**Скрытое фотографическое изображено и механизм его образования**

Мы знаем, что скрытое изображение представляет небольшую группу атомов серебра. Нам, кроме того, известны некоторые, явления, характерные для галогенидов серебра в темноте и на свету: существование темновой проводимости, обусловленной движением межузельных ионов Ag+; отсутствие подвижных ионов Hal-; возникновение при освещении свободных электронов и положительных дырок, из которых первые гораздо, подвижнее вторых; существование в решетке кристалла галогенида серебра нарушений, наиболее значительные из которых имеют примесную природу, возникают в ходе химического созревания и оказывают - наибольшее влияние на светочувствительность кристаллов, т. е. на их способность к образованию скрытого изображения. Надо теперь из этих разрозненных сведений построить общую картину. Впервые это сделали в 1938 г. английские физики Р. Гэрни и Н. Мотт (впоследствие лауреат Нобелевской премии), Хотя в дальнейшем: предложенная ими картина подверглась дополнению (за 40 с лишним лет это неизбежно), а кое в чем претерпела и изменения, общие ее положения сохранились по сей день—редкий пример научного долголетия!

Согласно Гэрни и Мотту, дело обстоит следующим образом. Каждый микрокристалл фотоэмульсии при освещении ведет себя независимо от других, и его последующая судьба —возникновение способности к проявлению или ее отсутствие - не зависит от того, что случится с его соседями. Освещение вызывает в микрокристалле галогенида серебра - внутренний фотоэффект, т. е. появление свободных электронов, перемещающихся в пределах микрокристалла до тех пор, пока они не попадут в какие-либо потенциальные ямы, где задержатся на более или менее длительное время. За время их нахождения в. яме (тем самым яма приобрела отрицательный заряд) к ним: подходят находящиеся вблизи подвижные ионы Ag+, которые- влечет обычная сила притяжения разноименных зарядов. Результатом является возникновение группы атомов серебра по реакции

nе- + nAg+ nAg0

Поскольку в мелкой яме электроны могли бы и не задержаться надолго и уйти из нее еще до подхода ионов Ag+, главную роль в образовании групп атомов играют наиболее глубокие ямы, из которых электроны почти не имеют шансов уйти, а как раз такими ямами, как мы помним, служат примесные частицы, возникшие при химическом созревании. Так объединился в одно целое ряд разрозненных до сих пор деталей.

В этой картине удалось найти место и для других давно известных экспериментальных фактов. Остановимся на двух из них. Во-первых, было доказано, что скрытые изображения, созданные действием света, поглощаемого самим галогенидом серебра (сине-фиолетового, а также ультрафиолетового), и действием света (зеленого, желтого, красного), поглощаемого красителем—оптическим сенсибилизатором, совершенно одинаковы. Во-вторых, как уже говорилось, восстановление галогенида серебра до металла в проявителе не идет в отсутствие скрытого изображения. Оба факта в рамках теории Гэрни—Мотта вполне естественны. Действительно, если поглощение света красителем вызовет освобождение в нем электрона, передаваемого затем в галогенид серебра, или передачу в галогенид энергии возбуждения, полученной красителем и достаточной для освобождения электрона в самом галогениде, то все остальное будет происходить так, как если бы свет поглощался непосредственно в микрокристалле. Правда, и по сей день нет окончательного ответа на вопрос, что же делает краситель— передает ли электрон или энергию возбуждения, но возникновение в галогениде серебра свободных электронов после поглощения света красителем доказано прямыми опытами, а значит, ответ, вытекающий из теории Гэрни — Мотта, остается правильным независимо от деталей картины.

