

ТЕОРИЯ КВАНТОВ И ФОТОГРАФИЯ¹⁾.

Дж. Эмерт и В. Ноддак, Берлин.

І. ВВЕДЕНИЕ.

Излучение и материя могут входить в различные взаимоотношения. Приэтом, вообще говоря, излучение меняется под влиянием вещества. Но и материя может испытывать физические и химические изменения. К физическим изменениям относится, например, нагревание тел при освещении, испускание электронов, флюоресценция и т. д. Этими явлениями занимается фото-физика. Химические изменения могут сказываться в разложениях и других химических процессах.

Фотофизика и фотохимия являются сравнительно молодыми областями исследования. Только теория квантов дала возможность количественной обработки этих процессов, ибо она установила связь между обеими величинами, определяющими явление, т. е. количеством действующего излучения и количеством вещества, изменяющегося физически или химически.

Особой ветвью фотохимии, представляющей большой технический и научный интерес, является фотография. Толкование на основе теории квантов находится здесь еще в начальной стадии. Однако полученные результаты, излагаемые ниже, дают надежду на дальнейшие успехи. Во всяком случае явилась возможность научной систематики в такой области, которая ранее поддавалась только качественному описанию (1).

II. ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ.

Самое раннее наблюдение, имеющее отношение, хотя и очень отдаленное, к фотографии, описано Гомбергом в 1694 г. Он наблюдал, что костяной сосуд, случайно смоченный раствором адского камня (ляписа), чернел на дневном свете. Другие также случайные наблюдения подтвердили светочувствительность солей серебра, но только в 1777 г. Шееле приступил к систематическому изучению явления.

¹⁾ Naturwissenschaften 15, 57, 1927.

Он освещал хлорное серебро (роговое серебро), спектрально разложенным солнечным светом, и нашел, что действие происходит в области коротких волн. Этот факт соответствует закону Гроттхуса-Дрэпера, согласно которому фотохимическая реакция может вызываться только поглощаемыми лучами.

III. Подтверждение закона Гроттхуса-Дрэпера в случае AgCl и AgBr (2).

Рис. 1 и 2 иллюстрируют закон в двух technically важных серебряных солях: бромистом и хлористом серебре. При практическом применении, соли помещают в среду желатины, в виде эмульсии. Ртутный спектр (а) служит для указания длин волн; *b* — непрерывный спектр нитро-лампы ¹⁾ *c* — спектр поглоще-

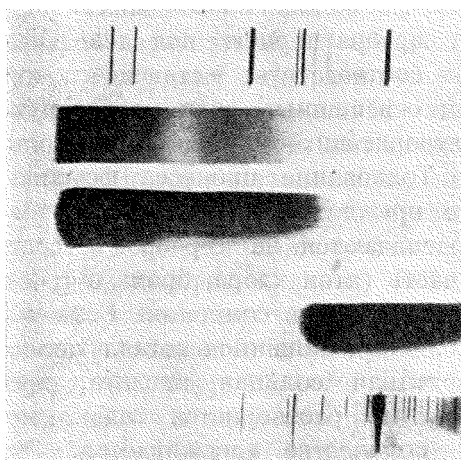


Рис. 1. *a* — спектр ртути на панхроматической пластинке; *b* — непрерывный спектр нитроламп; *c* — спектр поглощения хлористого серебра; *d* — спектр нитроламп на пластинке с эмульсией хлористого серебра; *e* — спектр ртути на такой пластинке.

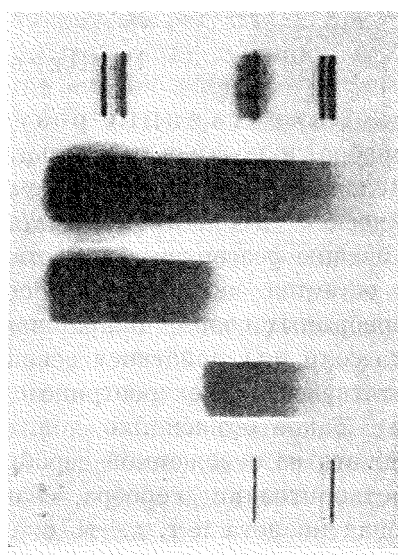


Рис. 2. Фотографическое действие на бромистые соли. *a* — спектр ртути; *b* — спектр нитроламп; *c* — спектр нитроламп, снятый через пластинку бромистой соли на панхроматической пластинке; *d* — спектр нитроламп на бромосеребряной пластинке; *e* — спектр ртути на бромосеребряной пластинке.

ния хлористого серебра. Для этого спектр нитроламп снимался через прозрачную пластинку плавленного и застывшего хлористого серебра. Эти три снимка получены на панхроматической пластинке, чувстви-

¹⁾ Спектр нитроламп снят, очевидно, с очень малой экспозицией в сравнении со спектром *c*, поэтому получается парадоксальное впечатление, что спектр, прошедший через пластинку соли, шире непоглощенного. Минимум в зеленой части этого спектра объясняется нечувствительностью панхроматических пластинок в этой области.

(Прим. перев.).

тельной для всех лучей спектра. Остальные два спектра от нитроламп (d) и от ртутной лампы e получены на пластинке с эмульсией хлористого серебра. Мы видим, что фотографическое действие, так же как и почернение рогового серебра с опыта Шееле, происходит только в фиолетовой части спектра. Кроме того в согласии с законом Гроттгуса-Дрэпера видно, что действие света (d) начинается как раз в том месте спектра, где становится заметной абсорбция хлористого серебра (2). То же самое принципиально относится и к рис. 2, но в бромистом серебре фотографическое действие распространяется дальше в видимую область, чем у хлористого серебра, соответственно окраска бромистого серебра желтая, в то время как хлористое серебро почти бесцветно. Следует указать также, что фотографии рис. 1 получены с кварцевым спектрографом, а рис. 2 — со стеклянным.

IV. Первичный процесс.

Качественные результаты. Так же, как названные галоиды серебра, и почти все остальные соли серебра чернеют под действием поглощаемых ими лучей. Почернению соответствует остающееся химическое изменение вещества. Если освещенные соли подвергнуть действию реагентов, без остатка растворяющих неосвещенные соли, то остается металлическое серебро. Толкование процесса фотолиза серебряных солей, напращивающееся прежде всего, состоит в том, что соли под действием освещения распадаются на серебро и соответствующую электроотрицательную часть (атом хлора, брома и т. д.).

Такое объяснение долгое время вызывало сомнения. Если извлекать из освещенной серебряной соли выделившийся металл такими растворителями серебра, как разведенная соляная кислота, хромовая кислота и т. д., то оказывается, что растворяется только небольшая доля металла, остальное же количество удерживается. Это странное явление объяснялось двойко.

Первое объяснение (Эдер) состоит в том, что при освещении образуются соединения серебра с большим содержанием металла, противостоящие действию растворителей. Но против этого говорит невозможность выделения стехиометрически определенных солей такого типа. Далее непонятно, почему такие слабые растворители, как гипосульфит, могут разлагать гипотетические продукты освещения на серебро и первоначальную серебряную соль в то время как сильные реактивы (разведенная соляная кислота) на эти продукты не действуют (3).

