**Светочувствительные материалы, роль желатины и некоторых добавок**

Процесс изготовления фотоэмульсин из галогенидов серебра при всех различиях в деталях обязательно включает несколько принципиально важных стадий. Это образование микрокристаллов галогенида серебра и их рост до нужного размера; придание микрокристаллам нужного уровня светочувствительности; введение в эмульсию разнообразных добавок, формирующих или улучшающих ее свойства; полив на подложку и нанесение других необходимых слоев (защитных, противоореольных и т.д.).

Образование галогенида серебра идет по реакции двойного соляного обмена между нитратом серебра и соответствующим галогенидом (бромидом, хлоридом, смесью бромида с иодидом и т. п.) калия, реже натрия, по уравнению

AgN03 + KHal AgHal + КNОз

На этой стадии могут присутствовать также некоторые примесные вещества, обычно из числа дающих иновалентные ионы для включения в решетку (например, CdBr2, дающий ионы Cd2+), но иногда и более сложные, преимущественно комплексные (хотя бы Ka3RhCl6, дающий ионы как Rh3+, так и RhCl63-).

Реакция проводится в растворе, содержащем желатину, которая на данной стадии процесса выполняет роль защитного коллоида, предотвращая слипание микрокристаллов, возникновение неправильных форм, получение очень резких различий в размерах между отдельными микрокристаллами (тогда неизбежны резкие различия по светочувствительности). Довольно часто в реакционной среде присутствуют еще и растворители галогенида серебра, в частности аммиак.

Фактически рассматриваемая стадия включает две самостоятельные стадии с различными задачами, но не всегда их можно четко разграничить во времени, и вторая нередко даже идет совместно с первой. Эти стадии суть, во-первых, образование и начальный рост микрокристаллов и, во-вторых, так называемое физическое созревание, требующее повышенной температуры и состоящее установлении заданного распределения микрокристаллов по размерам, в том числе благодаря росту более крупных из них за счет более мелких. Практически после физического созревания размеры микрокристаллов ни на одной из последующих стадий не изменяются, так что, быть ли эмульсии крупно- или мелкозернистой, однородной или разнородной по размерам микрокристаллов, определяется именно здесь. Все следующие стадии влияют на иные свойства, прежде всего на светочувствительность: после физического созревания она еще очень невелика, и если назначение фотоматериала не требует высокой или хотя бы умеренной светочувствительности, ее можно оставить на уровне, достигнутом во время физического созревания. Впрочем, сейчас такие материалы очень редки, разве что диапозитивные пластинки и некоторые пластинки для голографии, но с ними фотолюбителю сталкиваться не приходится.

Следующая стадия, которую называют химическим созреванием, состоит в выдерживании образовавшейся взвеси микрокристаллов в желатине, т. е. сформировавшейся эмульсии, в течение определенного времени при повышенной температуре в присутствии веществ, взаимодействующих с поверхностью микрокристаллов. На заре промышленной фотоэмульсионной технологии этой стадии не знали, она явилась результатом случайного открытия, выявившего значительное повышение светочувствительности (иногда и вуали) фотоэмульсии при ее прогреве, причем только с желатиной. Так выявилась еще одна важнейшая функция желатины, для объяснения которой возникло предположение, что желатина содержит в своем составе микропримеси, способные к реакции с галогенидом серебра. В дальнейшем выяснилось, что это действительно так, что различные образцы желатины сильно различаются по активности в реакциях с галогенидом серебра в эмульсиях. Однако контролировать активность желатины в процессе ее производства оказалось очень сложно, и лучше было бы иметь неактивную желатину, без таких примесей, вводя вместо этого примеси сами по себе в дозированных количествах. Для этого следовало узнать, какие именно примеси являются активными и каково их содержание в желатине того или иного происхождения и способа получения. К сожалению, еще и сегодня полного ответа на этот вопрос нет, но бесспорно, что определяющая роль принадлежит некоторым соединениям двухвалентной серы; вместе с тем, весьма важную роль играют некоторые аминокислоты, противодействующие реакциям сернистых соединений с галогенидом серебра. Во всяком случае, использование неактивных или малоактивных желатин и введение таких соединений, как тиосульфаты натрия или аммония—Na2S2O3 или (NН4)2S2О3, становится все более распространенным приемом.