Нетрудно понять и второй из названных фактов. Восстановление с точки зрения химии есть передача электронов от восстановителя (который сам при этом окисляется) к восстанавливаемому веществу. Если проявляющее вещество, как и положено восстановителю, передаст микрокристаллу галогенида серебра электроны, те начнут перемещаться по кристаллу, пока не закрепятся в какой-либо потенциальной яме и начнут притягивать к себе ионы Ag+. Очевидно, наиболее прочным будет закрепление их в наиболее глубоких ямах, а такими, как мы знаем, будут места сосредоточения скрытого изображения. К этому добавим, что образование атома серебра в яме “углубляет” ее; иными словам ми, процесс роста частицы серебра на яме путем поодиночного добавления атомов есть в то же время процесс углубления ямы. Значит, со всеми электронами, переходящими от восстановителя. будет происходить то же, что и с электронами, появившимися вследствие фотоэффекта, и рост частицы серебра, начавшийся еще на стадии экспонирования, будет продолжаться на стадии проявления — подчеркиваем, именно продолжаться, а не начинаться.

Не забудем и о судьбе положительных дырок, образующихся одновременно со свободными электронами. Гэрни и Мотт считали, что в образовании скрытого изображения дырки не играют никакой роли по следующим причинам: они малоподвижны, и когда электрон уже далек от места своего освобождения, дырка еще почти не сдвинулась оттуда, т. е. их воссоединение (рекомбинация, как говорят в физике) маловероятно, и процесс вспять не пойдет; дырка же, дошедшая наконец до поверхности кристалла, застает там уже не электроны, а готовые атомы Ag°, и хотя в химическом смысле дырка есть просто атом Наl°, реагировать с атомом Ag° ей трудно — мешает и малая подвижность, и присутствие сразу связывающей ее желатины. О том, насколько точны эти утверждения, у нас .еще будет случай поговорить, но они по крайней мере не просто исключают дырки из участия в фотолизе, а дают этому определенные основания.

Какие бы изменения и дополнения ни вносились позднее в теорию Гэрни — Мотта, одно осталось незыблемым — существование двух стадий образования скрытого изображения, сначала электронной, затем ионной. Сейчас мы перейдем к изложению более детальных и более современных представлений, но в них чередование электронной и ионной стадий сохранится. Основные же изменения, каких теория Гэрни — Мотта потребовала уже вскоре после своего появления, вытекали из соображений о длительности двух стадий. Начнем по порядку.

Гэрни и Мотт допускали, что все свободные электроны могут закрепиться в одной яме. Однако первый попавший туда электрон будет по закону Кулона отталкивать другие идущие к этой яме электроны; простой расчет показывает, что он не подпустит другие электроны к яме ближе, чем на 50—60 А, т. е. на десяток постоянных решетки галогенида серебра, а это больше размера самой ямы. Значит, пока заряд первого закрепившегося в яме электрона не будет нейтрализован подошедшим ионом Ag+, другой электрон к яме подойти не может и если даже он и окажется в яме, то не в этой же, а в другой; вместо возникновения и беспрепятственного роста группы атомов серебра в одном месте начнется в большей или меньшей мере распыление атомов, в том числе и одиночных, по многим местам. Чтобы довести эти соображения до сравнения с прямым опытом, прикинем, о каких временах идет речь.

Точечный заряд е (электрона) создает на расстоянии R электрическое поле с напряженностью e/R2 (здесь —диэлектрическая проницаемость среды, в данном случае AgHal). Из физики известно также, что поле с напряженностью Е создает через поверхность S ток I == ES ( — удельная электрическая проводимость среды, в данном случае темновая в AgHal, т. е. ионная). Поскольку поверхность вокруг точечного заряда есть сфера, то S == 4R2, и поэтому I == 4e/. С другой стороны, сила тока I есть заряд, прошедший через данную поверхность за единицу времени, т. е. Q/t. Пройдет же через сферу ровно столько заряда, сколько нужно для нейтрализации заряда электрона; значит Q == е. Отсюда время, нужное для нейтрализации этого заряда, есть

