

О ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ЛАТЕНТНОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

М. В. Савостьянова, Ленинград

Как известно, экспонированная, не проявленная фотографическая пластинка по внешнему виду ничем не отличается от не экспонированной; поэтому полученное на пластинке изображение принято называть скрытым, латентным. За 100 лет, протекших со времени изобретения фотографии, со-
здалось твердое убеждение в том, что латентное изображение — это нечто невидимое, невесомое, чего никоим образом нельзя обнаружить непосредственно, и что становится доступным исследованию лишь после „проявления“ его химическими агентами. Физико-химические и чисто химические методы, давшие за последнее время много ценного для выяснения природы „видимого“ изображения, оставались бессильными при выяснении природы „скрытого“ изображения, — загадочность которого не мешает впрочем миллионам фотографов-любителей пользоваться им ежедневно во всех уголках земного шара.

Почти все многочисленные теории латентного изображения, сменявшие друг друга на протяжении всей истории фотографии, могут быть отнесены к одной из двух основных групп: одни из них предполагают, что под действием света в галоидной соли происходят какие-то химические изменения; сюда относится так называемая субгалоидная теория Лютера и Эдера, предполагавшая образование соединений типа Ag_mHal_n (субгалоидов). Она просуществовала довольно долго, теперь однако оставлена, так как, несмотря на многочисленные попытки, еще никому не удалось

выделить эти гипотетические субгалоидные соединения в чистом виде.

Другие теории видят сущность латентного изображения в „элементарном“ серебре, выделяющемся под влиянием освещения внутри или на поверхности зерен эмульсии. С точки зрения этих теорий изучение свойств латентного изображения должно свестись к изучению свойств этого „элементарного“ серебра, которое, очевидно, по своему поведению должно отличаться от серебра массивного. Эта задача имеет чисто физический характер и представляет собой частный случай более общего вопроса о свойствах металлических частиц, выделяющихся внутри кристаллов в результате фотохимического процесса и каким-то образом внедренных в кристаллическую решетку; вопрос этот во всей своей широте давно уже является предметом исследований Геттингенской школы физиков Р. Поля, которому принадлежит заслуга окончательного выяснения природы латентного изображения. Таким образом и здесь, как это нередко бывает в науке, решением вопроса мы обязаны исследователям, которые никогда не были специалистами по данному вопросу.

Настоящая статья и посвящена изложению результатов, достигнутых Полем в этом направлении и составляющих содержание его последней работы над фотохимическим процессом в галоидо-серебряных солях.¹ Эта работа, заключающая на нескольких страничках всю теорию фотографического процесса, является одним из последних звеньев в длинном ряде исследований над фотохимическим процессом в щелочно-галоидных солях. В виду этого и мы при нашем изложении должны будем сначала остановить наше внимание на этих солях, изученных наиболее полно и всесторонне: изучение их свойств подготовит почву для уяснения картины фотографического процесса и в галоидо-серебряной эмульсии.

Мы должны при этом оговориться, что речь будет идти исключительно о первичной стадии фотографического процесса, являющейся непосредственным следствием поглощения света в светочувствительной эмульсии; мы со-

вершенно не будем касаться тех вторичных процессов которые разыгрываются в присутствии желатины и проявителя и ведут к превращению латентного изображения в видимое. Обстоятельное изложение всех вопросов, связанных с проявлением, можно найти в статье К. В. Чибисова на страницах этого журнала („Успехи физических наук“, 1930, стр. 367, вып. 3).

Фотохимический процесс в кристаллах щелочно-галоидных солей

Типичным представителем щелочно-галоидных солей является каменная соль; давно известен факт ее окрашивания в желто-коричневый цвет рентгеновыми или гамма-лучами. Подобное же явление наблюдается также и у всех других щелочно-галоидных солей — так, KBr делается синим, KCl фиолетовым. Как показал недавно Смакула,² окрашивание может производиться также и более мелкими квантами ультрафиолетовых излучений, поглощаемых кристаллами. Оба эти способа окрашивания, к которым можно причислить также и редко применяемый способ окрашивания катодными лучами, принято называть субстрактивными способами, хотя правильнее было бы дать им название фотохимических. Им противопоставляется способ аддитивный, при котором бесцветный кристалл пропитывается парами того металла, который входит в состав данной соли. Так, каменная соль окрашивается в тот же желтый цвет, если ее прогревать в расплавленном натрии до температуры $500-600^{\circ}$ (способ Джиулаи).³ Во всех случаях параллельно окрашиванию идет изменение электрических свойств кристаллов; поэтому при описании фотохимического процесса в этих солях мы должны будем остановиться как на оптической, так и на электрической стороне явления.

Оптические свойства кристаллов щелочно-галоидных солей

Как известно, все кристаллические вещества весьма сильно поглощают свет в ультрафиолетовой части спектра; в частности, спектр поглощения щелочно-галоидных солей

расположен около 200 м μ . Коэффициент поглощения в этой области чрезвычайно велик и достигает в максимуме величины порядка 10^5 м.м. $^{-1}$; это обстоятельство вызывало большие затруднения при измерениях, так как весь свет фактически поглощается уже в тонком поверхностном слое. Применением очень тонких кристаллических слоев толщиной в несколько микрон Хильшу и Полю¹ удалось однако обойти это затруднение и промерить кривые абсорбции для всех щелочно-галогидных солей; типичная кривая для КJ приведена в левой части рис. 1. При окрашивании солей одним из вышеупомянутых способов в видимой части спектра появляется второй максимум, который и вызывает ту или иную окраску кристалла. Так, КBr кажется синим, так как отрезана красная часть спектра, желтая окраска NaCl вызвана

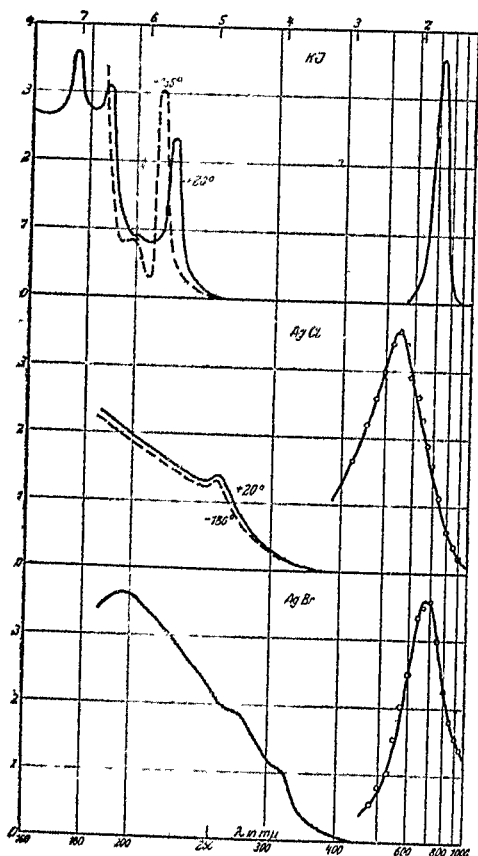


Рис. 1.

поглощением в синей части. На рис. 2 приведены кривые поглощения для большинства окрашенных щелочно-галогидных солей по измерениям сотрудника Поля, Оттмера;⁴ одна из этих кривых (для КJ) приведена для сравнения с первым максимумом в правой части рис. 1 (так как поглощение в видимой области почти в 10^6 раз слабее, чем в ультрафиолетовой, масштаб не соблюден, и обе кривых приведены к одной ординате). На этом рисунке

ясно виден различный характер обоих максимумов абсорбции, указывающий на различную природу поглощающих центров: ультрафиолетовые полосы поглощения приписываются, как известно, колебаниям внутри самих элементов кристаллической решетки — это так называемые „собственные“ полосы поглощения (Eigenfärbung). Во втором же максимуме мы, очевидно, имеем дело с совершенно другими „красящими“ центрами, которые возникают в кристалле во время процесса окрашивания. Откладывая выяснение их природы до одного из следующих параграфов, остановимся на некоторых деталях процесса окрашивания, а именно на зависимости степени окрашивания от времени освещения и от интенсивности света.

Во всех солях окрашивание происходит одинаковым образом: коэффициент поглощения, который численно характеризует степень окрашивания, сначала возрастает пропорционально поглощенной энергии, но затем постепенно приближается к некоторому наибольшему значению (состоянию насыщения). На рис. 3 приведен ряд типичных кривых окрашивания (для окрашенной радием каменной соли), выражающий для трех различных интенсивностей поглощение как функцию от времени; легко заметить, что зависимость поглощения от интенсивности выражается подобной же кривой. Однако

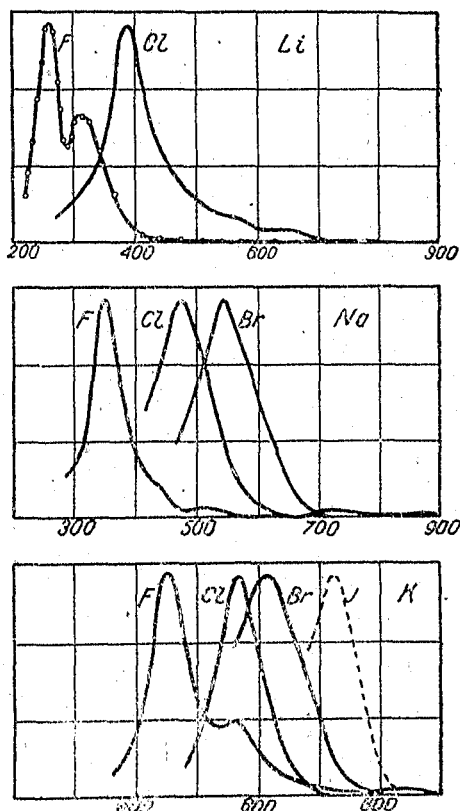


Рис. 2.

