

07:12

©1993 г.

О ТЕРМИЧЕСКОМ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА

Г.Б.Горлин, Х.Б.Слябков

Экспериментально показано, что на поверхности фотоэмульсионных микрокристаллов галогенида серебра с большим количеством фотолитического серебра при термическом воздействии происходит разрушение крупных кластеров серебра; на поверхности микрокристаллов с малым количеством фотолитического серебра — укрупнение кластеров серебра.

Рассчитана свободная энергия системы кластеров, содержащей в общей сложности N_0 атомов, при различном распределении их между кластерами. Показано, что характер равновесного распределения атомов определяется N_0 . Например, для случая четырех кластеров по мере увеличения N_0 система будет стремиться последовательно к созданию следующих конфигураций атомов: $N_0, 0, 0, 0$; $N_0/2, N_0/2, 0, 0$; $N_0/3, N_0/3, N_0/3, 0$; $N_0/4, N_0/4, N_0/4, N_0/4$.

На основе расчета полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены стремлением системы к термодинамическому равновесию при термическом воздействии.

Введение

В настоящее время галогенидосеребряные фотопленки широко используются для фотографической регистрации ИК лазерного излучения, основанной на температурной зависимости чувствительности пленок к видимому свету [1,2]. При этом требуется жесткая синхронизация между импульсом лазерного излучения и последующим импульсом видимого освещения. Это создает определенные экспериментальные сложности. Нами начата разработка более простого ИК фотографического процесса, в котором не требуется выполнения определенных временных соотношений между двумя засветками и основанного на термическом перераспределении уже созданного фотолитического серебра.

При исследовании процесса регистрации нагревающего (10 мкм) излучения CO_2 лазера с использованием фототехнических пленок отечественного производства было обнаружено неожиданное на первый взгляд явление: в месте нагрева при определенных условиях опыта можно было получить увеличение оптической плотности почернения D при использовании активного проявителя и уменьшение D при использовании малоактивного проявителя. Следует отметить, что и в том, и в другом случаях

выявлялось в основном поверхностное изображение, поскольку не принимались специальные меры по удалению поверхностного изображения, а проявители содержали в своем составе слабый растворитель галогенида серебра сульфит натрия в количестве, не превышающем 40 г/л. Поэтому если и имело место термическое перераспределение между объемом и поверхностью, то оно не было определяющим в данном случае.

С целью выяснения природы наблюдаемого явления были проведены опыты по изучению эволюции кластеров фотолитического серебра разного размера на поверхности микрокристаллов (МК) галогенида серебра при термическом воздействии, рассчитана свободная энергия системы кластеров серебра, позволяющая определить равновесное распределение атомов серебра между ними, проведено качественное сравнение результатов расчета и опытов.

Эксперимент

Методика. Проследить за изменением размера серебряных кластеров на поверхности МК галогенида серебра при термическом воздействии можно с помощью проявления в химических проявителях с различным окислительно-восстановительным потенциалом E , поскольку известно, что для заданного потенциала существует критический размер кластера серебра, начиная с которого он может инициировать проявление соответствующего МК [3]. Детальный механизм проявления еще недостаточно изучен и является наиболее "темным" местом во всей фотографической науке [4], однако упрощенно пояснить механизм дискриминации проявителем кластера серебра различного размера можно с помощью энергетической схемы контакта кластер серебра (Ag_i) — проявитель (Pr), представленной на рис. 1, учитывая эквивалентность понятий окислительно-восстановительного потенциала с электронным уровнем Ферми проявителя [5].