t =Q/I = е/(4e/) = /4

Раньше уже говорилось, что для бромида серебра о w W Ю-11 м/Ом-мм2 или 10-5 Ом--м-1. Что же касается диэлектрической проницаемости, она составляет для бромида серебра около 13 относительно вакуума, а так как для вакуума е==1,11 .Ю-10 Ф/м, то для AgBr в = 1,45-Ю-9 Ф/.м, откуда t w Ю""5 с. Для хлорида серебра е относительно вакуума равна 12,2, о w 10~10 м/Ом-мм2, а значит, t близко к Ю~4 с. Раньше указанного времени следующий электрон не сумеет подойти к яме и принять участие в росте группы атомов серебра, т. е. скрытого изображения. Но это, возможно, и не потребуется:

если, скажем, за все время экспонирования микрокристалл поглотит десяток-другой квантов, то в среднем время от возникновения одного свободного электрона до возникновения другого составит одну десятую или одну двадцатую всей выдержки. В обычных условиях выдержка редко бывает меньше 10-2 с, т. е. от появления одного электрона в яме до появления там другого в среднем пройдет больше времени, чем нужно для нейтрализации заряда первого электрона, и ничто не помешает росту группы атомов серебра в одном месте. Исключение составят случаи очень малых выдержек, интересные для теории и для ряда чисто технических задач, но почти невозможные в фотолюбительской практике; о них речь еще впереди.

Слишком быстрый темп возникновения свободных электронов не является единственным препятствием для роста группы атомов. Препятствием, хотя и по иным причинам, оказывается также слишком медленный темп их возникновения, что случается при больших выдержках и низких освещенностях — ситуации не столь редкой в практике фотолюбителя. Действительно, медленный темп означает, что промежутки времени, в течение которых первый образовавшийся атом остается в одиночестве, велики: так, при выдержке порядка секунды эти промежутки доходят до десятых долей секунды, а при выдержке порядка минуты—до нескольких секунд, что по атомным масштабам составляет огромное время. Предоставленный самому себе, не связываемый никакими . взаимодействиями с другими атомами, поскольку их нет, чужеродный по отношению к решетке, где силы имеют электрическую природу и не воздействуют на электрически нейтральную частицу, такой атом имеет немалые шансы “распадаться” на исходные составные части—электрон и ион Ag+, используя для распада окружающую тепловую энергию. Химически такое утверждение означает просто обратимость реакции

е- + Ag+ Ag0

т. е. явление достаточно известное. Имеются многочисленные, хотя и не во всем согласующиеся друг с другом опытные данные, по которым время жизни атома Ag0 столь мало, что не превышает при комнатной температуре тысячных долей секунды, а чаще бывает и того меньше. Значит, если второй электрон “запаздывает” с появлением вблизи данной ямы (по причине вполне уважительной — он еще просто не возник), то когда он, наконец, возникнет и подойдет к данной яме, у него немало шансов застать ее пустой: имевшийся ион Ag+ уже вернулся к межузельному состоянию и перемещается по кристаллу, и электрон тоже ушел (его там никто не удерживал—иона нет, решетка нейтральна) и движется по кристаллу; не исключено “возвращение блудного сына” к иону галогена (ныне дырке), откуда электрон был освобожден при поглощении кванта, т. е. рекомбинация. Таким образом, образование частицы скрытого изображения придется начинать заново, и чем реже будут возникать свободные электроны, тем более вероятен именно такой ход событий.

Допустим, однако, что обстоятельства благоприятны и там, где уже есть один атом, возникнет также и второй. Этим ситуация резко изменяется: хотя два атома еще не составляют катализатора проявления, их взаимовлияние стабилизирует пару, и время жизни обоих атомов резко увеличивается, т. е. теперь они скорее всего дождутся прихода третьего электрона, образования третьего атома, не распадаясь, а значит, рост группы атомов продолжится беспрепятственно. Многочисленные опыты (о некоторых речь впереди) показали, что время жизни группы даже из двух атомов доходит до многих суток и во всяком случае измеряется часами. Вместе с тем считать их абсолютно устойчивыми тоже нельзя. Вообще,, можно сказать, что среди любых частиц скрытого изображения абсолютно устойчивых не бывает, и даже вполне завершенное скрытое изображение, имеющее свойства катализатора, может постепенно распадаться (уменьшаясь на один атом за раз), если время между экспонированием и проявлением велико, скажем, порядка месяцев или лет, а особенно если экспонированный материал хранится при повышенной температуре.