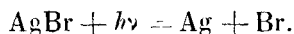
Эти противоречия привели к другому объяснению, согласно которому вначале образуется серебро, но оно абсорбируется солью в коллоидальной форме. Эта теория впервые предложена Абеггом, вскоре затем Лоренцом и затем обосновывалась на различные лады

и стала общепринятой (Абегг, Оствальд, Когельманн, Люно-Крамер, Вэлер и Крупко, Лоренц и Хиге, Эггерт и Нодлак, Фаянс и Франкенбургер, Шауми Фейк) (4).

Электроотрицательный остаток, как продукт реакции, также может быть обнаружен в некоторых случаях. В последнее время Шварц (5) и в особенно Гартунг исследовали отщепление брома при освещении бромистого серебра. Гартунг по методу Фольмера (6) подвергал посеребренную кварцевую пластинку на микро-весах действию паров брома и освещал затем образовавшийся слой бромистого серебра в пустоте. Взвешивая кварцевую пластинку и медную спираль, служащую для аккумуляции отщеплявшегося брома, он мог установить, что бромистое серебро постепенно разлагалось под действием света: в конце концов разложилось 96,6%. К такому же результату пришли Н. П. Кох и Крейсс, наблюдая галоидосеребряные пылинки весом в 10^{-13} г при освещении в милликановском конденсаторе (7).

Количественные результаты (8). Если количественно следить за протеканием процесса освещения в желатиновых пластинках с галоидами серебра по количеству образовавшегося серебра, то оказывается, что вначале количество выделившегося металла выражается произведением: интенсивность освещения $\times$ время (количество света). При дальнейшем освещении эта пропорциональность начинает нарушаться. Причину таких отклонений от пропорциональности следует искать в возрастании обратной реакции образования галоида серебра из продуктов расщепления. Если прибавлять к галоиду серебра вещества способные связывать освобождающийся галоид, то пропорциональность выполняется значительно дольше. Веществами такого рода (акцепторами) могут служить щелочи, нитриты и сама желатина. Способность галоида связываться акцептором возрастает от иода к хлору. У хлоросеребряной желатины пропорциональность действия количеству свега идет значительно дальше, чем у бромосеребряной желатины, в иодосеребряной желатине пропорциональность вообще не доказана.

Отношение к теории квантов. Для дальнейшего исследования первичного процесса важно установить связь поглощенной лучистой энергии с количеством разложившегося галоида серебра. Нагляднее всего такая связь устанавливается теорией квантов, так как атомной структуре материи здесь противопоставляется атомная структура энергии, по крайней мере в процессе поглощения. По закону Эйнштейна, каждому поглощенному кванту энергии соответствует элементарная химическая реакция. Согласно этому закону на каждый поглощенный квант $h\nu$ должна распадаться одна бромосеребряная молекула, при этом должен освобождаться один атом серебра, примерно, по уравнению:



О детализации этого представления будет речь дальше.

Для проверки этого следствия теории квантов на бромосеребряной желатиновой пластинке нужны три измерения:

1) Нужно определить использованную энергию, лучше всего в области сильного поглощения бромистого серебра (ср. рис. 2*d*) и перечислить на кванты.

2) Нужно найти поглощение бромистого серебра фотографического слоя. При этом следует помнить, что только часть энергии поглощается в бромистом серебре, другая часть поглощается желатиной. Рис. 3 дает представление о распределении поглощенной энергии. Кривая I изображает процентное поглощение фотографического слоя в функции длины волны; кривая II указывает ход поглощения

одной желатины, разность площадей охватываемых обеими кривыми заштрихована, кривая III, построенная по разностям ординат кривых I и II, дает истинное поглощение бромистого серебра¹⁾.

3) Нужно найти количество серебра, образовавшегося при освещении, и выразить его числом атомов. Описанные измерения были произведены для длин волн 436, 405 и 365 мμ. Истинное поглощение бромистого серебра в этой области оказалось приблизительно равным 10—20% и несомненно каждому поглощенному кванту

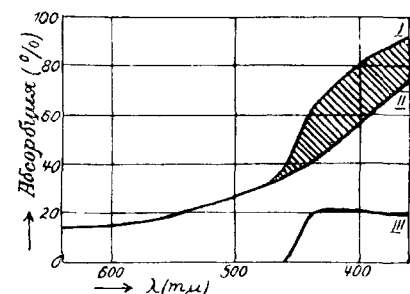


Рис. 3. I. Кривая поглощения бромосеребряной желатиновой пластинки II Поглощение чистой желатины в толстом слое. III. Разность обеих кривых. Заштрихованная площадь соответствует истинному поглощению бромистого серебра.

ту соответствует освобождение одного атома серебра.

Для хлоросеребряных желатиновых эмульсий, для волны 365 мμ найдено то же самое. Копировальные эмульсии, содержащие помимо хлористого серебра также другие растворимые серебряные соли, обнаруживают такую же закономерность.

Действие других лучей (11). Под действием других лучей (помимо указанных), поглощающихся в фотографическом слое, с качественной стороны получают подобные же результаты. С возрастанием лучистой энергии увеличивается выделение серебра. Но с точки зрения теории квантов результаты существенно отличаются от прежних.

Так, например, для лучей Рентгена со средней длиной волны в 0,4 Å на каждый квант $h\nu$ выделяется приблизительно 1000 атомов.

¹⁾ Против такой интерпретации кривой III Вейгерт (10) сделал некоторые возражения, на которые мы ответили в другом месте и в детали которых мы здесь не входили, так как они не затронули порядка величины наших измерений.

Еще более энергичные излучения, например α -лучи эманации радия, дают на каждую α -частицу до 50000 серебряных атомов. Каков „квантовый выход“ в обширной промежуточной области между видимым светом и лучами Рентгена, пока неизвестно, точно так же как мы не знаем сколько атомов серебра образуется при бомбардировке галоидных соединений электронами или ионами.

V. Проявление первичного процесса.

История. Описанный первичный процесс находит применение на практике только в копировальных бумагах, в которых серебро, выпавшее под действием света, непосредственно дает изображение. Другие процессы практической фотографии основаны на особом свойстве освещенного галоидного серебра. Это свойство состоит, вообще говоря, в возможности усиления различными способами первичного светового отпечатка. Проявление „латентного изображения“ открыто Дагерром (1838 г.). Он обращал полированную поверхность серебряных пластинок в светочувствительное иодистое серебро, подвергая ее действию паров иода. Даже в том случае, если пластинка освещалась столь короткое время, что на ней не было заметно никакого изменения, световой отпечаток ясно выступал, если пластинка подвергалась действию паров ртути. В данном случае процесс проявления состоит просто в том, что металлическая ртуть преимущественно конденсируется на освещенных местах. Возникающее изображение в этом случае является позитивом.

Современные приемы. Фотографические слои, применяющиеся теперь, требуют вследствие своих существенно отличных свойств и других методов проявления. В процессе Маддокса (1871 г.) бромистое серебро заставляют выпадать в водном растворе желатин, получающуюся „эмульсию“ выливают по удалении растворенных солей на стеклянную пластинку, целлулоидиновую пленку или бумагу, на которых она засыхает. В зависимости от условий обработки бромистое серебро образует в желатине микроскопические или ультра-микроскопические частицы, называемые зернами.