Проявитель можно охарактеризовать тремя электронными уровнями: донорным (Red^*), акцепторным (Ox) и уровнем Ферми. Первые два определяются соответственно восстановленной и окисленной формами проявляющего вещества, уровень Ферми — природой проявляющего вещества и соотношениями активностей окисленной и восстановленной форм. Выражение для уровня Ферми в проявителе можно записать исходя из соответствующего выражения для окислительно-восстановительного по-

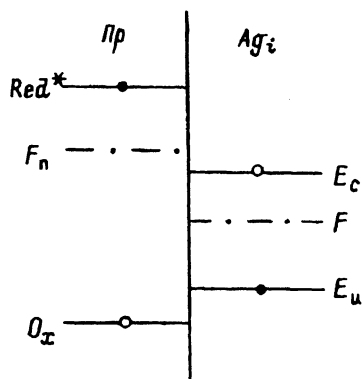


Рис. 1. Качественная энергетическая диаграмма контакта кластер серебра-проявитель.

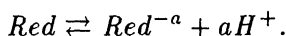
F_n — уровень Ферми проявителя,
 F — уровень Ферми кластера серебра.

тенциала [6]

$$F_n = F_n^0 + \frac{RT}{nN_A} \ln \frac{[Red^*]}{[Ox]},$$

где $[Red^*]$ — активность активной формы проявляющего вещества; ba ; $[Ox]$ — активность окисленной формы проявляющего вещества; N_A — число Авогадро; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; F_n^0 — положение уровня Ферми при $[Red^*]$ и $[Ox]$, равных единице; n — число электронов, передаваемых активной формой проявляющего вещества в процессе проявления.

При использовании проявляющих веществ, в состав которых входит группа OH^- , уровнем Ферми можно управлять путем изменения pH проявителя, поскольку активной формой является не молекулярная, а анионная форма, образуемая в результате диссоциации по схеме [7]



К таким веществам относится глицин, который был использован в данной работе.

Кластер серебра на поверхности МК галогенида серебра также характеризуется тремя электронными уровнями: наивысшим занятым уровнем E_n , определяющим потенциал ионизации кластера, на низшем пустым уровнем E_c , соответствующим энергии электронного сродства, и уровнем Ферми. Используя результаты работы [3], можно написать следующее выражение для уровня Ферми в кластере серебра:

$$F = F_\infty + \frac{2\sigma V}{rN_A},$$

где F_∞ — положение уровня Ферми в массивном серебре, σ — поверхностное натяжение кластера серебра, V — молярный объем, r — радиус кластера.

Видно, что с увеличением размера кластера уровень Ферми понижается, стремясь к F_∞ .

Молекулы окисленной и восстановленной форм проявляющего вещества, взаимодействуя с кластером серебра, могут забирать или передавать электроны. Суммарное воздействие определяется относительным положением уровней Ферми в проявителе и кластере серебра. Если уровень Ферми проявителя находится выше соответствующего уровня в кластере серебра, то происходит рост кластера (проявление соответствующего МК) за счет передачи ему электрона от проявителя и последующей нейтрализации его ионом серебра из соответствующего МК. При этом разрыв в уровнях Ферми еще более увеличивается за счет понижения F . При обратном соотношении будет происходить рассасывание соответствующего кластера.

Таким образом, по мере понижения F_n можно исключить из процесса проявления все более крупные кластеры, и это обстоятельство было использовано для наблюдения за эволюцией кластеров различного размера при термическом воздействии.

Опыты проводились на фототехнической пленке ФТ-41, на поверхности МК которой имеются несколько центров чувствительности [8].

Фотопленка засвечивалась осветителем ОИ-18 или импульсной лампой ИСШ-100. Доза облучения в первом случае определялась временем экспонирования, во втором — разрядной емкостью. Калибровку импульсного источника проводили фотографическим методом с использованием пленки ФТ-41 путем снятия серии характеристических кривых и их сравнения. Отметим, что качественно результаты опытов не зависели от источника освещения и выбор вида засветки определялся только удобствами эксперимента. Нагрев фотопленки после экспонирования осуществлялся путем приведения ее в контакт с латунной пластиной, температура которой измерялась хромель-алюмелевой термопарой. В качестве проявителя использовался поверхностный проявитель следующего состава [9]: глицин — 2.5 г/л, углекислый натрий — 12 г/л. В проявитель добавляли бензотриазол в количестве 0.1 г/л, который резко снижал активность проявителя и был необходим для получения эффекта отбеливания при термическом воздействии. Активность проявителя можно было восстановить за счет увеличения рН. Потенциал проявителя обратимо изменяли путем введения NaOH или HCl. Потенциал измеряли иономером ЭВ-74 с помощью платинового электрода относительно хлорсеребряного.