Трудности роста при высоком темпе возникновения свободных электронов не исчерпываются распылением серебра по многим ямам вместо одной. Дело в том, что глубоких ям, надолго захватывающих электрон и тем гарантирующих ему подход иона Ag+, немного и расположены они, как уже сказано, на поверхности микрокристаллов, т. е. там, где при химическом созревании шли реакции галогенида серебра с примесями желатины и где после погружения в проявитель легче всего получать электроны от проявляющего вещества. Если свободных электронов много (темп их образования высок), больше, чем имеется глубоких поверхностных ям, электроны по необходимости закрепляются на всех других мало-мальски глубоких ямах, а среди таких большинство связано с протяженными дефектами — трещинами, дислокациями и другими нарушениями в объеме микрокрибталлов. Значит, скрытое изображение начнет образовываться не только на поверхности, но и внутри микрокристаллов, а там прямого контакта с восстановителем нет и функционирование частиц серебра в качестве катализатора проявления невозможно. Хорошо еще, если проявитель содержит растворитель галогенида серебра (им в большинстве проявителей является сульфит натрия и в некоторой мере бромид калия) —тогда спустя некоторое время после погружения в проявитель поверхность микрокристаллов растворится и доступ восстанавливающего раствора к скрытому изображению будет открыт; если же взят проявитель мало или вовсе не растворяющий, возникает парадоксальная ситуация—скрытое изображение есть, но выполнить свою основную функцию катализатора ему мешают внешние обстоятельства и проявление не идёт.

Такова более детальная картина, вытекающая из представлений Гэрни и Мотта. Нам еще не раз придется возвратиться к ней в следующем разделе, поскольку из нее прямо следуют некоторые соображения, важные для практической фотографии. В качестве иллюстрации к сказанному приведем здесь два снимка (рис. 13), многое проясняющие.

**Принцип получения цветных фотографических изображений**

Получение цветных фотографических изображений основано на трехцветно теории зрения. Согласно этой теории светоощущающий aппарат глаза состоит из трех типов элементов, имеющих разную цветочувствительность. Элементы одного типа чувствительны главным образом к синим лучам спектра, второго — к зеленым и третьего — к красным. Красные лучи вызывают возбуждение красночувствительных элементах, создавая впечатление красного цвета, и т. д. L-месь лучей различных цветов способна возбуждать в равной степени все цветочувствительные элементы глаза и вызывает у нас ощущение белого цвета. В результате различных комбинаций степени возбуждения трех типов цветочувствительных элементов глаза получается ощущение всех существующих цветов и всевозможных цветовых оттенков.

При получении цветных фотографических изображений вначале осуществляют разделение оптического изображения на три 3 составляющие, в спектральном отношении соответствующие зонам чувствительности трех приемников световой энергии. Этот процесс называется цветоделением. Далее следует градационный процесс, в ходе которого регистрируются оптические плотности каждого из цветоделенных изображений. В заключительном процессе синтеза цвета оптические плотности цветоделенных изображений управляют в трех цветовых зонах интенсивностью света. Таким образом, для каждой из цветовых зон формируется свое. изображение, а их совмещение обеспечивает цветное воспроизведение объекта съемки.