На рис. 4 даны микрофотограммы некоторых типов зерен¹⁾.

Если такие слои освещать очень мало, то на зернах незаметно никаких изменений, но если пластинку погрузить в раствор подходящего восстанавливающего вещества, то освещенные места сразу чернеют, так как в них бромистое серебро превращается в металлическое серебро. Примерами таких проявителей служат пирогаллол, гидрохинон, пара-амидофенол, пара-оксифенилглицин (12).

¹⁾ Взяты из диссертации Э. Манкенберга (13), выполненной в институте проф. Р. Люгера в Дрездене.

С теоретической точки зрения интересен другой метод проявления, почти не применяющийся теперь на практике. Он похож несколько на метод Дагерра и состоит в том, что серебро *in statu nascendi* осаждается преимущественно на освещенных зернах. В этом методе освещенная пластинка погружается в раствор серебряной соли, одновременно содержащей медленно восстанавливающее вещество.

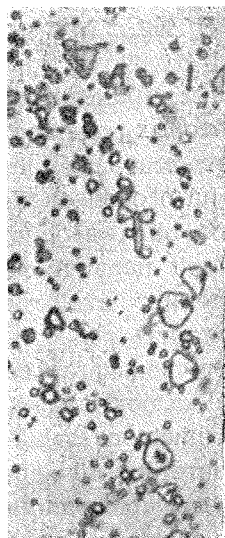


Рис. 4. 1500-кратное увеличение не проявленных зерен.

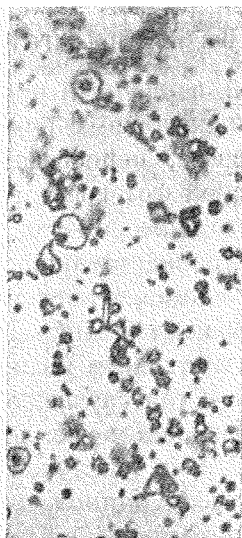


Рис. 5. 1500-кратное увеличение слегка проявленных зерен бромистого серебра.

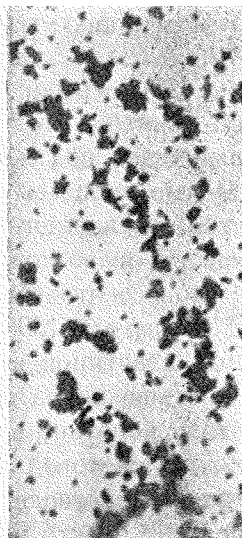


Рис. 6. 1500-кратное увеличение перепроявленных зерен бромистого серебра.

Замечательно, что такое проявление происходит даже после начавшегося закрепления („физическое“ проявление перед фиксированием и после фиксирования).

Почернение и его измерение. Во всех способах проявления слой получает благодаря восстановлению зерен „почернение“, степень которого зависит от количества действовавшей лучистой энергии. Пользуясь понятием об экстинкции поглощающей среды, введенным Бунзеном и Роско, Хэртер и Дриффилд (14) предложили следующую меру почернения. Пусть через почерневший слой проходит параллельный пучок света, интенсивность коего при входе J_0 при выходе J ($J_0 > J$), тогда почернение s определится формулой:

$$s = \log_{10} \frac{J_0}{J}.$$

Для слоя, пропускающего десятую часть падающего света, почернение

$$s = \log_{10} \frac{J_0}{0,1 J_0} = 1.$$

Экстинкция в оптически однородных средах, например в растворах красок, соответствует молекулярно дисперсной системе, фотографическое же почернение зависит от зерен микроскопических размеров. Поэтому оно обуславливается не только истинным поглощением, но и рассеянием. Исследования доказали увеличение рассеяния с возрастающей величиной зерен, а также зависимость рассеяния от телесного угла конуса, падающего света (15).

Для практического определения почернений применяют в большинстве случаев фотометры с установкой на равенство освещенности полей. Интенсивность сравнительного источника света изменяется при этом поляризационными призмами, диафрагмами или вращающимися секторами. Индикатором служит глаз, или фотоэлемент. При точных измерениях почернения нужно учитывать величину указанного выше рассеяния (16).

Почернение, количество серебра и число зерен. Почернение фотографического слоя вызывается зернами серебра, поэтому следует ожидать, что величина s

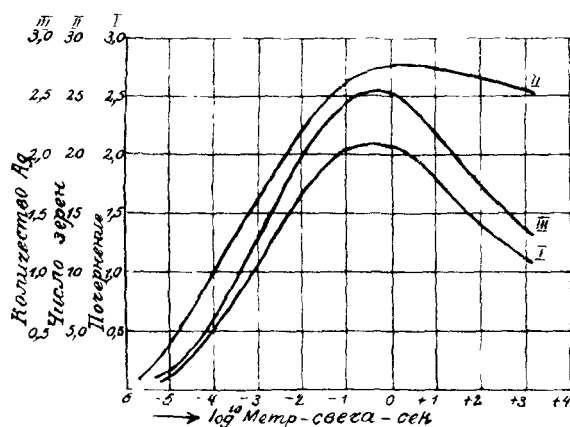


Рис. 7. Зависимость почернения (I), числа зерен (II) и количества серебра (III) в проявленной пластинке Agfa-Spezial.

находится в некотором отношении к числу зерен и к количеству проявленного серебра. Эта связь представлена на рис. 7. По абсциссе нанесены десятичные логарифмы времени освещения t , при постоянной интенсивности, выраженной в метровых свечах [$1 \text{ НК (свеча Гейфнера)} = 22,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \text{ сек}}$], ординаты кривой I — величины s , кривой II — числа зерен на каждые $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$, кривой III — количество серебра в $\frac{1}{2}$ на см^2 , умноженное на 10^4 . Из рисунка видно, что ординаты трех кривых приблизительно пропорциональны, по крайней мере там, где почернение растет с повышением количества света. К процессам, связанным с уменьшением почернения при дальнейшем увеличении количества света (соляризация), мы вернемся позднее (17). Кривые I и III получены для нормальной пластинки Agfa-Spezial. Кривая II получена с такой же эмульсией, но разведенной в 20 раз (для облегчения счета зерен в области соляризации).

VI. КРИВАЯ ПОЧЕРНЕНИЯ И ЕЕ ТОЛКОВАНИЕ.

Форма кривой почернения. Нанося величину почернения в зависимости от количества света, мы получим фотографическую кривую почернения. На рис. 8 по абсциссам отложены количества света

(не логарифмы), которые при постоянном источнике пропорциональны времени освещения t .

На рис. 9 (также и на рисунке 7, кривая I) представлена та же функция, но по абсциссам отложены $\log_{10} t$. Последний способ изображения кривых почернения удобнее и чаще применяется при большой вариации времени.

Подъем кривых начинается только при определенном значении количества света, которое называют „порогом“. Ниже порога почернение освещенных и неосвещенных мест одинаково и называется „вуалью“. Начиная с порога, подъем сначала идет по кривой, обращенной выпуклостью к оси абсцисс, затем по прямолинейному участку, далее кривая становится вогнутой.

Замечательно, что при переходе некоторого максимального значения почернения кривая начинает опускаться при дальнейшем росте количества света. Это явление называют соляризацией.