Кроме сернистых соединений, то ли из желатины, то ли из специально введенных добавок, в химическом созревании часто принимают участие некоторые соли золота, а иногда и других металлов, в частности VIII группы периодической системы (иридий, родий, палладий). Их вводят как совместно с сернистыми соединениями, так и отдельно, а какие именно и как—зависит от требований к конкретной эмульсии. Во всяком случае, все эти добавки существенно влияют на достигаемые уровни светочувствительности и вуали фотоэмульсии. Гораздо реже созревание ведут с восстановителями галогенида серебра (например, с хлоридом олова, гидразином) вместо сернистых соединений; достичь столь же высокой светочувствительности, как с сернистыми соединениям” или золотом, они не позволяют, а любое малое отклонение от заданного режима ведет к- появлению сильной вуали (сернистые и другие упомянутые выше соединения в этом отношении менее опасны).

В течение десятилетий не утихают споры, какие именно продукты—серебро или его сульфид—образуются на поверхности кристаллов галогенидов серебра в их реакциях с сернистыми соединениями. Первоначально все считали, что возникают малые частички сульфида серебра, и невозможность получить высокую светочувствительность с помощью восстановителей, когда на поверхности галогенида заведомо образуются малые частички серебра, еще более укрепляла в этом мнении. Однако постепенно в химии накопилось много данных, хотя и не относящихся непосредственно к галогенидам серебра, но показывающих, что в малых группах атомов или молекул, к тому же на границе двух или более фаз, свойства реагентов и продукты реакций могут быть совсем иными, чем в растворе ив большом объеме. У ряда исследователей возникли сначала соображения, а затем появились и отдельные факты, свидетельствовавшие, что реакции с сернистыми сенсибилизаторами на поверхности микрокристалла галогенида серебра тоже не обязательно вызывают образование сульфида серебра, что продуктом реакции может быть во всех случаях серебро или смешанные частицы серебра и его сульфида, причем размеры, структура, положение частиц на поверхности могут быть столь различными, что не надо ожидать одинакового их влияния на свойства галогенида серебра во всех случаях, даже если состав частиц всегда одинаков. Если используются соли золота, состав продуктов реакции тоже неясен: частички на поверхности могут быть, по разным данным, чисто золотыми или смешанными золото-серебряными, но могут быть и смешанными сульфидами золота и серебра. Еще менее ясно, чем вызывается вуаль, т. е. появление потемнения без освещения при последующем проявлении. Раньше многие склонны были приписывать ее частичкам серебра, какие образуются от восстановителей, но теперь появились и иные данные, например свидетельствующие, что рост вуали примерно соответствует росту количества сульфида серебра во время химического созревания.

Каковы бы ни были разногласия по поводу продуктов реакций, протекающих во время химического созревания, в одном все согласны, и для этого согласия имеются прямые опытные данные. Именно: любые, продукты реакций химического созревания представляют собой примесные (т. е. отличные от галогенида серебра) частички на поверхности микрокристалла, легче всего образующиеся в наименее совершенных участках поверхности и приводящие к дальнейшему усугублению несовершенства кристаллов вблизи мест своего образования. Уже этого одного достаточно для понимания многих функций таких частичек при последующем экспонировании микрокристаллов светом, а значит, и для понимания того, почему эти частички так сильно влияют на светочувствительность каждого отдельного микрокристалла и всей эмульсии в целом. Так как любые нарушения и неоднородности решетки кристаллов можно описывать как потенциальные ямы, захватывающие электроны при их движении по кристаллу, а нарушения, возникшие в химическом созревании, всегда значительны, то можно говорить о химическом созревании как о целенаправленном процессе создания достаточно глубоких ям, отличающихся от остальных, случайных ям именно значительной глубиной. Что же касается вуали, то она, возможно, является своего рода незапланированным результатом этого процесса, созданием слишком глубоких ям. Отметим, что такие ямы успешно функционируют только будучи расположены у поверхности. Ямы, даже глубокие, но внутри кристалла, при формировании светочувствительности ничего кроме вреда не приносят, так как конкурируют с поверхностными ямами во время освещения и мешают их функционированию.

За химическим созреванием следует введение разнообразных добавок. Некоторые из них улучшают механические свойства эмульсии при поливе слоя на подложку (обеспечивают лучшее сцепление с подложкой, препятствуют растрескиванию при последующей сушке или оплавлению и сползанию с подложки), другие улучшают сохраняемость готовых фотоматериалов, препятствуя постепенному уменьшению светочувствительности и росту вуали за время между изготовлением и использованием фотоматериала, третьи представляют собой исходные вещества для образования красителей, составляющих изображение в цветофотографических материалах, четвертые расширяют область спектра, к которой чувствителен фотоматериал, и т. д. Функции и природа действия некоторых добавок рассматриваются ниже.