В цветной фотографии цветоделенные изображения формируются из красителей, цвет которых является дополнительным к основным цветам. Наиболее распространенный способ образования красителей основан на принципе цветного проявления. В упрощенном виде процесс цветного проявления может быть представлен следующей схемой:

AgHal + Red = Ag° + Hal + Ox (1)

Ox + компоненты = краситель (2)

где Red — цветное проявляющее вещество; Ox — окисленная форма цветного проявляющего вещества; Ag° — металлическое серебро.

Легко заметить, что первая стадия процесса (1) практически совпадает с реакцией черно-белого проявления. Отличие заключается в том, что в данном случае применяются цветные проявляющие вещества. (Особенности их действия рассмотрены в следующем разделе.) Компоненты, или, как их еще называют в литературе, цветные либо цветообразующие компоненты, могут находиться в растворе проявителя (диффундирующие компоненты) или вводятся в светочувствительный слой (закрепленные компоненты). В зависимости от химического строения компоненты при взаимодействии с окисленной формой проявляющего вещества образуют желтые, пурпурные или голубые красители.

Реакции, соответствующие уравнениям (1) и (2), протекают в фотографическом слое в процессе цветного проявления практически одновременно. Краситель образуется в количестве, пропорциональном количеству выделившегося металлического серебра. Таким образом, в светочувствительном слое формируются два совмещенные изображения, состоящие из серебра и из красителей. В процессах обработки, следующих за проявлением, серебряное изображение и неэкспонированный галогенид серебра удаляются, после чего в фотографическом слое остается изображение, состоящее только из красителя.

Для получения цветных изображений необходим специальный многослойный цветной фотоматериал, содержащий обычно закрепленные компоненты. На рис. 30 показаны как строение такого материала, так и способ формирования изображения в нем. Основа может представлять собой пленку (например, триацетатную, полиэтилентерефталатную) или бумагу (с баритовым или полиэтиленовым покрытием). Фильтровый слой представляет собой коллоидное серебро, диспергированное в желатине. В некоторых цветных фотоматериалах этот слой отсутствует. Зато есть такие материалы, где между нижним эмульсионным слоем и основой помещается противоореольный слой. Благодаря подбору соответствующих компонент в светочувствительных слоях возникают изображения, по цвету дополнительные лучам той зоны спектра, которую воспринимает данный слой. Так, в верхнем синечувствительном слое образуется желтый краситель; в среднем слое, воспринимающем зеленые лучи (синие поглощаются фильтровым слоем) образуется пурпурный краситель; подобным образом в нижнем красночувствительном слое возникают голубые красители. Порядок расположения слоев может быть иным. Однако везде неизменным остается принцип Нормирования цветного изображения в трех слоях, в которых возникают соответствующие условиям цветоделения красители.

Для каждого из трех красочных изображений может быть построена характеристическая кривая, представляющая собой зависимость оптической плотности соответствующего красителя от логарифма экспозиции (см. раздел 2.3). По этим характеристическим кривым могут быть определены значения светочувствительности, коэффициента контрастности, максимальной оптической плотности, оптической плотности вуали, полезного интервала экспозиций. Для характеристики соотношения сенситометрических параметров отдельных слоев цветных фотоматериалов введено понятие баланса. Баланс по чувствительности Бч определяется соотношением величин светочувствительности для наиболее и наименее чувствительного слоев:

Бч = Sнаиб/Sнаим

В оптимальном случае Бч = 1, а в соответствии со стандартом величина Бч не должна превышать 2,0—2,5 для цветных негативных пленок и 1,6—1,8 для обращаемых. Разбалансировка по чувствительности как негативных, так и позитивных фотоматериалов исправляется с помощью корректирующих светофильтров.

Весьма важной характеристикой цветных фотоматериалов является баланс по контрасту Бк, определяемый как разность наибольшего и наименьшего коэффициентов контрастности отдельных слоев:

Бк = наиб — наим

В оптимальном случае Бк = 0, однако на практике этого не удается достигнуть. Поскольку исправить разбалансировку по 8контрасту очень трудно, величина 6к не должна превышать 0,1 для цветных негативных пленок, 0,3 — для цветных обращаемых пленок, 0,5 — для цветных фотобумаг.