Кривая почернения и чувствительность. Несколько спорное понятие фотографической чувствительности соответствует тому, что различные типы эмульсии при одинаковом освещении и проявлении обнаруживают различное почернение.

Мерой чувствительности часто считают порожнюю чувствительность. Для ее определения служит, например, сенситометрический метод Шейнера. Сравнимые пластинки в этом методе подвергаются одинаковому освещению от источника стандарта, причем время освещения меняется ступенями. Порожной чувствительностью называется такая ступень времени освещения (выражаемая произвольным числом),

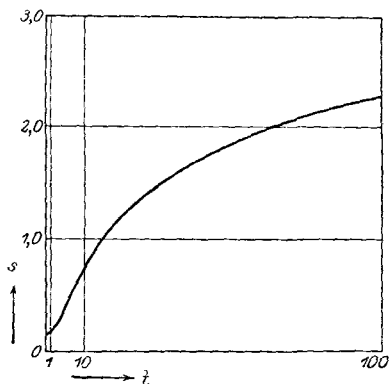


Рис. 8. Кривая почернения как функция времени освещения.

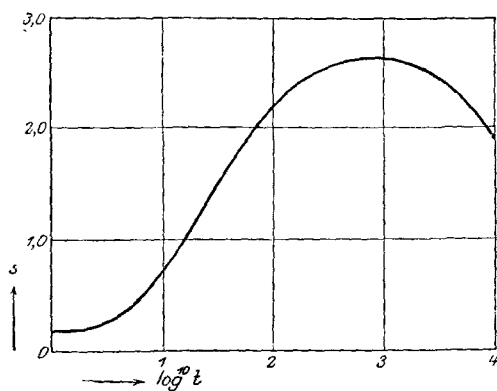


Рис. 9. Кривая почернения рис. 8 в функции десятичных логарифмов времени освещения

при которой почернение едва начинает отличаться от общей вуали (градус Шейнера). Такая характеристика чувствительности была бы достаточной, если бы кривые почернения всех типов эмульсии проходили параллельно, тогда бы отношение чувствительности всех сортов пластинок было постоянным для любых почернений. В действительности кривые почернения различных типов эмульсий могут обнаруживать разную крутизну.

Так, например, часто встречается случай, представленный на рисунке 10, где слой с малой порожней чувствительностью имеет крутую кривую почернения (кривая II), пересекающую пологую кривую другого слоя с большей порожней чувствительностью (кривая I); для силь-

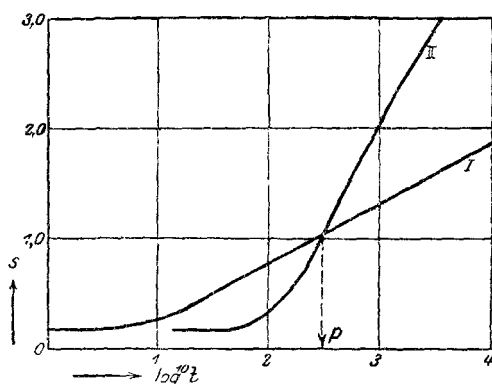


Рис. 10. Два типа кривых почернения.

ных освещений отношение чувствительностей становится здесь обратным. При количестве света P чувствительности обоих сортов пластинок становятся одинаковыми. Таким образом для полного описания чувствительности пластинки определенного сорта всегда необходимо рассмотреть всю кривую почернения. Сенситометрическая система Хэртера и Дриффильда, в рассмотрение которой мы здесь не входим, стремится учесть это обстоятельство. В новейшее время сенситометрия фотографических слоев особенно развилась благодаря работам Гольдберга (18).

Кривая почернения и род действующих лучей. Можно получить кривую почернения и от лучей Рентгена. Форма ее при поверхностном взгляде схожа с кривой почернения от видимого света.

При внимательном рассмотрении кривых

На рисунке точке с одинаковым почернением ($s=0,5$) на обеих кривых соответствует и одинаковое время освещения $t=60$. Если, начиная от этой точки, проследить ход обеих кривых в области меньших времен освещения, то обнаруживается характерное различие кривых. Крутая кривая от видимого света обнаруживает ясный „провес“, рентгеновская же кривая идет в этой области более прямолинейно. Далее,

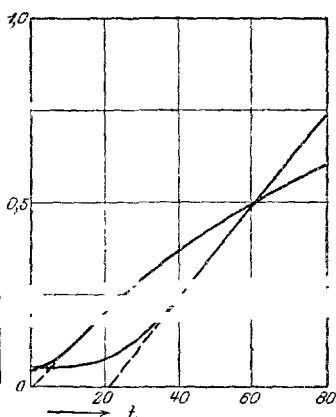


Рис. 11. Схематические кривые почернения для одинаковых эмульсий для света (1) и для лучей Рентгена (2).

Крутая кривая от видимого света обнаруживает ясный „провес“, рентгеновская же кривая идет в этой области более прямолинейно. Далее,

если отвлечься от общей вуали, то, как показывают пунктирные линии, световая кривая пересекает ось абсцисс вдали от нуля, рентгеновская же кривая стремится пройти через начало координат (19).

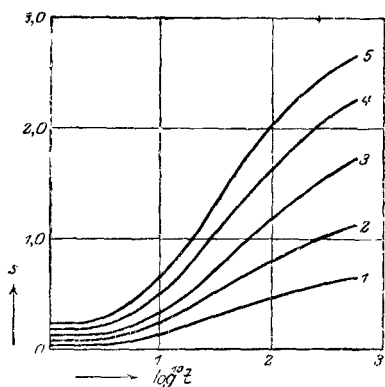


Рис. 12. Зависимость кривой почернения от времени проявления (у каждой кривой указано время почернения в минутах).

При логарифмическом изображении эти различия обеих кривых выступают менее ясно, так как их характерные особенности вначале сжимаются. Кривая почернения от α -лучей почти такая же как от лучей Рентгена.

Кривая почернения и условия проявления. Форма кривых почернения для всех сортов лучей зависит от времени проявления. Род зависимости ясен из рис. 12, на котором представлены световые кривые почернения для различных времен почернения (1, 2, 3, 4, 5 минут в метол-гидрохиноне).

Особенно характерно возрастание крутизны с увеличением времени. Это возрастание крутизны сопровождается увеличением густоты вуали, и крутизна стремится к некоторому пределу („перепроявление“), который зависит от условий проявления (концентрация, состав, температура проявителя).

Кривая почернения и структура слоя. Если следить за увеличением почернения для определенного количества света в микроскоп, то легко видеть что почернение зависит от двух обстоятельств. Во-первых, возрастает со временем число восстановленных зерен, во-вторых, увеличивается степень восстановления каждого зерна. Это можно видеть на рис. 5 и 6. На рис. 5 непроявленные зерна рис. 4 сняты во время восстановления, а на рис. 6—после полного перехода в серебро.

Рис. 13 и 14 показывают, как продвигается проявление фотографического слоя вглубь. Это микрофотограммы слоев пленок, разрезанных после различных времен проявления микротомом на тонкие пластинки, перпендикулярные к поверхности (снимки сделаны Швейнитцом). По фотографиям видно, что проявление только через некоторое время доходит до конца слоя (толщина 30 μ). Это медленное продвижение объясняется частью явлениями набухания в желатине, частью ослаблением проявителя по мере проникания вглубь.