Результаты. На рис. 2 приведены характеристические зависимости D с нагревом и без нагрева с использованием проявителей с различным окислительно-восстановительным потенциалом. Видно, что в области малых экспозиций при использовании активного проявителя ($E = -345$ мВ), способного проявлять МК с относительно малыми размерами кластеров серебра, термическое перераспределение фотолитического серебра приводит к увеличению числа проявляемых микрокристаллов (D возрастает). При увеличении экспозиции в $8 \cdot 10^3$ раз и использова-

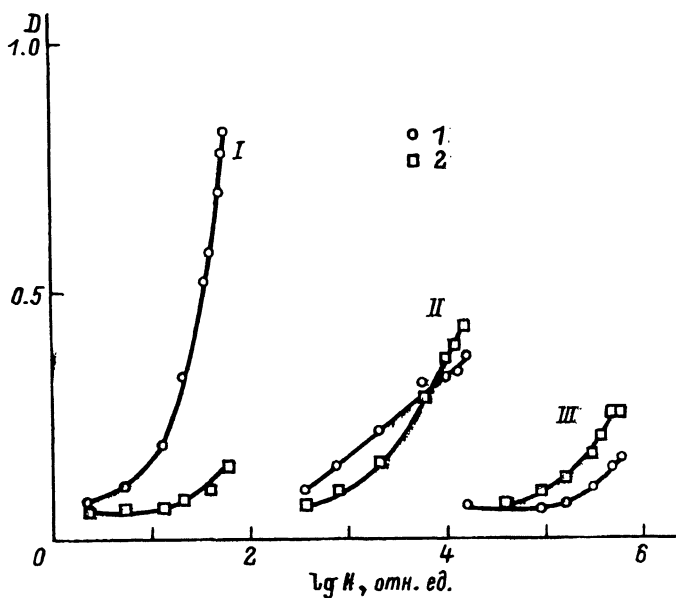


Рис. 2. Характеристические зависимости, снятые с нагревом (1) и без нагрева (2) с использованием различных проявителей.

Засвеченную пленку выдерживали при $T = 90^\circ \text{C}$ в течение 3 мин. E , мВ: I—345, II—275, III—253.

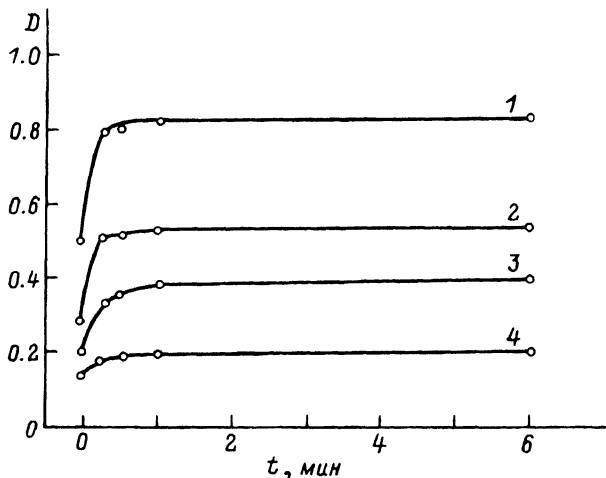


Рис. 3. Зависимость D от времени тепловой "экспозиции" при различном времени первоначальной засветки.

$E = 345$ мВ, $T = 90^\circ$ С;
1 — 60, 2 — 60, 3 — 20, 4 — 10 с.