фактор времени и фактор интенсивности оказываются неравноценными — это хорошо видно, если выписать (по данным рис. 3) значения коэффициента поглощения для разных интенсивностей, но при одном и том же количестве энергии Jt :

$Jt = 565$		
J	t	k
1	565	1
5,6	100	6
11,3	50	7,5

(здесь значения интенсивности даны в произвольных единицах, тогда как время t выражается в сутках).

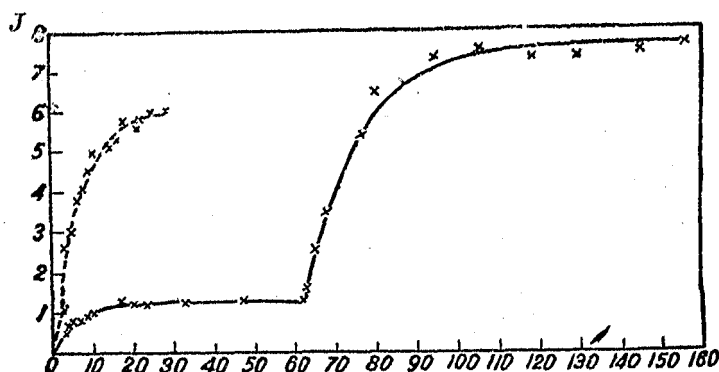


Рис. 3.

Мы видим, что повышением интенсивности можно добиться большего эффекта, чем соответственным увеличением времени освещения, но наконец и тут наступает предельное состояние, когда никакое сколь угодно сильное и продолжительное освещение уже больше не в состоянии повысить степень окрашивания; величина этого предельного коэффициента поглощения в сильной степени зависит от индивидуальных особенностей кристаллов, от качества кристаллической решетки.

Окрашенные кристаллы в темноте сохраняют свою окраску неопределенно долгое время, на свету же, а также при нагревании (100—150°) выцветают более или менее быстро. Это обстоятельство иногда сильно затрудняет измерения

коэффициента поглощения, так как активными излучениями и здесь являются те, которые поглощаются кристаллом (в области второго максимума). Выцветание сказывается в изменении кривой абсорбции, причем это изменение может быть двоякого рода: в первом случае — понижается и пропадает вся кривая поглощения — мы имеем необратимый процесс обесцвечивания, во втором случае изменяется лишь вид кривой абсорбции — понижается максимум и повышается длинноволновая часть (рис. 4). Это изменение

временное; исходная кривая восстанавливается — конечно с поправкой на обесцвечивание — при нагревании и воздействии длинных волн, т. е. тех, которые начинают поглощаться кристаллом в его новом состоянии (для обозна-

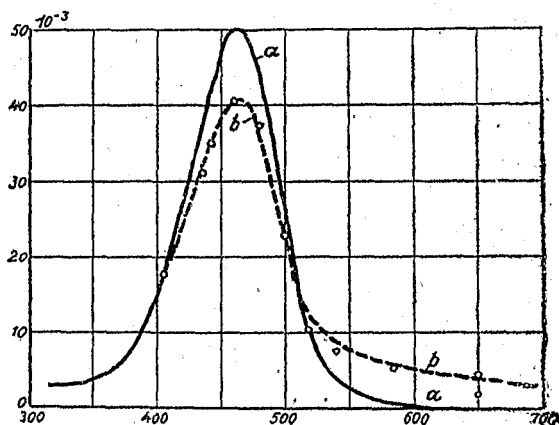


Рис. 4.

чения этого состояния в Геттингенской школе принят не совсем удачный термин „возбуждение“ — *Erregung*). Количественное соотношение между обоими процессами обесцвечивания и возбуждения в различных кристаллах различно; возбуждение сильнее всего выражено в естественных кристаллах каменной соли, в особенности при низких температурах. При высоких температурах оно вообще не наблюдается. Это обстоятельство показывает, что и здесь повидимому качество решетки играет первенствующую роль; несовершенства решетки, а также усиленное тепловое движение способствуют не временному, а полному исчезновению красящих центров.

Изложенный экспериментальный материал позволяет набросать следующую схематическую картину процесса окрашивания:

1. Поглощение энергии в области первого ультрафиолетового максимума ведет к выделению красящих центров и появлению второго максимума в видимой части.

2. Поглощение энергии в области второго максимума ведет: а) к обесцвечиванию кристалла, т. е. к полному исчезновению красящих центров; б) к „возбуждению“, т. е. временному переходу красящих центров в какое-то другое состояние, сопровождаемому подъемом длинноволновой (инфракрасной) части кривой.

3. Поглощение энергии в инфракрасной части (в возбужденных кристаллах) ведет к уничтожению „возбуждения“ и восстановлению исходной формы кривой второго максимума.

Квантовый выход элементарного фотохимического процесса в кристаллической среде

Сопоставление вышеперечисленных экспериментальных фактов показывает, что в основе всех этих явлений лежит элементарный фотохимический процесс в кристаллической среде. Таким образом вопрос о механизме окрашивания входит в круг идей современной фотохимии, центральным пунктом которых является вопрос о применимости закона квантовой эквивалентности Эйнштейна. Согласно этому закону, поглощение одного кванта энергии вызывает фотохимическую реакцию, продуктом которой является один центр. Как известно, в газовых и жидких средах, где фотохимические реакции в большинстве случаев дают начало целому ряду побочных продуктов, являются цепными реакциями, этот закон не оправдывается — мы имеем реакции, когда один квант выделяет 10^6 центров (реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$); в других случаях (выцветание красок), наоборот, для получения одного центра требуется до 10^3 квант. Представлялось однако вероятным, что в кристаллической среде, где обмен продуктами реакции затруднен, закон Эйнштейна оправдывается в чистом виде, и квантовый выход будет близок к единице. Ввиду этого определение квантового выхода при окрашивании, обесцвечивании

и возбуждении солей представляет большую заслугу школы Поля.

Как известно, квантовым выходом называется число выделенных центров, приходящееся на один поглощенный квант энергии. Ничтожная концентрация красящих центров исключает возможность применения химических методов; для определения их числа наиболее подходящим, хотя и не идеальным, является оптический метод, основанный на промерах полосы поглощения окрашенных средин. Этот метод был применен сотрудником Поля, Смакулой;^{2,5} к его изложению мы и перейдем.

Все теории дисперсии дают связь между числом активных центров N и коэффициентом поглощения K ; наиболее простое выражение имеет вид:

$$\frac{\nu K c}{2} = N \frac{e^2}{m} \frac{h n^2}{(-n^2 + n_0^2) + h^2 n^2} \quad *$$

и дает форму абсорбционной кривой в зависимости от числа колебаний. Как легко убедиться, максимум этой кривой лежит при $n = n_0$; соответствующее ему значение максимальной абсорбции K_0 можно получить, подставляя в это уравнение n_0 вместо n :

$$\frac{\nu K_0 c h}{2} = N \frac{e^2}{m} \quad **$$

Простые алгебраические выкладки показывают, что h (коэффициент затухания) дает нам ширину полосы поглощения в том месте, где абсорбция падает до половины своего максимального значения (Halbwertsbreite); отсюда следует, что для определения числа красящих центров необходимо иметь точные сведения о максимуме поглощения, вызывающем окраску — о величине максимального коэффициента абсорбции и о ширине полосы поглощения; эти данные получаются путем спектрофотометрических измерений. Все другие величины, входящие в формулу, имеют хорошо известные постоянные значения — так, e^2 и m суть известные электронные константы, c — скорость света; что касается ν (показателя преломления среды), то эта величина, как известно, изменяется весьма слабо, так что вместо ν может

быть подставлено его частное значение для максимальной абсорбции γ_0 . Формулы (*) и (**) были нами получены из теории Друде; Смакула исходил из теории Фохта, учитывающей влияние соседних молекул, и пользовался поэтому более сложным выражением.

Надо отметить впрочем, что как ту, так и другую формулы следует применять с большими ограничениями, на которые в свое время обращал внимание Т. П. Кравец, а именно:

1. Форма полос поглощения окрашенных средин весьма отступает от теоретической; по всей вероятности, они являются суперпозицией многих более узких полос, вследствие чего ширина общей полосы поглощения никоим образом не может характеризовать входящего в формулу затухания h .

2. Теория, на которой базируется формула, не учитывает влияния других имеющихся в атоме электронов и происходящих отсюда связей (Korrelationen), наличие которых количественно изменяет полосу (повышает или понижает ее).

3. Теория не учитывает также и влияния молекул растворителя, в данном случае окружающей кристаллической решетки. Попытку Фохта и равнозначущий с ней вывод Смакулы, исходящие из неправильно применяемой формулы Лорентца-Планка, следует признать мало обоснованными.

4. В настоящий момент выдвигается еще более важное соображение — полное несоответствие представлений классической колебательной теории с современными квантовыми воззрениями. К сожалению, последние не послужили для выработки схемы, необходимой для рассмотрения интересующего нас случая.

За всем тем можно не сомневаться, что порядок величины $N_m^{e^2}$ будет даваться формулой (**) правильно; не следует только придавать веры точным значениям получающихся из нее величин.

Зная величину $N_m^{e^2}$, а значит и N , можно иметь су-

ждение о концентрации красящих центров при той или иной степени окрашивания, причем следует принимать во внимание два обстоятельства: во-первых, мы должны быть уверены в том, что красящие центры распределены равномерно по всей толщине кристалла — это легко достигается при окрашивании лучами Рентгена или гамма, но встречаются некоторые затруднения при освещении ультрафиолетовыми лучами, которые, как мы видели, целиком поглощаются уже в тонкой поверхностной пленке. В этом случае приходится пользоваться такими длинами волн, которые могли бы проникать через всю толщу кристалла. Второе ограничение диктуется фактом зависимости коэффициента поглощения, — а следовательно и концентрации — от качества кристаллической решетки; очевидно, что сравнивать между собой свойства различных солей можно лишь при таких экспозициях, при которых коэффициент поглощения еще пропорционален экспозиции, и индивидуальные особенности кристаллов еще не выступают на первый план.

