. J. Appl. Phys., 8, 297 (1957); (c) G. Leide, Ark. Fys., 11, 329 (1956); (d) Б. И. Казанцев, П. В. Мейкляр, ЖНПФик, 3, 401 (1958); (e) А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко, там же, 11, 161, 294 (1966), 12, 279 (1967), —39. A. Beiser, Phys. Rev., 80, 112 (1950); 81, 153 (1951). —40. W. Lohmann, 2. Naturforsch., 11a, 592 (1956).
41. W. Halg, L. Jenny, Helv. Phys. Acta, 24, 508 (1951), 25, 733 (1952). —42. H. W. Meier, Z. wiss. Phot., 53, 46 (1958). —43. M. Nicolae, см. [6b]; Rev. roum. phys., 14, 1111 (1969). —44. J. Eggers, R. Matejes, R. Mayer, Phot. Korr., 101, 42 (1965). —45. А. Л. Картужанский, ЖНПФик, 10, 411, 446 (1965); P. Demers, Canad. J. Res., 25A, 223 (1947). —46. E. B. Gutoff, W. J. Timson, Phot. Sci. Eng., 13, 134 (1969). —47. К. М. Романовская, К. С. Богомолов, УНФ, 12, 36 (1966). —48. С. Г. Гренишин, ЖНПФик, 2, 81 (1957). —49. R. W. Swenson, F. C. Forsgard, R. V. Dyba, Phot. Sci. Technol., 3, 162 (1956). —50. В. И. Шеберстов, Б. М. Иванов, Ю. Б. Виленский, ЖНПФик, 6, 304 (1961).
51. А. С. Хейнман, В. П. Донатова, УНФ, 14, 149 (1970). —52. G. A. Janusonis, Phot. Sci. Eng., 22, 297 (1978). —53. В. И. Захаров, А. Л. Картужанский и др., ЖНПФик, 24, 448 (1979). —54. L. F. Costa, G. A. Janusonis, J. A. Merrigan, Phot. Sci. Eng., 22, 301 (1978). —55. А. Л. Картужанский, В. И. Захаров и др., ЖНПФик, 25, 131 (1980). —56. S. Takada, Phot. Sci. Eng., 21, 139 (1977). —57. S. J. W. Platzer, *ibid.*, 22, 255 (1978). —58. П. В. Мейкляр, «Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения», М., «Наука» (1972). —59. Б. И. Казанцев, П. В. Мейкляр, ЖЭТФ, 28, 70 (1955). —60. А. Л. Картужанский, ЖНПФик, И, 394 (1966).