нии малоактивного проявителя ($E = -253$ мВ), способного проявлять МК только с достаточно крупными кластерами серебра, термическое воздействие приводит к уменьшению числа проявляемых МК (D уменьшается). В промежуточном случае ($E = -275$ мВ) увеличение числа проявляемых МК происходит в области сравнительно малых экспозиций, когда средний размер кластеров фотолитического серебра относительно невелик. В области больших экспозиций, когда средний размер кластеров возрастает, происходит уменьшение числа проявляемых МК.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что термическое перераспределение фотолитического серебра приводит к росту малых кластеров, переводящие соответствующие не проявляемые МК в разряд проявляемых, и к разрушению крупных кластеров серебра, приводящее к переводу соответствующих проявляемых МК в разряд не проявляемых в малоактивном проявителе. Данная серия кривых была снята с использованием импульсного источника.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости D от времени и температуры тепловой "экспозиции" при различных световых экспозициях. В опыте использовались осветитель ОИ-18 и активный проявитель ($E = -345$ мВ).

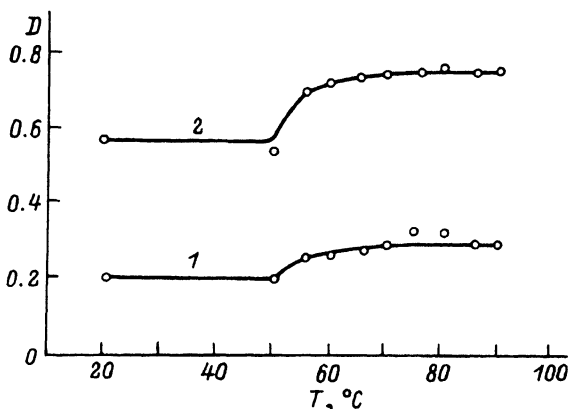


Рис. 4. Зависимость D от температуры тепловой "экспозиции" при длительности первоначальной засветки 10 (1) и 30 с (2) ($E = -345$ мВ).

О равновесном распределении фотолитического серебра между кластерами

При наличии на поверхности МК галогенида серебра нескольких центров чувствительности атомы фотолитического серебра могут распределяться между ними различным способом. Для нахождения равновесного распределения рассчитаем свободную энергию системы кластеров, сделав два предположения: кластеры имеют форму шара и энергия связи кластеров с МК не зависит от характера распределения. Тогда свободную энергию для системы кластеров, содержащих в сумме атомов серебра, можно записать в виде

$$G = \left[\sum_{i=1}^m 4\pi\sigma \left(\frac{3MN_i}{4\pi\rho N_A} \right)^{2/3} \right] -$$

$$-kT \ln C_{N_0}^{N_1} \cdot C_{N_0-N_1}^{N_2} \cdot \dots \cdot C_{N_0-N_1-\dots-N_{m-1}}^{N_m},$$

где M — грамм-атом серебра; ρ — удельный вес кластера серебра; N_i — число атомов в кластере; m — возможное число кластеров, равное количеству центров чувствительности на поверхности МК.

Первый член представляет собой избыточную энергию всех кластеров серебра на поверхности МК, связанную с поверхностным натяжением, второй — конфигурационную энтропию. Были проведены расчеты для случаев 2, 3 и 4 кластеров серебра на поверхности МК при различных температурах и общем количестве атомов серебра. Значение энергии поверхностного натяжения было взято из работы [3] ($\sigma = 400$ эрг/см²), а плотность кластера была принята равной плотности расплавленного серебра ($\rho = 9.5$ г/см³), которая не сильно отличается от плотности металлического серебра ($\rho = 10.5$ г/см³). Расчеты показали, что характер равновесного распределения фотолитического серебра по кластерам зависит от общего количества атомов. В качестве примера на рис. 5 приведены зависимости функции G при $T = 358$ К для случая $m = 2$ от относительного количества атомов серебра в первом кластере для двух значений N_0 . Видно, что при $N_0 = 800$ функция G имеет минимальное значение при $N_1 = N_0$ и $N_1 = 0$; при $N_0 = 1600$ — минимальное значение при $N_1 = N_0/2$. Отсюда следует, что в первом случае система стремится создать один кластер за счет полного разрушения второго; при