Во всех работах Поля и его сотрудников оба эти обстоятельства приняты во внимание: при окрашивании кристаллов они пользовались исключительно длинноволновой частью кривой собственного поглощения кристаллов, где коэффициент поглощения еще не очень велик; далее они работали при таких концентрациях, которые еще были далеки от предельных значений.

При соблюдении этих условий был получен интересный результат, что при одной и той же интенсивности падающего света (порядка 10^{-18} — 10^{-14} квант на 1 см^2 в сек.), все соли окрашиваются приблизительно одинаково, причем коэффициент поглощения в максимуме имеет порядок 10^{-1} мм^{-1} , что соответствует концентрации порядка 10^{-7} . Значения концентрации для различных солей приведены в табл. 1.

Так как число выделенных центров пропорционально коэффициенту поглощения K , этой таблицей можно пользоваться и для других степеней окрашивания. Так, можно подсчитать предельную концентрацию например для желтой

Т а б л и ц а 1.

	Число молекул в 1 см ³	Число красящих центров в 1 см ³ при K=0,1	Концен- трация
NaCl	$2,22 \cdot 10^{-22}$	$3,6 \cdot 10^{15}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
KCl	1,60 "	2,6 "	1,6 "
RbCl	1,27 "	8,54 "	2,8 "
KBr	1,39 "	4,45 "	3,2 "
KJ	1,10 "	2,23 "	2,2 "
AgCl	2,32 "	10,0 "	4,3 "
AgBr	2,06 "	6,0 "	2,9 "

каменной соли, для которой максимальный коэффициент поглощения, достигнутый до сих пор, имеет значение около 2 мм^{-1} ; как мы видим, даже для наиболее окрашенных темнокоричневых кристаллов NaCl она не превышает $3 \cdot 10^{-6}$.

Определение числа поглощенных квантов Q , необходимого для вычисления квантового выхода $\frac{N}{Q}$, не представляет принципиальных затруднений: падающая энергия измеряется при помощи термоэлемента и выражается в ваттах на см² и в квантах на см² в сек., причем учитывается потеря на отражение; зная коэффициент поглощения для данной длины волны и толщину кристалла, можно вычислить количество квантов, абсорбированных в данном образце. При этом следует иметь в виду, что правильные значения для квантового выхода будут получаться лишь в том случае, если число выделенных центров пропорционально числу поглощенных квантов, что, как мы видели, наблюдается лишь при малых концентрациях. В своей последней работе Смакула⁵ учитывал это обстоятельство; вычерчивая для каждой интенсивности падающего света полную кривую окрашивания (рис. 3), он брал из нее только те точки, которые еще лежали на прямолинейном участке кривой. Таким образом ему приходилось работать при весьма слабых

окрашиваниях — K_0 не превышало 0,02 мм, — что не могло не отразиться на точности результатов.

Подобным же образом, освещая окрашенный уже кристалл лучами из области второго максимума и измеряя уменьшение коэффициента поглощения, Смакула мог определить число центров, „выпавших“ во время обесцвечивания, и подсчитать квантовый выход и для этого случая.

Значения квантового выхода для разных солей как для окрашивания, так и для обесцвечивания, приведены в табл. 2. Как видно, все числа настолько близки к единице, что не может быть никакого сомнения в том, что отступления от этого значения объясняются лишь погрешностями метода.

Таблица 2.

Окрашивание				Обесцвечивание			
Соль	Число окрашивающих центров N	Число поглощенных квантов Q	Квантовый выход N/Q	Соль	Число обесцвеченных центров N	Число поглощенных квантов Q	Квантовый выход N/Q
KBr	$2,22 \cdot 10^{18}$	$2,84 \cdot 10^{18}$	0,78	NaCl	$1,23 \cdot 10^{18}$	$1,86 \cdot 10^{18}$	0,66
„	2,33	2,80	0,83	„	1,31	1,78	0,73
„	1,98	2,92	0,68	„	1,86	2,5	0,73
„	2,23	2,94	0,79	„	1,49	1,9	0,78
„	2,32	2,90	0,80	KCl	6,7	9,7	0,69
„	2,17	2,72	0,80	„	14,3	20,6	0,69
KJ	1,71	2,69	0,64	„	0,85	1,5	0,56
RbBr	2,25	3,21	0,70				
RbCl	1,88	2,10	0,90				
AgCl	10,0	27,9	0,36				
AgBr	4,16	13,6	0,30				

Таким образом следует признать, что в данном случае мы имеем дело с применением закона Эйнштейна в чистом виде, и формулировать его в виде следующих двух положений:

1. Поглощение одного кванта в области первого (ультрафиолетового) максимума ведет к выделению одного красящего центра.

2. Поглощение одного кванта в области второго максимума ведет к исчезновению (полному или временному) одного красящего центра.

Электрические свойства кристаллов щелочно-галогидных солей

Окрашенные соли являются в темноте практически изоляторами; при освещении их лучами видимого спектра электропроводность возрастает во много раз, и они начинают заметно проводить ток. Изменение электропроводности при освещении — явление, присущее многим полупроводникам и изоляторам и известное уже давно — достаточно отметить обширную литературу, посвященную электропроводности селена. Но в то время как в полупроводниках первичный процесс возникновения электрического тока при освещении маскируется целым рядом вторичных явлений, в больших кристаллах хороших изоляторов, каковыми являются например щелочно-галогидные соли, явление может быть расчленено на отдельные моменты, а первичный процесс выделен в чистом виде. Действительно, физическая природа изменения электропроводности при освещении начала выясняться только после того как Гудден и Поль⁷ подвергли систематическому изучению процесс прохождения электрического тока в кристаллах алмаза и ZnS , а затем в окрашенных солях (следует отметить, что исходным пунктом работ в этом направлении явилось исследование Рентгена и Иоффе⁸ над электропроводностью желтой каменной соли).

Из обширного экспериментального материала, накопленного Геттингенской школой, мы выделяем лишь некоторые наиболее разработанные пункты, имеющие непосредственное значение для выяснения физической природы явления; из них самым существенным является следующее положение: активными излучениями, вызывающими изменение электропроводности кристаллов, оказываются только те, которые данным кристаллом поглощаются. Это обстоятельство, вполне

понятное с энергетической точки зрения, раскрывает фотоэлектрическую сущность явления: в основе всех процессов лежит, очевидно, явление внутреннего фотоэффекта, при котором кванты поглощенной энергии срывают электроны внутри кристалла. Под действием электрического поля эти фотоэлектроны начинают двигаться от катода к аноду и дают во внешней цепи фотоэлектрический ток.

Не задаваясь пока вопросом о том, где именно внутри кристалла происходит срывание электронов, отметим, что в соответствии с этим воззрением мы должны ожидать появления фотоэлектрического тока при освещении как лучами ультрафиолетовой области („собственного“ поглощения кристаллов), так и лучами области второго максимума в видимой части спектра. Действительно, в большинстве исследованных веществ фотоэлектрический ток обнаружен именно в области первого максимума; помимо уже упомянутых алмаза и ZnS , где фототок был впервые изучен в чистом виде, мы должны отметить особенно нас интересующие соли серебра — AgBr и AgCl . В галоидных солях щелочных металлов в области первого максимума поглощения, лежащего в далекой ультрафиолетовой части спектра и только недавно подвергнувшегося исследованию, — внутренний фотоэффект еще не обнаружен; но в области 2-го максимума он исследован достаточно подробно Гудденом и Полем, ⁹ которым удалось расчлнить явление на отдельные фазы. Первая фаза заключается в движении сорванных светом фотоэлектронов — это „отрицательная часть первичного фотоэлектрического тока“. По мере того как фотоэлектроны уносятся во внешнюю цепь, внутри кристалла образуются положительные заряды; недостаток электронов может быть возмещен притоком новых электронов из катода; так возникает „положительная часть первичного фотоэлектрического тока“, которая иногда налагается на отрицательную, а иногда, как это и имеет место например в каменной соли, может быть от нее отделена. Этот ток „замены“ возникает или при нагревании неосвещенного кристалла, или при его освещении длинными волнами; это последнее обстоятельство указывает на его теснейшую связь с явлением „возбуждения“. Действи-

тельно, мы уже видели, что возбуждение уничтожается теми длинами волн, которые начинают поглощаться кристаллом в его возбужденном состоянии; параллельно этому идет спадание тока „замены“, который совсем прекращается, очевидно, тогда, когда возмещен недостаток электронов. Так протекает, по представлению Гуддена и Поля, первичный фотоэлектрический процесс; обыкновенно он осложняется целым рядом вторичных явлений, которых мы здесь совершенно не будем касаться. Для нас интересным является только первичный ток (вернее — его отрицательная часть); Гудден и Польш установили следующие его свойства:

1. Сила первичного тока возрастает сначала прямо пропорционально приложенному напряжению, но затем достигает некоторого постоянного значения („ток насыщения“). Величина напряжения, при котором достигается это состояние, зависит от толщины кристалла (прямо пропорциональна квадрату его толщины), а также и от индивидуальных особенностей кристаллической решетки. Так, в пластинках алмаза или ZnS толщиной около 15 мм ток насыщения наблюдается уже при напряжении около 1 000 В/см, тогда как в каменной соли он был получен Флексигом¹⁰ лишь для очень тонких пластинок толщиной около 0,1 мм при напряжениях порядка 50 000 В/см.

Это обстоятельство указывает на то, что сорванные светом электроны способны проходить внутри кристалла лишь небольшие пути, вследствие чего они не все достигают катода. Чем больше приложенное напряжение, тем больше величина пути; и тем большее число электронов проявляет себя в фотоэлектрическом токе. Наконец пути электронов делаются сравнимыми с толщиной кристалла — только тогда все срываемые светом электроны доходят до анода, и сила тока перестает возрастать. Различное поведение кристаллов алмаза и NaCl указывает на то, что величина свободного пути электронов внутри этих кристаллов различна; по подсчетам Джулаи¹² путь электрона в кристалле каменной соли при напряжении около 2 000 В/см — порядка 1/3 000 мм.