Наконец форма кривой почернения обусловлена следующими тремя величинами, определяемыми структурой слоя: 1) величиной зерен, 2) их числом, 3) их состоянием. Эти три величины в широкой мере регулируются способом изготовления эмульсии. При этом следует различать выпадение серебряной соли и следующее за тем созре-

вание. Не входя в эти сложные, частью необъясненные процессы, упомянем только некоторые их важнейшие признаки.

Концентрация растворов в значительной степени определяет количество и величину зерен. В разжиженных растворах появляется много мелких зерен (липманновские эмульсии), в концентрированных растворах возникает мало, но зато крупных зерен. Далеко не безразлично, вливается ли раствор AgNO_3 в раствор KBr , или смешивание происходит в обратном порядке. Существенен род желатины, температура смешивания и т. п. Последние факторы в особенности определяют состояние зерен, именно свойства их поверхности.

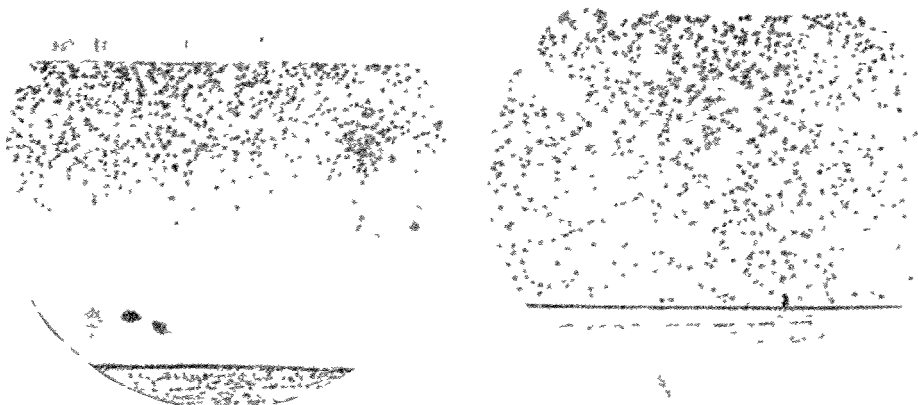


Рис. 13 и 14. Продвижение проявителя вглубь слоя по мере увеличения продолжительности проявления (500-кратное увеличение).

Следует отметить, что величина зерен и состояние их для той же эмульсии не являются равномерными, они колеблются в широких пределах вокруг некоторой средней величины (20).

Кривая почернения и созревание. Бенетт (1878) открыл, что чувствительность бромосеребряной эмульсии увеличивается, если после приготовления ее нагревать некоторое время при 50° . Этот процесс называется созреванием. Изменения зерен, происходящие при этом, могут происходить по четырем причинам.

1. В присутствии растворителей для бромистого серебра (Br' или NH_3) может происходить рост больших кристаллов за счет малых. На это впервые указал В. Оствальд.

2. При наличии восстанавливающих веществ (происходящих из желатины) химическим путем могут появляться следы серебра на поверхности зерен. На это впервые указал Люппо-Крамер.

3. Сернистые органические вещества, содержащиеся в желатине, могут образовывать при созревании на поверхности кристаллов AgBr

сернистое серебро или другие труднорастворимые серные соединения. Возможность этого указана, между прочим, Шеппардом (21).

4. При созревании на поверхности кристаллов может происходить изменение их ионного заряда. В нормальном состоянии зерна слоя, пригодного для фотографических целей, покрыты ионами брома (22).

Теоретическое толкование кривых почернения. В особенности просто толкование кривых для α -лучей. Каждая действующая α -частица запечатлевает свой путь в фотографическом слое целью проявляемых зерен, как это видно на рис. 15 и 16. В такой цепи, смотря по величине зерен, насчитывается от 4 до 15 серебряных зерен. Таким образом почернение пластинки пропорционально числу прилетевших α -частиц, но крайней мере, если это число мало в сравнении с числом зерен эмульсии (на 1 см^2). Если число α -частиц столь велико, что многие из них попадают на одно и то же зерно, то почернение отстает от количества излучения, пропорциональность нарушается, потому что уже вторая α -частица, попавшая в одно и то же ранее затронутое зерно, не обнаружит своего действия при проявлении. Вследствие простоты такого процесса нетрудно выразить почернение s в функции количества излучения. Почернение s , получаемое при экспозиции в t секунд при постоянном источнике излучения, следует приближенно такому уравнению:

$$s = s_0(1 - e^{-kt}),$$

где k — постоянная, s_0 — максимальное почернение, которое можно получить в данном слое (23).

Действие лучей Рентгена в общем подчиняется такому же закону. С точки зрения теории квантов количества энергии, принимающие участие в элементарных процессах при действии α -лучей и лучей Рентгена, достаточны для того, чтобы каждое затронутое зерно могло полностью быть проявленным. Это станет понятным, если вспомнить, что каждая α -частица освобождает 50 000 атомов серебра, а рентгеновский квант приблизительно 1000 серебряных атомов. В первом случае выделенное серебро помещается на 5—15 зернах; в случае рентгеновских лучей распределение точно не измерено, но несомненно выпавшее серебро сосредоточено на немногих зернах, вероятно на одном.

Совсем иначе действует видимый свет. Здесь серебряные атомы появляются в зернах беспорядочно, поодиночке и независимо друг от друга. Проявитель смачивает только поверхность зерна, поэтому восстановительный процесс катализируется лишь одним атомом серебра на поверхности кристалла. Стало быть можно ожидать, что действовать будут только немногие из освобожденных атомов серебра. В случае α -лучей большое число атомов серебра образуется как в месте

входа α -частицы в зерно, так и при выходе, поэтому проявление здесь происходит сильнее, того же самого можно ожидать при действии лучей Рентгена.

Действительно, было показано, что вблизи порога приблизительно 300 поглощенных квантов синего света дают одно проявляемое зерно. С другой стороны, отношение числа молекул AgBr , находящихся на поверхности зерна, к числу молекул внутри зерна также приблизительно равно $\frac{1}{300}$ (24). При увеличении почернения отношение

$\frac{\text{число зерен}}{\text{число поглощенных квантов}}$, которое на пороге было $\frac{1}{300}$, меняется.