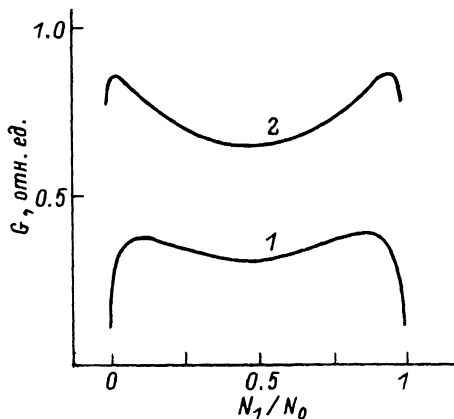


Рис. 5. Зависимость G от относительного заполнения первого кластера.

1 — $N_0 = 800$, 2 — 1600.

T, K	N ₀		
	1 → 2	2 → 3	3 → 4
300	1960	3360	4760
328	1480	2560	3600
358	1160	2000	2840
373	1040	1760	2520

$N_0 = 1600$ — к созданию двух кластеров одинакового размера. Переход от одной конфигурации к другой, как показали расчеты, происходит при $N_0 = 1160$. С повышением температуры переход происходит при меньших N_0 . Аналогичные закономерности сохраняются и для большего числа кластеров. Например, для случая $m = 4$ по мере увеличения N_0 система последовательно будет стремиться к созданию следующих распределений атомов серебра между кластерами: $N_0, 0, 0, 0$; $N_0/2, N_0/2, 0, 0$; $N_0/3, N_0/3, N_0/3, 0$; $N_0/4, N_0/4, N_0/4, N_0/4$. Переходы от одной конфигурации атомов серебра к другой при $T=358$ К будут происходить соответственно при $N_0 = 1160, 2000, 2840$. Заметим, что значение N_0 , при котором происходит переход, не зависит от m . Например, переход $1 \rightarrow 2$ (переход от образования одного кластера серебра к образованию двух кластеров одинакового размера) для случаев $m = 2, 3, 4$ будет происходить при одном и том же N_0 . В таблице приведены значения N_0 , при которых происходят переходы при различных температурах.

Проведенный расчет является приближенным, поскольку не учитывает энергию связи кластеров с МК. Электронно-микроскопические исследования показали, что кластеры серебра на поверхности графита представляют собой полушары [9]. Для такой формы кластеров можно записать первый член в формуле для G в следующем виде, введя удельную поверхностную энергию связи кластера с МК (ε):

$$(2\pi\sigma - \varepsilon\pi) \sum_{i=1}^m \left(\frac{3MN_i}{1\pi\rho N_A} \right)^{2/3}.$$

Анализ выражения показывает, что при $\varepsilon < 2\sigma$ качественное поведение системы сохраняется, хотя переходы от одной конфигурации к другой будут происходить при меньших N_0 . При $\varepsilon \geq 2\sigma$ система всегда будет стремиться к созданию максимально возможного числа кластеров одинакового размера.

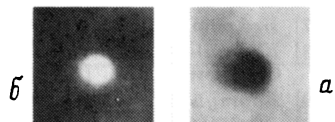
Обсуждение

Результаты расчетов позволяют дать качественное объяснение полученным экспериментальным закономерностям.

При освещении МК происходит образование фотолитического серебра, атомы которого распределяются между центрами чувствительности случайным образом. Трудно ожидать, что такое распределение будет равновесным, поскольку для этого требуется возможность активного обмена атомами серебра между кластерами после их первоначального

Рис. 6. Примеры полученных снимков излучения CO_2 лазера при использовании проявителей с разной активностью.

a — $E = -345$, *б* — -253 мВ.