Изготовление цветных фотоматериалов стараются осуществлять таким образом, чтобы разбалансировка слоев по чувствительности и контрасту была наименьшей. При экспонировании цветных фотоматериалов необходимо не только учитывать общий уровень освещенности (как для черно-белых фотоматериалов), но и регламентировать спектральный состав освещения. Наконец, для обеспечения баланса следует строго соблюдать рекомендации по химико-фотографической обработке цветных фотоматериалов.

**Цветные проявляющие вещества и компоненты**

Основным элементом цветных проявителей (так же, как и черно-белых) является проявляющее вещество. К нему помимо обычных требований предъявляются следующие специфические требования.

1. Продукты окисления проявляющего вещества должны вступать в реакцию с цветными компонентами и образовывать в фотографическом слое различные красители в зависимости от химического строения компонент.

2. Спектральные характеристики (цвет) образующихся в процессе проявления красителей должны удовлетворять требованиям цветовоспроизведения.

3. Образующиеся в процессе проявления красители должны быть светостойкими и долговечными.

Имеется ряд веществ, которые в той или иной мере отвечают этим основным требованиям. К ним относятся производные парафенилендиамина.

Различные вещества имеют различную скорость образования красителей в процессе цветного проявления. Так, диэтилпарафенилендиамин (ЦПВ-1) обеспечивает большую эффективность цветного проявления, чем этилгидроксиэтилпарафенилендиамин (ЦПВ-2), но зато он характеризуется значительно более высокой аллергической активностью, т. е. способностью вызывать экзему у людей, соприкасающихся с цветным проявителем. Поэтому в проявителях для цветных фотобумаг обычно используется менее токсичный ЦПВ-2. Чтобы повысить эффективность проявления можно увеличить концентрацию ЦПВ-2 в проявителе. Это приводит к некоторому повышению скорости проявления и коэффициента контрастности. Такой прием может оказаться полезным при изготовлении отпечатков с малоконтрастных цветных негативов. "Однако чрезмерное увеличение концентрации проявляющего вещества может привести к падению фотографической широты, росту вуали и ухудшению баланса. Обычно оптимальные концентрации составляют 2,5—3,0 г/л для ЦПВ-1 и 4,5—5,0 г/л для ЦПВ-2. Основные требования, предъявляемые комнопентам,— отсутствие собственной окраски и способность образовывать краситель при взаимодействии с продуктами окисления цветные проявляющих веществ. В качестве компонент часто используют производные  -нафтола (образуют голубые красители) и вещества, содержащие активную метнлсновую группу (образуют пурпурные и желтые красители). Пример суммарной реакции цветного проявления с участием Ц11В-2 и а-нафтола, протекающей с образованием голубого иидоаинлнпового красителя, приводится ниже [уравнение (3)]. Для простоты промежуточные стадии этой реакции не рассматриваются: -Нафтол вводится в проявляющий раствор и представляет собой так называемую диффундирующую компоненту. Однако обычно используются не диффундирующие компоненты, а закрепленные, т. е. находящиеся в трех светочувствительных слоях цветного фотоматериала. Эти компоненты бывают двух основных типов — недпффуидирующие и гидрофобные.



Не диффундирующие компоненты отличаются от диффундирующих прежде всего наличием алифатического остатка, например C17H35, C18H37. Это приводит к уменьшению диффузионной подвижности как компоненты, так и образующегося из нее красителя. В то же время недифундирующие компоненты благодаря наличию гидрофильных групп достаточно растворимы в водных растворах, что обеспечивает их введение в фотографическую эмульсию.

Гидрофобные (или защищенные) компоненты нерастворимы или очень плохо растворимы в воле. Такие компоненты растворяют в органических растворителях и диспергируют в желатиновой галогенидосеребряной эмульсии перед нанесением на основу.