2. Первичный ток устанавливается мгновенно при вклю-

чении освещения и так же мгновенно исчезает с его прекращением, что является прямым доказательством его фотоэлектрической природы. Промежуток времени между началом освещения и возникновением тока не превышает (для NaCl) 10^{-4} сек., т. е. того же порядка, что и инерция прибора.

3. Оба вышеприведенные свойства первичного тока указывают вполне определенно на квантовый характер процесса возникновения первичного тока; количественное подтверждение мы получаем при сравнении силы первичного фототока i с количеством поглощенной энергии Q .

Обозначим через n_1 число поглощенных квантов, а через n_2 число дошедших до анода фотоэлектронов. Тогда имеем:

$$\begin{aligned} Q &= n_1 h\nu, \\ i &= n_2 e, \end{aligned}$$

где e — заряд электрона.

Отсюда следует, что

$$\frac{i}{Q} = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{e\lambda}{hc}, \quad ***$$

иначе говоря, сила фототока, отнесенная к единице поглощенной энергии, возрастает линейно с длиной волны $\lambda = \frac{c}{\nu}$.

В том случае, когда все сорванные светом электроны доходят до анода (когда i есть ток насыщения), отношение $\frac{n_2}{n_1}$ дает непосредственно число фотоэлектронов, приходящееся на квант поглощенной энергии, т. е. величину квантового выхода для фотоэлектрического процесса. Экспериментальная проверка этих положений произведена Гудденом и Полем¹¹ для алмаза и Джиулаи, а также А. Н. Арсеньевой¹² для желтой каменной соли; на рис. 5 приведены по данным Джиулаи две кривых, дающих спектральное распределение фототока (кривая e) и поглощенной энергии (кривая a) для невозбужденного кристалла желтой каменной соли. Кривые, как видим, почти совпадают; незначительное смещение одной кривой относительно другой указывает на квантовый характер явления — если бы значения поглощенной энергии были выражены

в квантах, совпадение повидимому было бы полным. Самый факт параллелизма кривых подтверждает правильность вы-

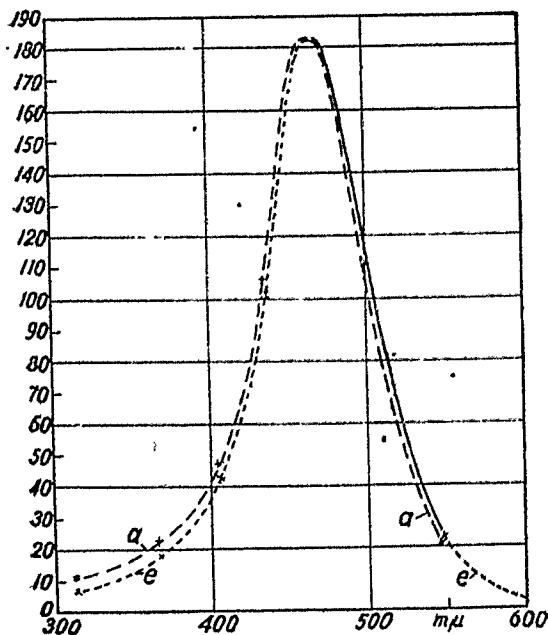


Рис. 5.

ражения (3); еще нагляднее это видно из рис. 6, на котором для каждой длины волны нанесены значения Q , полученные из данных рис. 5. Как видим, зависимость Q от длины волны действительно выражается прямой линией; подобный же результат получили также и Гудден и Поль. Так как они в отличие от Джиула и работали стоками насыщения, они могли воспользоваться свои-

ми данными для подсчета квантового выхода и получили, что отношение $\frac{n_2}{n_1}$ весьма близко к единице (0,962 для алмаза и 0,935 для

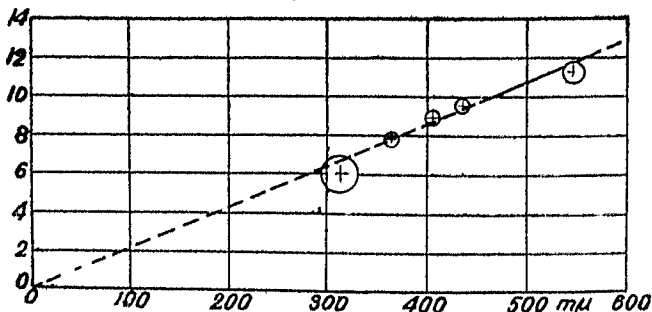


Рис. 6.

ZnS); это значит, что каждый поглощенный квант срывает один электрон. Так может быть форму-

лирована вторая часть закона Эйнштейна, относящаяся к фотоэлектрическому процессу в кристаллической среде; как видим, он и в этой области явлений оправдывается в полной мере.

Природа красящих центров

Сопоставление описанных выше фотохимических и фотоэлектрических явлений приводит совершенно естественно к той картине элементарного фотохимического процесса в кристаллической среде, которая в схематических чертах была набросана Фаянсом еще в 1921 г. и затем получила свое подтверждение и развитие в работах Геттингенской школы. Прежде всего представляется совершенно ясным, что при окрашивании солей фотохимическим способом не может быть и речи о каких-нибудь посторонних примесях, проникающих в соль извне во время ее окрашивания; красящие центры должны возникать внутри самой соли, из элементов кристаллической решетки. Всякие попытки исследовать эти центры при помощи химических методов должны натолкнуться на непреодолимые трудности; действительно, как мы уже видели, концентрация их чрезвычайно мала. (10⁻⁷), а сами они настолько мелки, что не могут быть обнаружены даже под ультрамикроскопом (окрашенные соли представляются оптически пустыми).

Процесс образования красящих центров из элементов кристаллической решетки становится однако совершенно ясным, если мы соединим в одно положение обе формулировки закона Эйнштейна, относящиеся к фотохимической и фотоэлектрической стороне явления: каждый квант, поглощенный в области первого максимума, срывает один электрон и выделяет один красящий центр.

Это положение ставит в центре всех процессов явление внутреннего фотоэффекта; вопрос о том, откуда происходит срывание электронов, не должен представлять затруднений: естественнее всего предположить, что они будут срываться с отрицательно заряженных ионов галоида, содержащих

избыточный валентный электрон. Отщепленные электроны, которые во внешнем электрическом поле могут проявить себя как фотоэлектрический ток, находятся среди большого числа положительных ионов; как мы видели, они способны проходить внутри кристалла лишь небольшие пути — поэтому очень велика вероятность того, что сорванный фотоэлектрон более или менее быстро притянется к одному из положительных ионов металла и нейтрализует его. Тот факт, что при окрашивании солей квантовый выход равен единице, показывает, что по крайней мере в начале процесса все сорванные электроны садятся на соответствующие ионы.

В результате этого процесса, сопровождающегося свечением, в кристалле появляются нейтральные атомы металла и галоида. Общепринятая точка зрения, что окрашивание кристаллов вызывается атомами металла, а не галоида, находит свое подтверждение в том, что кристаллы, окрашенные аддитивным способом, т. е. заведомо содержащие только атомы металла, по всем своим свойствам, как оптическим, так и фотоэлектрическим, ничем не отличаются от кристаллов, окрашенных фотохимическим путем.

Что касается атомов галоида, то они оптически себя не проявляют — возможно потому, что их поглощение лежит в области „собственного“ поглощения кристаллов, — и тем самым выпадают из нашего рассмотрения; мы можем концентрировать наше внимание только на атомарно раздробленном металле.

Как уже было упомянуто, концентрация красящих центров, т. е. атомов металла, в сильной степени зависит от качества решетки; так, кристаллы, сдавленные или деформированные, окрашиваются гораздо сильнее; подобным же образом влияет и присутствие посторонних ионов. В настоящее время можно считать установленным, что никакой искусственный кристалл, выращенный — из плавки или из раствора — при употреблении чистейших, доступных химической технике исходных материалов, не может сравниться по своей чистоте с кристаллами естественными, в которых в течение их долгого роста все примеси вероятно концен-

трировались в отдельных участках. И действительно, с естественными кристаллами никогда не удастся получить той степени окрашивания, как с кристаллами искусственными, где в случае наибольшей чистоты все же на каждые тридцать элементов решетки приходится по одному чуждому иону.

Все эти факты заставляют Поля высказать предположение, что необходимым условием, для того чтобы атомы металла вообще могли выделяться внутри кристалла, является несовершенство кристаллической решетки; идеальный кристалл вообще не мог бы окрашиваться. Существуют какие-то добавочные условия стабилизации атомов внутри решетки, вызывающие в каждом отдельном случае некоторую вполне определенную предельную концентрацию. В чем они заключаются, мы пока еще не знаем.

Атомы, выделившиеся внутри решетки, связаны с прочими элементами решетки какими-то, пока еще не выясненными силами, и потому должны вызывать изменение всех ее свойств. Изменение оптических свойств сказывается в появлении нового максимума абсорбции, обыкновенно в видимой части спектра; мы можем следовательно говорить о спектре поглощения атомарно распределенного металла.

Поглощение квантов света нейтральными атомами вызывает опять-таки внутренний фотоэффект, но теперь уже с атомов металла, которые заряжаются (положительно), т. е. ионизуются и тем самым перестают быть красящими центрами. Если сорванный электрон вернется к нейтрализованному атому галоида, восстановится исходное состояние решетки и произойдет полное обесцвечивание; по воззрениям школы Поля, электрон может и не дойти до атома галоида, а „застрять“ где-нибудь в решетке, изменив при этом ее внутренний потенциал — кристалл „возбуждается“ — что выражается в изменении кривой поглощения (рис. 4). Как мы уже знаем, исходная кривая может быть восстановлена нагреванием или освещением длинными волнами; очевидно, в этих случаях происходит „встряхи-вание“ решетки и освобождение застрявших электронов, которые возвращаются к атомам металла (вопрос о том,

какие именно электроны вызывают эту повторную нейтрализацию, не имеет никакого значения; так, в том случае, когда к кристаллу приложено внешнее напряжение, освобожденные электроны уносятся к аноду, а их место в атомах металла занимают новые электроны, которые проходят из катода и дают „положительный“ ток). Самым существенным при этом является очевидная связь с явлением фосфоресценции (из этой области и взят термин „возбуждение“); действительно, как известно, необходимой предпосылкой свечения кристаллов является возвращение на свое место электронов, застрявших где-нибудь в решетке.