Следовательно, кроме отношения $\frac{\text{число молекул на поверхности зерна}}{\text{число молекул внутри зерна}}$, зави-

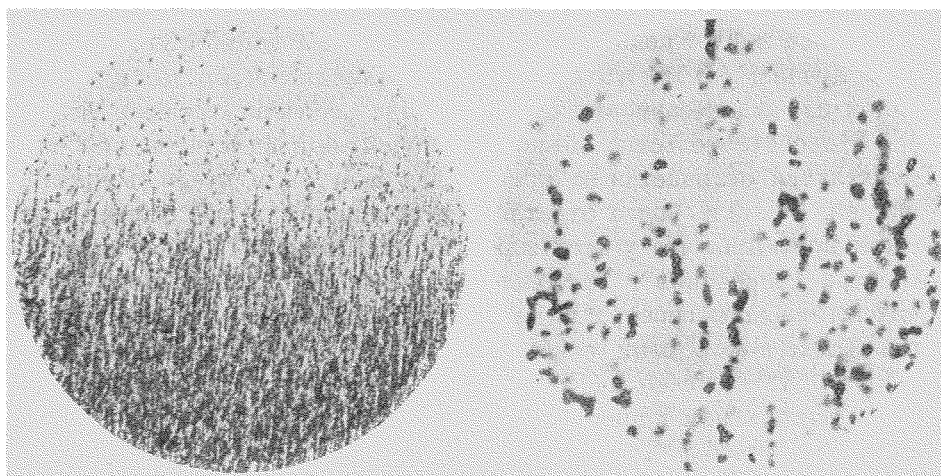


Рис. 15, 16. Проявленный бромосеребряный слой (300- и 1500-кратное увеличение), на который действовали α -лучи. Каждой α -частице соответствует цепь из 5—15 бромосеребряных зерен.

сящего от формы и величины зерна, влияет и какое-то другое свойство зерен.

Таким вторым свойством зерен является, возможно, способность их образовывать под действием света особые центры, способствующие в большей или меньшей мере процессу проявления. Для α -лучей и лучей Рентгена, в отличие от видимого света, это второе свойство зерен не имеет значения.

„Центром“, или зародышем, обыкновенно называют небольшое количество вещества, дающее возможность развития гетерогенной реакции. В нашем случае таким центром является небольшое количество серебра, благодаря которому становится возможным процесс восстановления бромосеребряного зерна. С понятием „центра“ не связывается определенное представление о количестве веще-

ства. У α -лучей, которые, как сказано, образуют тысячи атомов серебра в каждом зерне, центр должен быть очень большим, также как и для лучей Рентгена. Для световых лучей, как будто бы на основании предыдущего, центром может быть при некоторых обстоятельствах (при небольших количествах света) даже один атом. Если вспомнить, однако, что даже неосвещенные зерна могут слегка восстанавливаться (вуаль), т. е. несомненно имеют центры, то станет ясным, что один атом серебра, возникающий под действием света, служит только для завершения уже почти сформированного центра. Серебро, существовавшее еще до освещения, возникло, вероятно (как говорилось выше), во время созревания. С этой точки зрения способность зерна к проявляемости определяется наличием центра „критической величины“. Эта критическая величина центра, состоящая из „серебра созревания“ и „светового серебра“, достигается тем легче, чем больше число квантов, приходящееся на зерно (25). Для α -лучей и лучей Рентгена критическая величина зерен достигается, во всяком случае, независимо от количества „серебра созревания“.

Это обстоятельство объясняет, почему кривая почернения от световых лучей отличается от кривой для α -лучей и лучей Рентгена (ср. рис. 11). Для более отчетливого пояснения этого факта предположим временно, что у всех зерен имеется одно и то же количество „серебра созревания“, настолько большое, что ничтожного добавка фотолитического серебра достаточно для получения критической величины. Если такой слой осветить, то ясно, что кривая почернения должна быть похожей на кривую для α -лучей и лучей Рентгена (экспоненциальная кривая). Но кривая для видимого света отличается от такой кривой, следовательно наше предположение о равномерном распределении серебра созревания по зернам не верно. Такое заключение вполне понятно, ибо следует ожидать, что в процессе созревания серебро распределяется по зернам неравномерно, по закону аналогичному максвелловской функции распределения. Некоторое небольшое число зерен может проявляться и без освещения (вуаль). Небольшое число зерен отвечает уже на 1 квант $h\nu$. Два кванта, соответственно максвелловской функции, сделают способным к проявлению количество зерен, более чем в два раза превышающее предыдущее количество. Это „опережение пропорциональности“, характерное для наложения различных экспоненциальных кривых с разными квантами — 1, 2, 3 и т. д., и проявляется в кривой почернения для видимого света.

Предположение о существовании некоторого количества „серебра созревания“ на зернах еще до освещения объясняет также, почему при благоприятных обстоятельствах зерно может стать проявляемым даже под действием только одного кванта $h\nu$. Это произойдет в том случае, когда один атом серебра, освобождающийся при поглощении

одного кванта, дополняет количество „серебра созревания“ до критической величины. Наоборот, при наиболее неблагоприятных обстоятельствах (как показывает опыт) даже тысячи квантов может нехватить для того, чтобы сделать зерно проявляемым. Такие неблагоприятные обстоятельства могут возникнуть вследствие недостатка серебра созревания, или же по той причине, что атомы серебра освобождаются внутри зерна (26).

До сих пор, по эвристическим соображениям, для толкования кривых почернения мы прибегли к процессу созревания для объяснения наличия серебра до освещения. Но и другие стороны процесса созревания согласуются с нашими воззрениями. Например, увеличение зерен при созревании сопровождается увеличением общего поглощения данного зерна, следовательно возрастает вероятность того, что зерно будет проявляемым. Выделение серных соединений на поверхности серебра действует, надо думать, так же как выделение серебра на поверхности при созревании.

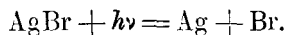
Выше мы указали еще на одну сторону процесса созревания: смещение адсорбционного равновесия ионов брома между поверхностью зерна и раствором. Этот процесс еще мало известен. Как сказано выше, зерна нормальной фотографической эмульсии покрыты ионами брома. Этот избыток брома связан со способом приготовления эмульсии. В фабричном производстве всегда подливают раствор азотнокислого серебра к избыточному желатиновому раствору бромистого калия. Если поступать обратно, то вуаль у эмульсий оказывается настолько значительной, что пластинки будут непригодны. Приливая к нормальной фотографической эмульсии азотнокислого серебра для удаления избытка ионов брома, мы обнаруживаем вполне определенный нижний предел, ниже которого добавление нитрата оказывается не действующим. Если предел перейден, то слой начинает все больше вуалироваться, и, наконец, восстанавливаемость зерен становится настолько большой, что действие света почти невозможно различить на фоне общей густой вуали, возникающей при проявлении (27). Естественно связать предельную концентрацию серебряных ионов с числом ионов брома, находящихся на поверхности зерен со времени их возникновения. Если предположить, что бромистое серебро становится проявляемым (т. е. слой начинает вуалироваться) как только с зерен удалены адсорбированные ионы брома, то окажется, что ионы брома покрывают зерно 6—10-кратным слоем. Это количество ионов брома, определяемое по вуали при проявлении, меняется в зависимости от способов изготовления слоя. Указанную выше величину оно имеет у нормальных фотографических пластинок, оно значительно больше у мелко-зернистых слоев, например, в липманновских эмульсиях. Может показаться поразительным, что каждое зерно нормального фотографического слоя окутано толщей ионов брома, во много раз превышающей размеры атомов, но следует

помнить, что значительная часть ионов брома содержится и в желатине. Высокий электрический заряд частиц AgBr доказывается также измерениями ионных зарядов коллоидальных частиц галоидных солей серебра. Такие измерения (28), выполненные с значительно меньшими частицами (без связующей среды), обнаружили подобные же отношения: частицы, выпавшие при десятикратном избытке ионов брома или серебра и содержащие 10^7 молекул бромистого серебра, обладают, например, зарядами, соответствующими адсорбции $3 \cdot 10^5$ ионов брома или серебра, что соответствует однослойной ионной оболочке зерна.