Наконец, идет полив эмульсионного слоя (или нескольких слоев один поверх другого, как в многослойных цветных фотоматериалах) и различных вспомогательных слоев — промежуточных фильтровых слоев в цветных материалах, защитных слоев того или иного назначения, например от механических повреждений, от многократных отражений экспонирующего света в подложке (если она прозрачна, как стекло или пленка) —противоореольных пленок, от возникновения статических электрических зарядов при перемотке в камере или проекторе и т. д. Остается еще нарезать пленку на нужную длину и ширину, сделать перфорационные отверстия, впечатать по краям маркировку (эти операции на пластинках не проводятся вовсе, а на бумагах ограничиваются только резкой на формат), упаковать и нанести на упаковку необходимые сведения. Если добавить, что практически весь процесс идет либо в полной темноте, либо при минимальном и не всегда удобном для глаза освещении, станет ясно, насколько трудной и тонкой является технология производства фотоматериалов.

Выше упоминалось о добавках, вводимых на стадии подготовки эмульсии к поливу. Две категории добавок заслуживают здесь более подробного обсуждения — оптические сенсибилизаторы и стабилизаторы, так как ими во многом определяется реальная светочувствительность фотоматериала.

Красная граница фотоэффекта в галогениде серебра, как говорилось в разделе 1.2, лежит в фиолетовой части спектра для бромида и даже при добавлении иодида смещается не дальше сине-голубой; для хлорида она вообще лежит на границе с ультрафиолетовой областью, практически не захватывая видимую. Значит, при съемке обычными стеклянными объективами или при печати через увеличитель, когда ультрафиолетовое излучение совсем, не допускается к материалу, мы должны столкнуться с тем, что светочувствительный компонент фотоматериала “плохо видит” почти весь падающий на него свет, а хлоридосеребряный вообще полностью “слеп”. Хотя за счет примесей, дефектов решетки, химического созревания красная, граница несколько сдвигается в сторону больших длин волн, но такие приемы не позволяют достичь нужных изменений красной границы, и фотоматериал остается “подслеповатым” к зеленому, желтому; красному свету. Поэтому уже свыше 100 лет поступают так: в эмульсию вводят красители, поглощающие свет именно в той части спектра, к которой надо сделать чувствительным фотоматериал, например к зелено-желтой, если это ортохроматический материал, или к оранжево-красной, но с частичной “зеленой слепотой”, если это материал панхроматический, и без нее, если он изопанхроматический. Не каждый краситель годится для такой процедуры — ее называют оптической сенсибилизацией,— поскольку он должен прежде всего весьма хорошо адсорбироваться на AgHal, образуя с кристаллом как бы одно целое, и удовлетворять еще ряду требований, но в принципе сейчас имеется довольно широкий выбор оптических сенсибилизаторов для разнообразных фотоматериалов. Заметим еще следующее: красители не просто расширяют область спектра, действующую на фотоматериал, но и повышают общую его светочувствительность за счет того, что в белом свете фотоматериал начинает “замечать” не только те составляющие, на которые он реагировал без красителя, но и составляющие, поглощаемые исключительно красителем.

Механизм действия красителей еще не во всем ясен и довольно сложен, что видно хотя бы из следующего. Почти все красители, расширяя “кругозор” эмульсии по спектру, в то же время больше или меньше притупляют ее способность реагировать на сине-фиолетовую часть спектра, к которой эмульсия была чувствительна еще до введения красителя. Но среди множества известных красителей есть и такие, которые, если их ввести в эмульсию после полива на любой стадии, притупляют ее реакцию на любой свет — и тот, который она чувствовала без какого-либо красителя, и тот, к которому ее сделал чувствительной краситель, введенный до полива. Действие таких дополнительно вводимых красителей—их называют десенсибилизаторами —представляет интерес по преимуществу для теории фотографического процесса. Для практических целей оно, как можно было предположить, не только не полезно, но и определенно вредно.

Выше отмечалось уже, что во время химического созревания на поверхности микрокристалла галогенида серебра при повышенной температуре идут реакции с мнкрокомпонентами желатины и другими специально введенными веществами (сернистыми соединениями, золотом и т. п.). Когда созревание заканчивается, эмульсия остается жидкой до момента полива, т. <. температура ее все еще выше комнатной, а поскольку все реагенты остались в ней, созревание может продолжаться. Даже по окончании полива и сушки, когда начинается жизнь эмульсии при комнатной температуре, реакции неизбежно будут продолжаться, хотя и с гораздо меньшей скоростью, сообразно изменившейся температуре. Поэтому светочувствительность и вуаль во время хранения будут изменяться, и спустя достаточно большой срок могут стать совсем другими, чем было записано на упаковке пря выпуске материала. Дополнительные осложнения вносят некоторые добавки, содержащиеся .в готовой эмульсии, и среди них особенно велико влияние красителей (тем большее, нем ,в более длинноволновой области поглощает свет этот краситель): как .оказалось, красители вызывают сильное понижение светочувствительности во .время хранения, хотя вместе с тем препятствуют росту вуали. Поэтому приходится вводить в эмульсию перед поливом специальные добавки, так называемые стабилизаторы, главное назначение которых — помешать изменению чувствительности и вуали при хранении. Все перечисленные изменения свойств во время хранения готового фотоматериала, т. е. от момента его изготовления и до момента использования, принято объединять общим названием “старение”.