заполнения, так как известно, что скрытое изображение достаточно стабильно при комнатной температуре, а заметное перераспределение фотолитического серебра наблюдается только при температуре выше 50°C [10,11], что совпадает с нашими результатами (рис. 4). В области сравнительно малых экспозиций, когда образуется малое число атомов серебра в МК, система кластеров стремится к созданию более крупных кластеров за счет разрушения остальных и тем самым приводит часть непроявляемых МК в разряд проявляемых, поскольку для проявляемости МК достаточно одного кластера необходимого размера, что в эксперименте проявляется в увеличении D при термическом воздействии в этих условиях опыта. Конечно, понятие проявляемости является относительным и тесно связано с окислительно-восстановительным потенциалом проявителя.

В области больших экспозиций, когда образуется большое число атомов серебра в МК, система кластеров будет стремиться к созданию кластеров одинакового размера, при этом будут разрушаться более крупные кластеры, обеспечивающие проявляемость в проявителе с высоким потенциалом, поэтому при этих условиях эксперимента будет наблюдаться уменьшение D при термическом воздействии.

На основании результатов опытов, представленных на рис. 3 и 4, можно сделать вывод, что перед проявлением распределение фотолитического серебра между кластерами после нагревания до температуры выше 55°C соответствует равновесному при температуре вблизи 55°C независимо от температуры нагрева, что подтверждается отсутствием зависимости D от температуры в области $55\text{--}90^\circ \text{C}$. Такое поведение обусловлено тем, что при температуре выше 55°C темп перераспределения серебра существенно выше скорости охлаждения фотопленки при помещении ее в комнатную среду после нагревания (время охлаждения пленки в условиях опыта составляло несколько секунд). При охлаждении МК ниже 55°C темп перераспределения не успевает за скоростью охлаждения и система кластеров остается в “замороженном” состоянии.

На основе фотопленки ФТ-41 был разработан ИК фотографический процесс, позволяющий регистрировать излучение CO_2 лазера с интенсивностью до 10 мВт/см^2 . При этом техника ИК съемки ничем не отличалась от обычного фотографирования. В зависимости от типа проявителя можно было получать как негативные, так и позитивные изображения. На рис. 6 приведены примеры полученных снимков при интенсивности излучения лазера 120 мВт/см^2 и длительности ИК экспозиции 30 с.

Список литературы

- [1] Naor D., Flusberg A., Itzkan I. // Appl. Opt. 1981. Vol. 20. N 14/15. P. 2574–2584.
- [2] Горлин Г.Б., Парицкий Л.Г., Тиснек Т.В., Удод Л.В. Деп. в ВИНТИ. № 1289-1386. М., 1986.
- [3] Konstantinov I., Malinowski J. // J. Phot. Sci. 1975. Vol. 23. N 4. P. 145–152.
- [4] Malinowski J. // Phot. Sci. Eng. 1979. Vol. 23. N 2. P. 99–106.
- [5] Reiss H. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 3783–3791.
- [6] Муз К. Теория фотографического процесса. М.; Л., 1949. 863 с.

- [7] *Неблит К.Б.* Фотография. М., 1958. 670 с.
- [8] *Калашикова В.И., Колюбин А.А., Лемешко Б.Д., Певчев Ю.Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37. № 7. С. 1514–1517.
- [9] *Картужанский А.Л.* // ЖНиПФик. 1965. Т. 10. № 6. С. 411–418.
- [10] *Baetzold R.C., Hamilton J.F.* // Progress in Sol. St. Chem. 1983. Vol. 15. N 1. P. 2–53.
- [11] *Righetti B., Geri A., Fattori V.* // J. Phot. Sci. 1984. Vol. 32. N 3. P. 89–92.

Физико-технический
институт им.А.Ф.Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
20 июля 1992 г.
В окончательной редакции
17 февраля 1993 г.