Это обстоятельство представляет большой теоретический интерес для выяснения фотоэлектрической природы фосфоресценции. Ясно, что все количественные подсчеты легче производить на больших оптически чистых кристаллах, например NaCl, чем на мелкокристаллических порошках ленардовских фосфоров. Действительно, как оказалось, окрашенные соли имеют все свойства типичных кристаллических фосфоров и дают свечение как при обесцвечивании, так и при уничтожении возбуждения („Ausleuchtung“), но, к сожалению, отдача их (Nutzeffekt) чрезвычайно мала, что значительно затрудняет исследования. Вследствие этого многочисленные работы как Геттингенской школы, так и школы Пшибрама в Вене¹³ все еще носят качественный характер и не могут способствовать полному разъяснению картины. В виду этого и нам придется ограничиться вышеизложенным, тем более что в специально нас интересующих солях серебра ни возбуждение, ни, насколько нам известно, свечение еще наблюдаемы не были.

Такова в общих чертах картина элементарного фотохимического процесса, охватывающая в одно целое такие, казалось бы, разнородные явления, как внутренний фотоэффект, абсорбция света и фосфоресценция. Многие факты из обширного экспериментального материала, накопленного Геттингенской школой, находят в ней свое естественное объяснение, но многое еще подлежит дальнейшему исследованию. Следует отметить, что цель работ Геттингенской школы, охватывающая весь комплекс перечисленных явле-

ний, не только далека от завершения, но, наоборот, вступает в свою наиболее плодотворную фазу количественной интерпретации экспериментального материала. Подсчеты квантового выхода дали, как мы видели, очень много для подтверждения схематической картины; на очереди стоит учет тех сил, которые действуют внутри решетки и вызывают то или иное распределение нейтрализованных атомов металла. Надо надеяться, что работы, ведущиеся в этом направлении, разъяснят существующие неясности и позволят выяснить природу фотохимического процесса во всех его деталях.

Коллоидальное распределение металла

В результате элементарного фотохимического процесса в кристаллической среде появляются, как мы видели, нейтральные атомы металла. Атомарное раздробление не является однако единственным возможным способом распределения металла внутри кристалла; а priori можно предположить возможность образования более грубых комплексов, вплоть до коллоидальных частиц с совершенно другим спектром поглощения. Действительно, задолго до желтой каменной соли была известна естественно окрашенная синяя каменная соль, которая встречается обыкновенно в калиевых месторождениях в виде отдельных кристаллов объемом до 100 см³, окрашенных весьма неравномерно в темносиний, а иногда также и в фиолетовый цвет. Эта окраска давно представляет загадку для минералогов, так как достаточно точными химическими методами было выяснено, что она не может быть приписана никаким примесям или загрязнениям. Однако уже Зиденцонф, ¹⁶ первый применивший метод аддитивного окрашивания, заметил, что кристаллы каменной соли, пропитанные натрием, обнаруживают кроме желтой также и синюю и фиолетовую окраску, весьма сильно напоминающую окраску естественной соли. Далее Пшибрам ¹⁵ показал, что подобные цвета, хотя и менее яркие, можно получать и фотохимическим путем, при соответствующей обработке желтой соли. Так, сдавленная

желтая соль синее на свету, а при последующем нагревании приобретает фиолетовый оттенок. Такой же фиолетовый цвет может быть получен и без всякой деформации при одновременном нагревании и освещении кристалла (повидимому существенным в данном случае является совместное действие обоих факторов, из которых каждый взятый в отдельности вызывает обесцвечивание). Эти факты давно уже приводили к мысли, что во всех этих случаях мы имеем одну и ту же причину окраски, а то обстоятельство, что синяя и фиолетовая соли обнаруживают при боковом освещении эффект Тиндала, причем аддитивно окрашенная синяя соль весьма сильно опалесцирует, указывало на то, что здесь по всей вероятности мы имеем дело с коллоидально распределенным натрием.

На очереди стояла количественная проверка этого предположения, которая и была произведена автором настоящей статьи. В данном случае условия были более благоприятны, чем при окрашивании атомарно распределенным металлом, — в то время как там мы не имеем и сейчас никаких данных для предвычисления хода кривой поглощения, здесь имеется налицо вполне разработанная Г. Ми¹⁶ и Максвеллом-Гарнеттом¹⁷ теория оптики коллоидально распределенных металлов. Эта теория позволяет, зная оптические константы металла и растворителя, вычислить ход кривых поглощения и рассеяния коллоидальных систем. Ми разработал эту теорию в применении к коллоидальным растворам золота в воде, которые, как известно, отличаются яркой и изменчивой окраской (красное, пурпуровое и синее коллоидальное золото); его результаты были блестяще подтверждены Штейбингом,¹⁸ причем промеренные последним кривые поглощения вполне совпали с кривыми, предвычисленными Ми.

Это обстоятельство навело нас на мысль применить вычисления Ми к системе $\text{Na} \cdot \text{NaCl}$.¹⁹ Мы получили для частиц разных размеров ряд кривых поглощения, а с другой стороны, мы проверили спектрофотометрически кривые поглощения различно окрашенных образцов каменной соли, причем пользовались как естественно, так и ис-

кусственно (по разным методам) окрашенными кристаллами. Теоретические кривые поглощения приведены на рис. 7; оказывается, что положение и ширина кривой поглощения довольно сильно зависят от диаметра частиц. Рассматривая рисунок, наперед можно сказать, что самые крупные частицы, дающие поглощение в красной части спектра, вызовут синюю окраску кристалла, средние частицы — фиолетовую,

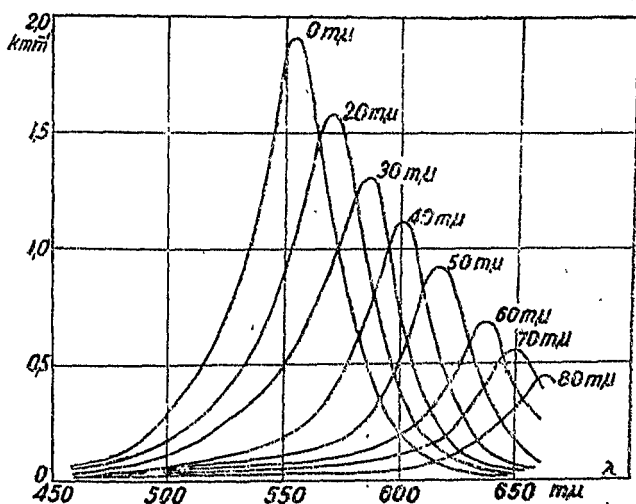


Рис. 7.

а самые мелкие — красную. Действительно, все эти оттенки могли быть наблюдаемы на опыте; особенно яркие цвета получаются при нагревании аддитивно окрашенных кристаллов. Здесь возможно, подбирая подходящие условия нагревания и в особенности охлаждения, многократно получать на одном и том же кристалле то красную, то синюю, то наконец желтую окраски; очевидно, мы имеем дело то с укрупнением частиц, то с их распадением на более мелкие комплексы вплоть до раздробления на отдельные атомы.

Подобное же явление мы имеем и в естественно окрашенной синей соли, которая при нагревании до 200° становится фиолетовой, а при более высокой температуре (свыше 360°) приобретает красный оттенок. Абсорбция различных окрашенных кристаллов каменной соли была проме-

рена на спектрофотометре Кенига-Мартенса. На рис. 8 приведены кривые для естественно окрашенной соли; они относятся к различным образцам, а потому коэффициенты поглощения даны в произвольных единицах. Кривые III и IV относятся к нагретым кристаллам, а кривые I и II дают примеры поглощения в ненагретых синих образцах, в которых, вообще говоря, можно было наблюдать все промежуточные положения максимума абсорбции от 650 до 620 м μ .

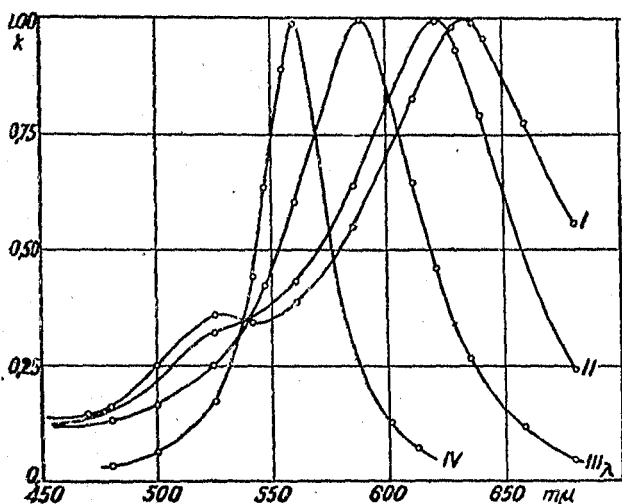


Рис. 8.