Не существует стабилизатора, который бы полностью подавил старение, но имеются такие стабилизаторы, которые резко замедляют его. И когда мы читаем на упаковке фотоматериала “проявить не позднее...”, то эта дата, отсчитываемая по определенным правилам от дня выпуска фотоматериала, определяется именно действием стабилизатора: после указанной даты гарантировать сохранение светочувствительности в пределах установленного допуска (обычно ±40% от номинала, указанного на упаковке, а почему—см. в разделе 2.3) нельзя, хотя фактически фотоматериалы нередко вполне годны еще в течение года-двух и даже более сверх даты, проставленной на упаковке. Как правило, срок годности всегда тем больше, чем ниже светочувствительность, т. е. чем меньше созревала эмульсия: к примеру, пленка “Фото-250” должна сохраняться в течение года,, но случается, что она и не выдерживает этого срока, тогда как пленка “Фото-32” должна сохраняться в течение двух лет, а фактически всегда сохраняется дольше, обычно 4—5 лет и даже более, если лежит в прохладном месте. Условимся считать прохладным любое место, где температура выше 0°С, но не превышает 10—12°, например бытовой холодильник (но не морозильник!). Во всяком случае, не будь стабилизаторов, хранение фотоматериалов, в особенности высокочувствительных, а также цветных, превратилось, бы в серьезнейшую проблему, а сроки годности сократились бы до нескольких месяцев или даже недель и сделали бы бесполезной покупку фотоматериалов про запас.

Как уже говорилось, при действии света на галогенид серебра происходит реакция фотолиза, завершающаяся образованием частиц металлического серебра и газа в молекулярной форме Наl2. Это одна из широкого класса химических реакций под действием света, носящих общее название фотохимических. Следовательно, к фотолизу применимы общие законы таких реакций, и один из них—закон квантовой эквивалентности Эйнштейна—нам сразу понадобится. Он гласит, что каждый поглощенный квант света в реакционной среде вызывает одну и только одну элементарную реакцию; иными словами, каждый поглощенный квант изменяет одну молекулу среды. В нашем случае известно, что поглощение кванта вызывает фотоэффект, т. е. непосредственно приводит только к появлению одного свободного электрона в кристалле галогенида серебра за счет отрыва его от иона На1-. Однако продуктом фотолиза являются не свободные электроны и возникшие вместе с ними положительные дырки (см. раздел 1.2), а атомы серебра и молекулы галогена. Значит, надо выяснить, во-первых, каким образом образовавшиеся электроны и дырки используются для образования металла и газа и, во-вторых, подчиняются ли закону Эйнштейна количества образовавшихся металла и газа, т. е. действительно ли один электрон и одна дырка участвуют только в одной элементарной реакции разделения молекулы галогенида серебра на ионы, а затем и на атомы.

Обратим сразу же внимание на следующее. Если кристалл галогенида серебра подвергнуть воздействию света, поглощаемого им, достаточно интенсивного и в течение достаточно большого времени, кристалл можно довести до полного разложения. Впрочем, уже и раньше окраска кристалла начнет заметно изменяться, появится бурый оттенок, обусловленный выделением значительных количеств серебра. Однако при тех экспозициях, какие обычно приходятся на долю отдельного эмульсионного микрокристалла в реальных условиях фотосъемки, образуются в лучшем случае сотни атомов серебра, обычно же лишь десятки, а в высоко чувствительных эмульсиях даже меньше чем по десятку в одном микрокристалле. Такие количества не только недоступны наблюдению глазом, но и не поддаются обнаружению с помощью лучших имеющихся электронных микроскопов. Тем не менее, возникновение этих немногих атомов не проходит бесследно для кристалла: при погружении в восстанавливающий раствор (проявитель) кристалл легко восстанавливается целиком до металла, тогда как кристалл, не содержащий этих атомов, либо не восстанавливается вовсе, либо восстанавливается столь медленно, что за обычное время проявления это чаще всего почти не обнаруживается. Таким образом, можно сказать, что фотохимически образовавшиеся атомы серебра служат катализатором восстановления всего кристалла; и именно присутствием или отсутствием такого катализатора объясняется различие, которое проявитель делает между экспонированными и неэкспонированными кристаллами в эмульсии

