

ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ *)

Дж. У. Митчелл

СОДЕРЖАНИЕ

§ 8. Отклонения от закона взаимозаместимости	505
§ 9. Фотографические эффекты	510
§ 10. Соляризация и фотолиз	512
§ 11. Проявление	520
§ 12. Общие выводы	528
Цитированная литература	532

§ 8. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА ВЗАИМОЗАМЕСТИМОСТИ

8.1. В в е д е н и е

Для многих фотографических материалов оптическая плотность, создаваемая при данной экспозиции (освещенность \times время освещения) проявителями низкой активности или неполным проявлением активными проявителями, зависит от освещенности при экспонировании. Кривая зависимости логарифма экспозиции, необходимой для образования некоторой постоянной плотности, от логарифма освещенности имеет минимум, соответствующий оптимальной освещенности**). Если бы фотохимический процесс подчинялся закону взаимозаместимости Бунзена — Роско, то экспозиция не зависела бы от освещенности и указанная кривая была бы параллельна оси абсцисс. Практически для всех эмульсий образование одной и той же плотности при низкой и высокой освещенностях требует больших экспозиций, чем при некоторой оптимальной освещенности. Эти явления называют отклонениями от закона взаимозаместимости (невзаимозаместимость) при малых и больших освещенностях. Эти свойства фотографических материалов всегда должны учитываться при стандартизации эмульсий для фотометрических измерений.

Десять лет тому назад можно было думать, что экспериментальные исследования температурной зависимости невзаимозаместимости при больших и малых освещенностях, выполненные Эвансом и Гиршляффом¹⁰⁶, Уэббом и Эвансом^{450, 451}, Уэббом⁴⁴⁵ и Бергом^{20, 21}, убедительно подтверждают теорию образования скрытого изображения Герни — Мотта²⁴. Однако в дальнейшем выяснилось, что существующие представления требуют тщательного пересмотра. Уэбб и Эванс⁴⁵¹ предполагали, что невзаимозаместимость при малых освещенностях обусловлена регрессией (разрушением) мелких центров скрытого изображения на начальных стадиях

*) J. W. Mitchell, Reports on Progress in Physics 20, 433 (1957). Перевод А. С. Хейммана. Начало см. УФН, т. 67, вып. 2, стр. 293.

**) То есть освещенности, при которой для образования данной плотности требуется минимальная экспозиция. (Прим. перев.)

их образования. Разрушение центров приписывалось тепловому возбуждению и предполагалось, что испускание центром электрона сопровождается уходом из него иона серебра. Герни — Мотт¹⁴⁵ предложили оригинальную теорию невазимозаместимости при малых освещенностях, согласно которой электрон испускается центром светочувствительности (который отождествляется с незаряженной частицей сульфида серебра) в результате теплового возбуждения до момента его соединения с ионом серебра и поэтому скрытое изображение не образуется до тех пор, пока концентрация электронов в кристалле не достигнет определенного критического значения. Согласно обеим теориям невазимозаместимость при малых освещенностях должна уменьшаться при падении температуры вследствие увеличения времени жизни электронов в ловушках.

В дальнейшем Уэбб^{446, 447} выполнил более детальный анализ невазимозаместимости при малых освещенностях и на основании экспериментов по смещению кривой невазимозаместимости в зависимости от температуры нашел, что энергия активации температурно-зависимых процессов, ответственных за невазимозаместимость при образовании поверхностного и внутреннего скрытых изображений равна соответственно 0,77 и 0,65 эв. Согласно Уэббу это есть энергия, необходимая для термоэмиссии электрона из субцентра скрытого изображения. Если принять во внимание, что термическая энергия активации для эмиссии электрона из центра равна примерно половине оптической энергии ионизации центра²⁹², то найденные Уэббом энергии активации можно сопоставить с энергией кванта (1,54 эв), необходимой для получения эффекта Гершеля, максимум которого лежит при 8000 Å. Эти результаты трудно согласовать с данными Бёртона⁶³⁻⁶⁵ (см. также⁶⁶), согласно которым субцентры скрытого изображения имеют время жизни порядка часов или дней, а не секунд, как это необходимо было предположить для объяснения невазимозаместимости при малых освещенностях. Аналогичный результат был получен в опытах по использованию эффекта Гершеля как метода наблюдения процесса превращения субцентров в центры скрытого изображения во время хранения экспонированной эмульсии (§ 9.2).