Как видно из сравнения теоретических и экспериментальных кривых (рис. 7 и 8), между ними замечается большое сходство. И те и другие захватывают одну спектральную область, в обоих случаях наблюдается непрерывное перемещение максимума абсорбции в сторону коротких волн при постепенном уменьшении кривых (сходство нарушается только тем, что в экспериментальных кривых наблюдается побочный максимум при 525 м μ , не предвиденный теорией Ми в ее простейшей форме). Самое крайнее положение максимума (в сторону коротких волн) было получено для аддитивно окрашенной соли при 550 м μ , а максимум теоретической кривой для мельчайших частиц натрия лежит согласно вычислениям при 555—540 м μ . Это совпадение теоретических и экспериментальных результатов не только под

тверждает гипотезу о коллоидальной природе окраски каменной соли, но и позволяет судить о диаметре частиц, вызывающих ту или иную окраску; приблизительные данные таковы:

Положение максимума м μ	Диаметр частиц м μ	Цвет кристалла
550 — 575	0 — 20	красный
575 — 600	20 — 40	фиолетовый
600 — 650	40 — 80	синий

То обстоятельство, что бесконечно малые коллоидальные частицы обладают весьма резко выраженным поглощением, могло бы привести к совершенно естественной мысли, что здесь мы уже приближаемся к атомарному распределению натрия, которое можно рассматривать как предельный случай коллоидального. Это предположение однако основано на недоразумении: теория Ми применима лишь к достаточно массивным частицам, оптические константы которых еще не отличаются от оптических констант сплошного металла. Таким образом те „бесконечно малые“ частицы, о которых выше шла речь, должны состоять по крайней мере из сотен отдельных атомов. Оптические свойства частиц, которые по своим размерам занимают промежуточное положение между упомянутыми коллоидальными частицами и отдельными атомами, вызывающими желтую окраску, по теории Ми вычислены быть не могут; в настоящее время мы не располагаем и никакими другими теоретическими средствами для предвычисления соответствующих им максимумов поглощения. На основании опытных данных мы можем однако утверждать, что в оптическом отношении не существует непрерывного перехода между отдельными атомами, вкрапленными в кристалл, и „бесконечно малыми“ коллоидальными комплексами из сотен и тысяч атомов; никогда, ни при каких условиях еще не удавалось обнаружить поглощения в области спектра от 550 м μ (красная соль) до 462 м μ (желтая соль). Особенно резко это заметно на

аддитивно окрашенных кристаллах, где очень часто „красный“ и „желтый“ максимумы существуют одновременно но без всяких промежуточных переходов.

Коллоидальная окраска изучена пока лишь на каменной соли; есть полное основание ожидать, что и в других щелочно-галогидных солях коллоидальное распределение металла будет наблюдаться наравне с атомарным. Как показали предварительные исследования автора, видимого окрашивания можно ожидать только для солей натрия; подсчет показывает, что для калия, оптические константы которого имеют другое значение, чем для натрия, вся система кривых поглощения сдвигается в инфракрасную часть. Действительно, в KCl и KBr, пропитанных калием, можно было обнаружить максимумы поглощения около 700—800 мμ.

Фотохимический процесс в солях серебра

Галогидо-серебряные соли, как известно, по своему строению весьма близки к только-что разобранным щелочно-галогидным солям; рентгенографический анализ показал, что хлористое и бромистое серебро как в чистом виде, так и в эмульсионных зернах имеют структуру пространственной кубической решетки типа NaCl, с постоянной = 5,78 Å (постоянная NaCl равна 5,629 Å).

Поэтому есть все основания предполагать, что все явления, которые сопровождают поглощение квантов света в кристаллической решетке и которые и составляют сущность фотографического процесса в его первичной стадии, будут в галогидо-серебряных солях протекать совершенно так же, как и в щелочно-галогидных солях.

Мысль о том, что латентное изображение в фотографической пластинке и желтая окраска каменной соли представляют собой по существу одно и то же явление, была подчеркнута еще в 1896 г. Гольдштейном, а затем в более разработанном виде была высказана в 1921 г. Шеппардом и Тривелли²⁰ и независимо от них Фаянсом²¹ (вышеизложенная схематическая картина фото-

химического процесса была им набросана именно для солей серебра). Но в то время еще не было никаких экспериментальных данных, которые бы могли подтвердить ее правильность; главное затруднение заключалось в том, что исследователи, работавшие с готовыми фотографическими эмульсиями, должны были считаться с целым рядом вторичных процессов, которые разыгрываются в желатине и совершенно маскируют первичный процесс. Единственно правильным путем, который и привел к желанным результатам, явился путь перехода от эмульсии к отдельным кристаллам хлористого и бромистого серебра. В противоположность галоидным солям щелочных металлов, у которых хорошие кристаллы получаются с большим трудом, при многочасовом медленном охлаждении (например Киропулос),²² изготовление кристаллов хлористого и бромистого серебра не представляет затруднений. Эти кристаллы отличаются своею пластичностью, вследствие чего даже быстрое охлаждение не вызывает сильного растрескивания; их можно резать, сгибать, свертывать в трубку; наконец, так как температура плавления сравнительно низка — около 400° , — можно получать пленки любой толщины — до нескольких микронов, сплавляя соль между кварцевыми или стеклянными пластинками.

Оптические свойства галоидо-серебряных солей

Поль и Хильш, распространяя на соли серебра свои оптические исследования над окрашенными солями, промерили кривую „собственного“ поглощения в очень тонких пленках бромистого и хлористого серебра. Эти кривые приведены в левой части рис. 1; в верхней его части для сравнения дана кривая для КJ. Мы видим, что в обоих случаях кривая имеет одинаковый характер и представляет собой весьма сложную полосу; разница заключается в том, что в солях серебра отдельные максимумы едва различимы даже при низкой температуре (-186°). Для бромистого серебра поглощение заходит и в видимую часть спектра,

чем вызывается лимонно-желтая окраска кристаллов; этим объясняется чувствительность бромосеребряных пластинок также и к синим лучам спектра. Так же, как и в щелочно-галогидных солях, коэффициент поглощения очень велик и достигает в максимуме величины порядка 10^5 мм^{-1} . Для бромистого серебра заметное поглощение наблюдается даже при 475 мμ ($K=1,17 \text{ мм}^{-1}$); уже при 400 мμ почти вся энергия — 99% — поглощается в слое толщиной около 2 μ .

Толщина действующего слоя бромосеребряной эмульсии порядка $2,5 \text{ μ}$; таким образом область длин волн около 400 мμ является пречельной, при которой лучи света проникают через всю толщину светочувствительного слоя; при меньших длинах волн активной является лишь поверхностная пленка.

Внутренний фотоэффект

Изменение электропроводности солей серебра при их освещении было обнаружено еще Аррениусом²³ и исследовано Коблентцом;²⁴ фотоэлектрическая природа явления подвергалась однако сомнению: ток наблюдался лишь в узкой области спектра, около 460 мμ , тогда как ультрафиолетовые лучи, наиболее активные в фотографическом смысле, эффекта не вызывали. Наиболее подробные исследования этого явления произведены лишь в самое последнее время, с одной стороны, Тоем²⁵ в физическом отделении Британской фотографической исследовательской ассоциации, а с другой — Е. А. Кирилловым в Одесском физическом институте. Пользуясь пленками толщиной в несколько микронов, Той доказал, что несоответствие между кривыми поглощения и фототока, наблюдавшееся Коблентцом и другими исследователями, только кажущееся, так как оно вызывается резким возрастанием поглощения в ультрафиолетовой области; в том случае, когда поглощение происходит во всей толще пленки, наблюдается полный параллелизм обеих кривых, что вполне подтверждает квантовый характер явления. Меняя интенсивность падающего света (синей ртутной линии 4358), Той в сотру-

ничестве с Гаррисоном ²⁷ нашел, что сила фототока в точности пропорциональна количеству падающей энергии; к сожалению, авторы не произвели пересчета на поглощенную энергию, и потому не могли подсчитать квантового выхода. Производя дальнейшие исследования над фототоком, Той и Гаррисон показали при помощи весьма остроумного метода, что фототок в пленках бромистого серебра возникает и прекращается мгновенно при включении и выключении освещения. На рис. 9 представлена кинематографическая запись отклонения гальванометра, включенного в цепь кристалла; вертикальные полоски пред-

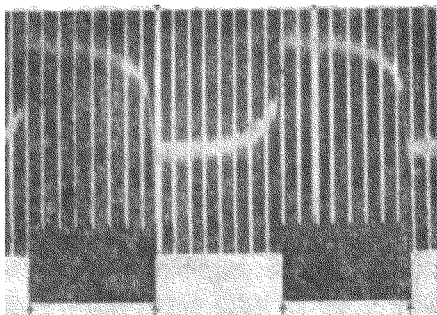


Рис. 9.

ставляют собой отметки времени, причем каждый промежуток соответствует 0,01 сек. Освещение в данном случае продолжалось 0,08 сек., инерция затвора была 0,004 сек. На этом рисунке совершенно ясно видно, что время нарастания и исчезновения тока не превышает 0,005 сек.; принимая во внимание инерцию затвора и гальванометра, следует признать, что и здесь, как и при внешнем фотоэффекте, срывание электрона происходит одновременно с началом освещения. Подобная же картина наблюдается и при выдержках до 0,0005 сек.; это обстоятельство представляет большой интерес для выяснения природы фотографического процесса, так как здесь мы попадаем в область нормальных фотографических экспозиций.

Выделение галоида

Внутренний фотоэффект, т. е. срывание электрона с атома галоида, является первичной стадией фотохимического процесса; в результате его, как мы видели, внутри решетки кристалла должны выделяться нейтральные

атомы галоида, а затем и металла. При изложении процессов, происходящих в солях щелочных металлов, мы совершенно не касались атомов галоида, так как оптически они себя не проявляют, других же опытов с этими солями произведено не было.