Частицы, образовавшиеся из небольшого числа атомов серебра, называют скрытым изображением, подчеркивая этим, что они составляют особое изображение, обнаруживающее себя не впрямую, а лишь своей способностью вызвать образование видимого изображения, предшествовать ему. Однако если экспонирование продолжать и после того, как образовалось скрытое изображение, постепенна и без проявления возникнет видимое глазом почернение, хотя, и слабое; его называют прямым почернением. Для практических целей такой способ получения изображения негоден, но он важен как одно из доказательств серебряной природы скрытого изображения: поскольку переход, от скрытого изображения, к прямому почернению идет постепенно и непрерывно, то, следовательно, оба они возникают за счет одних и тех же процессов с одними и теми же конечными продуктами. Впрочем, последнее утверждение требует некоторых оговорок.

Правильно то, что реакция, ведущая к образованию скрытого изображения и прямого почернения, одна и та же. Правильно также, что конечные продукты в обоих случаях ведут себя одинаково по отношению к ряду химических реагентов, например окислителей (отбеливателей), и притом именно так, как должно вести себя серебро. Однако их химическое тождество прослеживается не во всем: так, кусок металлического серебра, даже малый, катализатором реакции восстановления не служит, а скрытое изображение служит. Причиной этого и некоторых других различий надо считать, что скрытое изображение, хотя и состоит из атомов серебра, металлом .в общепринятом смысле не является: для металла характерны кристаллическая решетка, металлическая проводимость (движение свободных электронов, принадлежащих ие отдельному атому, а кристаллу в целом) и ряд других свойств, которыми скрытое -изображение не обладает. Его относят к так называемым кластерам, т. е. малым группам атомов (не более нескольких сотен), в которых каждый атом в целом и его электроны не до конца потеряли свою индивидуальность и обладают известной независимостью поведения по отношению ко всем остальным атомам и электронам, причем индивидуальные отклонения от средних свойств коллектива тем больше, чем меньше кластер. Поэтому отрыв электрона от атома в кластере требует иной затраты энергии, чем в металлической частице — это доказывается сравнением опытных данных о работе выхода фотоэффекта в кластере и в металле. Имеются и другие подтверждения кластерного характера скрытого изображения.

Раньше мы имели случай отметить, что отложение серебра при освещении кристаллов галогенида серебра происходит неравномерно, почти исключительно в местах сильного нарушения решетки. Хотя непосредственно увидеть, где скрытое изображение отложилось, нельзя, но уже давно было замечено, что проявление (а оно требует присутствия катализатора, т. е. скрытого изображения) начинается всегда лишь в немногих точках микрокристаллов фотоэмульсии, причем число и расположение этих мест определяется условиями химического созревания. Как читатель помнит, во время созревания формируется определенный вид нарушений решетки (примесные включения) и поэтому можно думать, что именно эти предумышленные нарушения служат местами отложения скрытого изображения, а значит, и катализа проявления. Не будем описывать соответствующие опыты, потребовавшие утомительного счета мест проявления и сложной статистической обработки результатов счета; укажем лишь то, что из них следует совершенно определенно: скрытое изображение отлагается не повсеместно, а преимущественно в местах нарушения решетки, причем главнейшими из них являются как раз примесные включения. Значит, чтобы объяснить, как идет образование скрытого изображения, необходимо иметь объяснение и концентрирования фотохимически образовавшегося серебра в отдельных местах. Что касается галогена, он выделяется со всей поверхности кристалла, и нужно иметь объяснение, почему это не совершается только в отдельных точках поверхности.

Заслуживает серьезного внимания и такой вопрос: если серебро отлагается на поверхности, а выделение галогена тоже идет через поверхность, то. почему не происходит обратная реакций между серебром и галогеном, ведущая к воссозданию галогенида серебра, т. е. “стиранию” продуктов прямой реакции. Здесь исключительно важным - оказалось присутствие желатины: прямые опыты показали, что желатина в фотоэмульсии выполняет еще одну очень важную функцию—связывание (обычно говорят “акцептирование”) фотолитического галогена, особенно брома, причем связанный галоген лишается подвижности и становится неспособным к реакция с фотолитическим серебром. Хорошей иллюстрацией к этому может служить снимок на рис. 12. Отметим, что в крупных монокристаллах галогенида серебра, поверхность которых ничем не защищена, .роль обратной реакции оказывается значительной,, чем еще больше снижается и без того низкая светочувствительность таких кристаллов.