Эти факты говорят в пользу того, что ионы брома, поглощенные на поверхности зерен, должны играть большую роль в нормальном фотографическом процессе. Они должны выполнять некоторое тормозящее действие, которое нужно для фотографического процесса, чтобы неосвещенные зерна практически не восстанавливались проявителем. В согласии с этим стоит, например, давно известный факт, что прибавление бромистого калия к проявителю уменьшает скорость процесса восстановления.

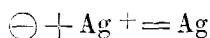
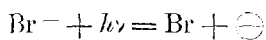
Естественно предположить, что при освещении заряд зерен изменяется. Мы знаем, что свет, так же как лучи Рентгена и α -лучи, при поглощении их бромистым серебром освобождают металлическое серебро. Какую роль играет это серебро, присоединяющееся к „центрам“, при проявлении, — до сих пор неизвестно. Проще всего предположить, на основании вышесказанного, что центр, находящийся на поверхности зерна, ослабляет лежащее над ним место оболочки из ионов брома или даже совсем ее устраняет. Таким образом облегчалось бы проникновение проявителя к зерну.

В основе изложенных представлений лежит одно предположение, о котором пока не было речи, но которое должно иметь основное значение в фотографическом процессе. Формулируя первичный процесс, мы предполагали, что при поглощении каждого кванта $h\nu$ происходит разложение молекулы бромистого серебра по уравнению:



Это представление надо, однако, несколько уточнить, ибо оно исходит из предположения, что мы имеем дело с молекулами бромистого серебра. В действительности это совсем не так. Зерна являются кристаллами со структурой гетерополярных неорганических солей, иными словами зерна — ионные решетки, построенные из ионов серебра и брома. Учитывая это, а также тот факт, что конечными продуктами фотолиза являются атомы Ag и Br , мы заключаем, что основной световой процесс состоит в электронной реакции. Уже давно указывалась связь фотохимического изменения AgBr с фотоэлектрическим эффектом. В последнее время Фаянс и Франкен-

бургер (29) обосновали предположение о том, что первичный фотохимический процесс при освещении бромистого серебра (в отличие от прежней интерпретации) должен состоять в переходе электрона от иона брома к иону серебра. Проще всего процесс можно выразить так:



Окончательными продуктами реакции здесь являются атомы брома и серебра на каждый поглощенный квант $h\nu$ ¹⁾. Однако в этой интерпретации мы получаем объяснение следующего замечательного факта. При рассмотрении в микроскоп бромосеребряное зерно оказывается

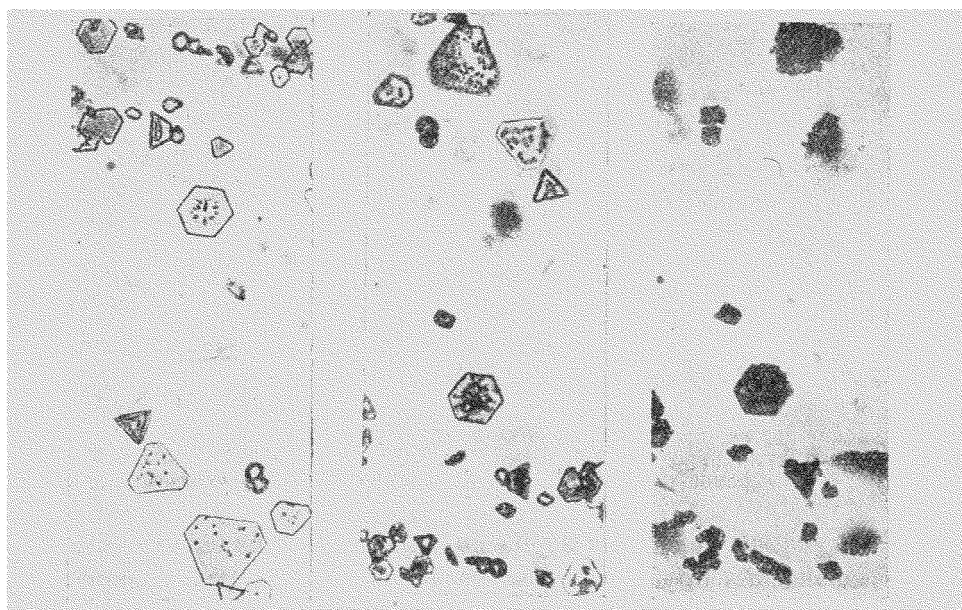


Рис. 17, 18, 19. Непосредственное почернение (без проявления) бромосеребряных зерен при возрастающей экспозиции (2000-кратное увеличение).

не равномерно почерневшим, как следовало бы ожидать по законам вероятности; выделение серебра в кристаллах происходит в отдельных совершенно определенных местах. На рис. 17, 18, 19 (заимствованных из диссертации Манкенберга), изображающих в 2000-кратном увеличении одни и те же кристаллы при различных экспозициях, указанный эффект вполне ясен (30). Объяснение этого явления состоит в том, что электроны, освобождающиеся при освещении, вовсе не

¹⁾ Механизм распада бромистого серебра в газообразном состоянии за последнее время выяснен в работе Франка и Куна. Ср. о механизме фотохимического распада молекул, вообще, предшествующую статью Э. В. Шпольского.

необходимо должны реагировать с ионами серебра, находящимися около места их возникновения; наоборот, они очевидно, имеют стремление прежде всего превратить в атомы те ионы серебра, которые расположены поблизости от серебра, уже образовавшегося. Этот процесс, имеющий некоторое сходство с коагуляцией в коллоидальной химии, должен неизбежно сказаться при образовании и росте „центра“. Иначе нельзя было бы понять, почему данный квант, или во всяком случае немного квантов, действует именно около уже образовавшегося центра (безразлично из какого бы вещества этот центр ни состоял).

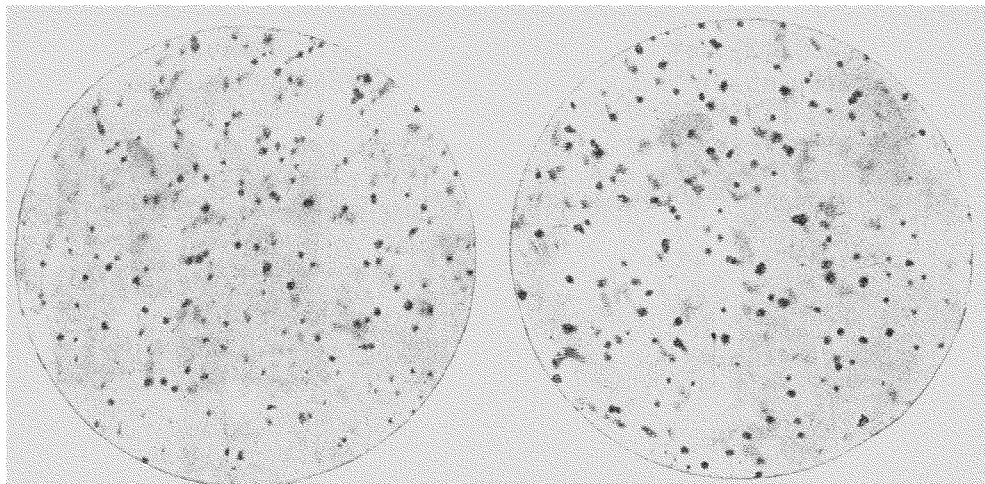


Рис. 20.