В галоидо-серебряных солях дело обстоит несколько иначе: здесь мы имеем ряд наблюдений, на которых стоит остановиться. Прежде всего мы должны отметить опыты П. П. Коха и Крейсса,²⁸ которые взвешивали мельчайшие зерна хлористого и бромистого серебра весьма остроумным способом, пользуясь известным милликеновским конденсатором, и нашли, что при интенсивном освещении они могут терять до 25% своего веса. Подобный же результат получил и Гартунг,²⁹ который взвешивал тонкие пленки галоидо-серебряных солей на обыкновенных микровесах. Интересным в его результатах является то, что вес восстанавливается, если пленку поместить в атмосферу галоида, что с несомненностью указывает на выделение атомов хлора или брома. Действительно, еще Фогель³⁰ показал весьма простым опытом, что при освещении бромистого серебра выделяется бром; это обстоятельство нашло свое подтверждение в ряде опытов различных авторов, употреблявших самые разнообразные методы исследования. Среди последних опытов в этом направлении следует остановиться на опытах Ванзелова и Шеппарда,³¹ изучавших появление разности потенциалов на электродах так называемых беккерелевских фотоэлементов. Это явление было обнаружено Беккерелем еще в 1868 г. Он погружал в электролит, содержащий ионы иода, два совершенно одинаковых серебряных электрода, покрытых слоем иодистого серебра, и нашел, что при освещении одного из них между ними появляется разность потенциалов. Ванзелов и Шеппард заменили иодистое серебро бромистым и обнаружили интересный факт: при освещении одного из электродов сначала (через $\frac{1}{600}$ сек.) электрод заряжается отрицательно, но через короткое время (в течение 1 сек.) меняет знак на обратный. Авторы объясняют это явление внешним фотоэффектом в поверхностном слое бромистого серебра: осво-

божденные электроны имеют настолько большую энергию, что могут преодолеть контактную разность потенциалов, выходят наружу, переходят на серебряный электрод и заряжают его отрицательно. В поверхностном слое кристалла остаются неизмененные ионы серебра и нейтрализованные атомы брома, которые через некоторое время тоже доходят до электрода, рекомбинируют с атомами серебра, отнимая от них недостающий валентный электрон, и тем самым вызывают положительный заряд. Ванзелов и Шеппард подтверждают эту картину двумя наглядными опытами: они окружают освещаемый электрод веществом, поглощающим бром, и находят, что при этом положительный заряд пропадает. Далее, они прибавляют бром к электролиту около одного из электродов; диффундируя через слой бромистого серебра, бром доходит до серебряного электрода и заряжает его положительно — разность потенциалов в этом случае наблюдается без всякого освещения. Отрицательная фаза явления при этом отсутствует, а величина положительного заряда меняется в зависимости от концентрации брома в растворе.

Все эти опыты с очевидностью указывают на то, что при освещении галоидных солей выделяется свободный галоид. В первичной стадии фотографического процесса атомы галоида играют лишь второстепенную роль, проявляя себя главным образом в последующих стадиях процесса, протекающих в присутствии желатины и других „бромакцепторов“, но для выяснения общей картины фотохимического процесса самый факт их выделения имеет большое значение: подтверждается наше представление о том, что кванты поглощенного света срывают электроны именно с ионов галоида (правда, в опытах Ванзелова и Шеппарда мы имеем дело не с внутренним фотоэффектом, а с внешним, но, поскольку оба эти явления вызываются одной причиной, мы можем считать, что эти результаты подтверждают правильность нашей картины).

Атомарное распределение серебра и природа латентного изображения

Итак согласно вышеизложенному поглощение света в хлористом и бромистом серебре влечет за собой появление внутри кристаллов нейтральных атомов серебра. Мы приходим таким образом к совершенно естественному представлению о природе латентного изображения: оно образовано атомарно-раздробленным серебром, выделяющимся в освещенных местах фотографической пластинки.

Изучение свойств фотографического изображения сводится таким образом к изучению свойств атомарно-раздробленного серебра; здесь на первом месте следует поставить изучение его спектра (второй максимум поглощения), который можно назвать спектром латентного изображения. В виду этого первые же оптические исследования, произведенные над отдельными кристаллами солей серебра Хильшем и Полем, а также автором настоящей статьи (32), были предприняты с целью найти и промерить этот максимум. Действительно, оказалось, что лимонно-желтые кристаллы бромистого серебра, на свету зеленеют, что указывает на появление поглощения в красной части спектра. Подобное же явление обнаружено и для кристаллов хлористого серебра, которые из бесцветных делаются фиолетовыми, а также и для хлористого таллия. Кривые поглощения экспонированных кристаллов AgBr и AgCl (второй максимум), промеренные Хильшем и Полем, приведены в правой части рис. 1 (стр. 454); как видим, они имеют тот же характер, что и кривые поглощения окрашенных щелочно-галогидных солей (верхняя часть рис. 1). Сходство простирается и на самый процесс окрашивания: и здесь концентрация выделенных атомов возрастает непропорционально количеству поглощенных квантов, достигая некоторого предельного значения.

Проводя дальнейшую аналогию с щелочно-галогидными солями, следует ожидать, что в экспонированных кристаллах при поглощении света из области второго максимума будет обнаруживаться фотоэлектрический ток. Дей-

ствительно, Кириллов,²⁶ исследовавший электропроводность мелкозернистых слоев бромистого и хлористого серебра, нашел, что при освещении этих солей в видимой части спектра появляется второй максимум фототока. Подобный же результат получил и Мазаки,³³ работавший с тонкими пленками бромистого серебра. По данным упомянутых авторов, положение второго максимума фототока не совпадает с положением второго максимума поглощения; так, по Хильшу и Полю, для бромистого серебра максимум абсорбции лежит при 690 $m\mu$, тогда как максимум фототока обнаружен Мазаки при 520 $m\mu$, а Кирилловым — при 572 $m\mu$. Подобное же разногласие — 550 $m\mu$ для абсорбции и 510 $m\mu$ для фототока — наблюдается и для $AgCl$. Повидимому, однако это несоответствие — только кажущееся, и может быть объяснено тем, что как-раз в этой области спектра мы имеем наложение кривых абсорбции, а следовательно и кривых фототока первого и второго максимумов. При этом по чисто геометрическим соображениям, должно произойти смещение слабого второго максимума в сторону более сильного первого максимума, т. е. в сторону коротких волн. Вычитая действие второго максимума, можно изолировать явление, как это и сделано Хильшем и Полем при промерах абсорбции; следует однако считаться с тем, что галоидо-серебряные соли не являются совершенными изоляторами, а обладают повидимому и ионной проводимостью. Это обстоятельство вызывает ряд усложняющих эффектов, один из которых (отрицательный фотоэффект) подробно исследован Кирилловым;³⁴ мы их здесь касаться не будем; отметим только, что они со своей стороны могут сильно маскировать слабый фотоэффект с атомарно распределенного серебра и затруднить его изучение.

Все эти данные говорят в пользу только-что высказанной атомарной теории латентного изображения; количественное подтверждение мы получаем путем подсчета концентрации и квантового выхода как в отдельных кристаллах, так и в готовой эмульсии. При этом подсчете следует иметь в виду те же предосторож-

ности в выборе окрашивающей длины волны и продолжительности освещения, с которыми мы уже встречались при сравнении свойств различных кристаллов (см. выше стр. 461). Все эти обстоятельства учтены Хильшем и Полем, которые, пользуясь методом Смакулы, определили концентрацию и квантовый выход в окрашенных кристаллах хлористого и бромистого серебра. Они получили, что при коэффициенте поглощения $0,017 \text{ см}^{-1}$ концентрация атомов серебра равна $0,5 \cdot 10^{-7}$, а квантовый выход имеет значение 0,4 для AgCl и 0,33 для AgBr , т. е. весьма близок к единице. Эти опыты интересны не только потому, что дают числа того же порядка, какие были получены при таких же условиях для щелочно-галогидных солей; главное их значение заключается в том, что впервые подсчет произведен в области нормальной фотографической экспозиции; соответствующую концентрацию Хильш и Поль подсчитывают следующим образом. Квадратный сантиметр слоя бромосеребряной эмульсии, толщиной около 20 μ , содержит около 1,6 мг бромистого серебра, которое при равномерном распределении дало бы слой толщиной 2,5 μ , с общим числом молекул $5 \cdot 10^{18}$. При интенсивности падающего света порядка $2 \cdot 10^{13}$ квант на см^2 в сек., освещение длиной волны 400 $\text{м}\mu$ дает на обыкновенных бромосеребряных пластинках нормально проявляющееся латентное изображение уже в $1/50$ сек.; считая, что вся падающая энергия целиком поглощается в зернах эмульсии (что не совсем верно, так как часть энергии теряется в желатине), получаем, что за это время в 1 см^2 слоя поглощается $4 \cdot 10^{11}$ квант. Принимая, что квантовый выход равен единице, имеем для концентрации значение $\frac{4 \cdot 10^{11}}{5 \cdot 10^{18}} \sim 10^{-7}$.

Здесь следует упомянуть, что первая попытка определить концентрацию и квантовый выход в эмульсии принадлежит Эггерту и Ноддаку,³⁵ которые пользовались непосредственным химическим путем для подсчета этих величин: фиксированием экспонированной, но не проявленной пластинки они удаляли неразложившееся бромистое серебро и затем определяли титрованием количество

выделившегося неразложившегося серебра. Они нашли при этом, что при экспозициях порядка 10^{16} квант на 1 см^2 слоя бромосеребряной эмульсии выделяется до $0,2 \cdot 10^{16}$ атомов. Эггерт и Ноддак считают, что вследствие потерь в желатине (на поглощение и рассеяние) в действующем слое поглощается лишь около 20% энергии — отсюда получаются значения квантового выхода, весьма близкие к единице. Эти результаты подверглись резкой критике со стороны Вейгерта,³⁶ возражения которого касались как принципиальной,* так и технической стороны работы: он считает, что на самом деле потери в желатине гораздо меньше, так что фактически в действующем слое поглощается до 80% падающей энергии.

Против результатов Эггерта и Ноддака можно выдвинуть однако и более серьезное возражение, касающееся тех ограничений при подсчете концентрации, о которых мы уже говорили выше. Если первое условие, касающееся выбора длины волны, подходящей к толщине данного кристалла, можно считать выполненным — Эггерт и Ноддак пользовались такими длинами волн (365 мμ, 405 мμ и 465 мμ), где поглощение еще не очень велико — этого нельзя сказать про второе ограничение; действительно, концентрация в их опытах была порядка $\frac{2 \cdot 10^{15}}{5 \cdot 10^8} = 4 \cdot 10^{-4}$, т. е. почти в тысячу раз превышала концентрацию нормального фотографического изображения — которая, как мы видели, школой Поля указана как оптимальная для количественных подсчетов.

Опыты Хильша и Поля проведены этими авторами как-раз при оптимальной концентрации (10^{-7}); это обстоятельство позволяет перенести на фотографическую пластинку все результаты, полученные в Геттингенской школе

* Вейгерт считает, что фотохимическая реакция в кристаллической среде является сложной реакцией, в которой принимают участие, наравне с поглощающими свет элементами, и все соседние элементы (мицеллярная теория); поэтому квантовый выход в кристаллической среде принципиально не должен быть равен единице.

для отдельных кристаллов; действительно, многие из явлений, с которыми мы встречались выше, находят свое отображение и в обычной фотографической практике.

Здесь на первом месте следует поставить факт обесцвечивания окрашенных солей при их освещении лучами, поглощаемыми в области второго максимума; это явление наблюдается и в солях серебра, причем бромистое серебро обесцвечивается при освещении красными и инфракрасными лучами (рис. 1). Но как-раз эти лучи вызывают в бромосеребряных пластинках их деувалирование — это так называемый эффект Гершеля. Природа этого явления, которое со времен Гершеля привлекало к себе внимание крупных специалистов-фотографов, оставалась невыясненной до сего дня; теперь оно получает свое естественное объяснение.

Далее, как мы уже видели, концентрация выделенных атомов возрастает не пропорционально количеству поглощенных квантов — иначе говоря, мы имеем дело с неравноценностью факторов времени и интенсивности. С этим обстоятельством мы также встречаемся в фотографической практике в виде хорошо известного выражения Шварцшильда или более сложной формулы Крона.

Как в щелочно-галогидных солях, так и в галогидо-серебряных, предельная концентрация атомов зависит от качества кристаллической решетки; с другой стороны, совершенно очевидно, что чувствительность пластинок, которая является функцией целого ряда сложных обстоятельств, между прочим должна зависеть и от того количества атомов, которое при данных условиях может выделиться внутри зерен. Мы помним, что, по мнению Поля и Смакулы, в идеальном кристалле атомы вообще не могли бы выделяться; нельзя не провести сопоставления этого мнения с недавно высказанным воззрением Тривелли,³⁷ согласно которому „чистая галогидо-серебряная соль не обладает светочувствительностью“. Тривелли придает большое значение внутренним натяжениям, возникающим в зернах эмульсии во время их кристаллизации; следует однако

иметь в виду и другое обстоятельство: как было указано, фотографический процесс разыгрывается преимущественно в самом поверхностном слое кристаллических зерен, который как раз наиболее подвержен внешним влияниям. Отсюда вытекает, что ионы, адсорбированные зернами эмульсии, могут весьма сильно влиять на предельную концентрацию, и следовательно на чувствительность пластинок — этим обстоятельством фотографическая техника, как известно, широко пользуется между прочим при сенсibiliзации и десенсибилизации пластинок.

Наконец видимое почернение пластинок, наступающее при очень больших экспозициях, естественнее всего приписать появлению коллоидального серебра. Возможность коллоидального окрашивания галоидо-серебряных солей была показана еще Лорентцом и Хиге³⁸ в 1915 г.; они пользовались и аддитивным методом, сплавляя соли с расплавленным серебром, и фотохимическим, подвергая кристаллы соли весьма интенсивному освещению. В обоих случаях они наблюдали под ультрамикроскопом характерный для коллоидов тиндалевский конус, состоящий из блестящих частичек; бромистое серебро приобретало при этом коричневую окраску. Опыты, произведенные автором настоящей статьи, подтверждают эти наблюдения и указывают на исключительную легкость, с которой в кристаллах бромистого серебра образуются коллоидальные частицы; весьма часто атомарная и коллоидальная фаза образуются одновременно. Применение теории М_и дает и здесь надежный метод для отделения друг от друга обеих фаз; спектр поглощения системы Ag—AgBr или Ag—AgCl может быть вычислен даже точнее, чем в случае каменной соли, так как для оптических констант серебра мы имеем более надежные данные, чем для натрия или калия. Предварительные измерения показывают, что и здесь мы имеем удовлетворительное совпадение с опытом; различные оттенки коллоидально окрашенных кристаллов бромистого серебра — от темнокоричневого до красноватого — вполне объясняются вычисленными по теории М_и кривыми поглощения.

Заключение

Все вышеуказанные факты позволяют рассматривать первичную стадию фотографического процесса как частный случай фотохимического процесса в галоидных солях; с другой стороны, мы можем распространить на все явления в окрашенных солях привычные нам термины фотографической практики и трактовать например желтую казенную соль как соль экспонированную и непроявленную. Разница между латентным изображением в фотографической пластинке и в куске желтой казенной соли заключается лишь в различной толщине действующего слоя, благодаря чему в последнем случае мы видим резкое изменение окраски, тогда как в первом случае атомы серебра как будто ничем себя не проявляют. Но в слое толщиной всего $2,5 \mu$ никакая краска и не могла бы дать сколько-нибудь заметного окрашивания при таком разведении, которое соответствует концентрации латентного изображения. Если бы мы приготовили эмульсию с толщиной действующего слоя не $2,5 \mu$, а $2,5 \text{ мм}$ и соответственно увеличенной экспозицией вызвали в ней латентное изображение той же концентрации 10^{-7} , — тогда мы заметили бы позеленение пластинки в освещенных местах и могли бы видеть, как фотографическое изображение — его теперь уже пора перестать называть скрытым или латентным — образуется на наших глазах.

Набросанная картина первичного действия света на решетку галоидных солей, не заключая в себе каких-либо внутренних противоречий, легко может служить, как мы видели, для объяснения самых запутанных и загадочных явлений фотографической практики. Во всяком случае она уже показала свою применимость, как плодотворная рабочая гипотеза, и впервые дала возможность трактовать образование латентного изображения как поддающееся исследованию физическое явление, а не как загадку, окруженную почти мистической тайной.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Hilsch u. R. W. Pohl. Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle, *Z. Physik* 64, 606, 1930.
2. A. Smakula, *Z. Physik* 63, 762, 1930.
3. Z. Gyulai, *Z. Physik* 37, 889, 1926.
4. R. Ottmer, *Z. Physik* 46, 798, 1928.
5. A. Smakula, *Z. Physik* 59, 603, 1930.
6. Т. П. Кравец. Абсорбция света в растворах окрашенных веществ. М., 1912.
7. B. Gudden. Lichtelektrische Erscheinungen, 1923 (Struktur der Materie in Einzeldarstellungen, VIII). Обзор работ по внутреннему фотоэффекту X и XIгл., П. С. Тартаковский, «Кванты света», стр. 75, 1928.
8. W. Röntgen, *Ann. d. Phys.* 64, 1921.
9. B. Gudden und R. Pohl, *Z. Physik* 31, 651, 1925.
10. W. Fleischig, *Z. Physik* 46, 788, 1928.
11. B. Gudden und R. Pohl, *Z. Physik* 17, 331, 1923.
12. Z. Gyulai, *Z. Physik* 32, 103, 1925. A. Arseniewa 37, 701, 1926.
13. K. Przibram, *Z. Physik* 41, 883, 1927.
14. Siedentopf, *Phys. Zs* 6, 855, 1905.
15. K. Przibram und M. Belar, *Wiener Ber.* 132, 261, 1924. K. Przibram, *Wiener Ber.* 136, 49, 1927. M. Belar, *Wiener Ber.* 135, 187, 1926.
16. G. Mie, *Ann. d. Phys.* 25, 377, 1908.
17. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans. (A)* 203, 385, 1904; 205, 237, 1906.
18. W. Steubing, *Ann. d. Phys.* 26, 329, 1928.
19. М. Савостьянова. Известия Физико-математического института им. В. А. Стеклова Академии наук СССР III, 169, 1930. *Z. Physik* 64, 262, 1930.
20. A. P. H. Trivelli and S. E. Sheppard. The Silver Bromide Grain in Photographic Emulsions. N. Y., 1921.
21. Fajans (статья в книге: Eder J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie). II. Lüppo-Cramer. Die Grundlagen des Photographischen Negativverfahrens, 1927.
22. Kyropoulos, *Z. Anorgan. Ch.* 154, 308, 1926.
23. Arrhenius. Eder's Handbuch der Photographie, 1895, p. 201, Sitzungsber. der Ak. der Wiss., Wien, 96, 831, 1887.
24. W. W. Coblenz, *Sci. Papers Bur. of Standards*, № 456.
25. T. C. Toy, *Z. wiss. Phot.* 27, 85 1929. *Proc. seventh Int. Congr. of Photogr.*, p. 14, 1929.
26. E. A. Kirillow, *Z. wiss. Phot.* 26, 235, 1928.
27. T. C. Toy and G. Harrison, *Nature* 123, 679, 1921. *Proc. Roy. Soc. A* 127, 613, 1930.
28. P. P. Koch and B. Kreiss. *Z. Physik* 32, 384, 1925.
29. E. J. Hartung, *J. Chem. Soc.* 125, 2198, 1924; 129, 1349, 1926.

30. H. Vogel. Pogg. Ann. 119, 505, 1863.
31. W. Vanselow and S. E. Sheppard, Journ. Phys. Chem. 33, 331, 1929.
32. M. Savostianova, Nature 126, 399, 1930.
33. O. Masaki, Memoirs of the College of Science, Kyoto Imp. University, ser. A, 12, 127, 1929.
34. E. A. Kirillov, Z. wiss. Phot. 28, 367, 1923.
35. J. Eggert und W. Noddak, Z. Physik 20, 299, 1923.
36. F. Weigert, Z. Physik 18, 232, 1923.
37. A. P. H. Trivelli, Z. wiss. Phot. 28, 41, 1930.
38. R. Lorenz und K. Hiege, Z. anorgan. Ch. 92, 27, 1915.