Рис. 21.

Сравнение двух микрофотограмм (1000-кратное увеличение) проявленных зерен с одинаковым суммарным почернением. Рис. 20 соответствует нормальной области кривой почернения, рис. 21 — области соляризации.

Коагуляция серебра в зерне должна иметь значение и в других фотографических процессах. Мы коснемся здесь только соляризации.

Как уже говорилось, кривая почернения имеет максимум, и нисходящая ветвь кривой соответствует соляризации. По рис. 7 видно, что уменьшению почернения соответствует уменьшение проявляющегося серебра, в то время как число зерен остается почти неизменным. Таким образом соляризация определяется уменьшением способности зерен к проявлению. Это сказывается в том, что зерна проявляются не целиком, а только фрагментарно. Это можно до некоторой степени заметить при сравнении рис. 20 и 21. Рис. 20 соответствует восходящей ветви кривой почернения, рис. 21 — области соляризации. Обе фотографии получены с одинаковой эмульсией и суммарно дают одинаковое почернение. Точно это обстоятельство устанавливается только счетом зерен (ср. рис. 7, кривая II).

Пониженная способность зерен к проявлению в области соляризации кроется, очевидно, в изменении действующих „центров“.

Приэтом нельзя думать об уменьшении центров, так как в области соляризации количество выделившегося серебра растет по мере длительности освещения. Скорее можно предположить возрастание зерна, т. е. изменение, связанное с увеличением его массы. Это изменение сопровождается уменьшением каталитической способности при проявлении. С этой точки зрения соляризация есть следствие коагуляции центра на зерне, сопровождающейся уменьшением действующей поверхности центра (31). Против такого воззрения неоднократно приводились возражения. Оппоненты защищают приэтом следующую точку зрения: возникновение соляризации объясняется уменьшением количества серебра вследствие воссоединения серебра с отщепившимся бромом. Такой взгляд может, однако, объяснить только часть наблюдаемых фактов (32). Теория коагуляции объясняет, кроме соляризации, и другие факты в фотографическом процессе. Сюда относится, например, эффект Абнея-Шварцшильда и десензибилизация, открытая Люппо-Крамером. В отношении этих явлений, находящихся еще в стадии оживленной разработки, мы ограничиваемся указанием на специальную литературу (33).

Оглядываясь еще раз на совокупность изложенных явлений, мы можем утверждать, что теория квантов внесла здесь, как и в других процессах, связанных с действием лучистой энергии, значительный порядок. Но несомненно, что вслед за первичным квантовым процессом в галоидах серебра (как и в большинстве других фотохимических реакций) проявляется ряд вторичных процессов, которые и дают характерный отпечаток всей области.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Sheppard und Mees. Der photographische Prozess. S. 213. Halle a. d. S.; Knapp 1920.
2. Eggert und Noddack ZS. f. Phys. 20, 299, 1923; 21, 264, 1924; 31, 922, 1925.
3. l. c. (1).
4. Feick und Schaum ZS. f. wiss. Phot. 23, 389, 1925, см. также (2).
5. Schwarz und Stock Ber. d. d. chem. Ges. 54, 2111, 1921.
6. Hartung Journ. of the Am. chem. soc. 125, 2198, 1924. Volmer Diss. Leipzig (1910).
7. Koch und Kreiss ZS. f. Phys. 32, 84, 1925.
8. l. c. (2).
9. Weigert ZS. Phys. Chemie 99, 499, 1921; ZS. f. Phys. 18, 232, 1923; ZS. f. Phys. 34, 914, 1925; Eggert und Noddack ZS. f. Phys. 20, 299, 1923; 21, 264, 1924; 31, 925, 1925; 34, 918, 1925.
10. Nernst und Noddack. Sitzb. d. preuss. Ak. d. Wiss. 1923 S. 110.
11. Ср., напр., обзор Meidinger, ZS. f. Phys. Chemie 114, 89, 1925.

13. E. Mankenberg, Dissertation. Dresden 1925.
 14. The photographic researches of F. Hurter and Vero C. Driffield, The Royal Photographic Society of Great Britain, 120.
 15. Eggert und Archenhold. ZS. f. phys. Chem. 110, 498, 1924.
 16. Koch. Ann. d. Phys. (4) 39, 705, 1912; Ornstein. Доклад на физическом съезде в Бонне, сентябрь 1923; Dorgelo. ZS. f. Phys. 31, 827, 1925.
 17. Scheffers. ZS. f. Phys. 20, 109, 1924.
 18. E. Goldberg. Der Aufbau des photographischen Bildes. Halle a. d. S. Knapp 1922; Ср. реферат F. Weigert, Naturwissenschaften 10, 861, 1922.
 19. Friedrich und Koch. Ann. d. Phys. 45, 399, 1914; Glocker und Traub. Phys. ZS. 22, 345, 1921; Bothe. ZS. f. Phys. 8, 243, 1922; Bouwers. ZS. f. Phys. 13, 374, 1923.
 20. Wightman, Triveli und Scheppard. Trans. of. Faraday Soc. 19, ноябрь 1923.
 21. Scheppard. Phot. Ind. 38, 1032, 1925.
 22. Fajans und Frankenburg. ZS. f. Elektrochemie 28, 499, 1922.
 23. The Svedberg and Anderson. Phot. Journ. 61, 1921; The Svedberg. Phot. Journ. 62, 310, 1922; также Meidinger loc. cit. (12).
 24. Eggert und Noddack. Sitzb. d. preuss. Ak. d. Wiss. 1921. S. 631.
 25. Scheppard, Trivelli and Loveland. J. Franklin Inst. 200, 51, 1925.
 26. l. c. (12).
 27. Ср. диссертацию A. Strehlow, Berlin, 1926.
 28. Eder. Handbuch der Photographie, последнее издание. Ср. также (22).
 29. Trivelli and Scheppard. Journ. of. Phys. Chem. 24, 1568, 1925.
 30. l. c. (17); Arens. ZS. f. Phys. Chemie 114, 337, 1925.
 31. Eder. ZS. f. wiss. Phot. 23, 377, 1925.
 32. Eggert. ZS. f. Elektrochemie 32, 500, 1926.
- Сводку литературных данных можно найти в следующих статьях и книгах.
- Eggert und Noddack. Verh. d. d. Phys. Ges. III. Reihe 5, 29, 1924.
- Dorgelo. ZS. f. Phys. 31, 827, 1925.
- Lorenz und Eitel. Pyrosol, Leipzig; Akad. Verlagsgesellschaft, 1926.
- Meidinger. Die Bromsilberplatte. Handbuch d. Phys. Optik.
- Eder — ср. (29). Статья Eggert'a и Noddack'a.
- Технические подробности можно найти в монографии: Fr. Wentzel. Die photographisch-chemische Industrie. Leipzig. Th. Steinkopff, 1926.