Расчеты, выполненные Катцем^{216, 217} и Уэббом^{445, 446}, показывают, что субцентр состоит всего из двух соседних атомов серебра, образовавшихся в результате поглощения двух квантов света за время $\ll \tau$ (критическое время). Отсюда на основании теории Герни и Мотта можно заключить, что на промежуточной стадии образования скрытого изображения, обуславливающей невазимозаместимость при малых освещенностях, атомы серебра захватывают электроны и затем притягивают удаленные междоузельные ионы серебра. Однако все имеющиеся данные показывают, что атомы серебра в кристаллах галогенида серебра не захватывают электронов при комнатной температуре.

Существует также и другая трудность, связанная с механизмом невазимозаместимости при малых освещенностях, предложенным Катцем и Уэббом. Оба автора считают, что термически активированный процесс разрушения центра сводится к выбрасыванию электрона из ловушки. В этом случае, чтобы среднее время жизни неустойчивого центра совпадало с экспериментальными значениями τ (время, в течение которого должны поглощаться два кванта, чтобы мог образоваться субцентр²⁵⁴), необходимо признать, что в уравнении

$$\tau = \tau_0 \exp(+W/kT),$$

где W — экспериментальная энергия активации, период τ_0 равен 10^{-12} сек. Однако время 10^{-12} сек это есть период колебаний ионов в решетке, тогда как для процессов термического возбуждения связанных электронов

обычно находят значения порядка 10^{-8} сек. Эти затруднения присущи всем моделям, трактующим невазимозаместимость при малых освещенностях на основе теории образования скрытого изображения Герни — Мотта, в которой захват электронов проводимости сопровождается перемещением междоузельных ионов серебра, нейтрализующих отрицательно заряженные ловушки.

Интерпретация невазимозаместимости при больших освещенностях на основе этой теории также связана с определенными затруднениями. Из теории Герни — Мотта следует, что захват второго электрона каким-либо центром возможен только после нейтрализации первого электрона междоузельным ионом серебра. Для этого требуется некоторое время, поскольку подвижность последнего мала. Следовательно, при больших освещенностях должно образоваться высокодисперсное скрытое изображение, которое слабо инициирует проявление. Если указанный механизм правилен, то энергия активации, найденная из температурной зависимости положения кривой невазимозаместимости при больших освещенностях, должна совпадать с энергией активации диффузии междоузельных ионов серебра (0,15 эв) или вакантных узлов ионов серебра (0,36 эв). Однако найденная Уэббом⁴⁴⁵ энергия активации (0,69 эв) не совпадает ни с одним из этих значений, а также с энергией образования дефекта по Френкелю (1,27 эв). Действительно, она близка к энергии активации процесса, ответственного за невазимозаместимость при малых освещенностях. Все это показывает, что теория образования скрытого изображения Герни — Мотта не позволяет объяснить невазимозаместимость при больших освещенностях^{21, 24, 289, 445}.

8.2. Интерпретация отклонений от закона вазимозаместимости

Описанные в предыдущем параграфе трудности отпадают, если принять, что невазимозаместимость при малых и больших освещенностях связана с одним и тем же зависящим от температуры процессом. Этот процесс заключается в диссоциации предцентра (который является обязательной промежуточной стадией в образовании субцентра) на электрон и ион серебра, уходящий в междоузлие^{281, 282}. Для последнего ионного процесса период колебаний равен около 10^{-12} сек, а энергия активации выше, чем для диффузии междоузельного иона серебра, но ниже энергии активации образования дефекта по Френкелю. При весьма малых освещенностях фотохимический процесс не эффективен, так как рекомбинация электронов и междоузельных ионов серебра с группами X_2^- или молекулами AgS происходит до осуществления второго фотохимического акта, в результате которого молекулы галоида покидают поверхность, а предцентры превращаются в субцентры.

Для образования субцентров при малых освещенностях необходимо, чтобы время жизни некоторых предцентров превышало среднее время между поглощением двух последовательных квантов. Доля таких долгоживущих предцентров возрастает, а невазимозаместимость при малой освещенности соответственно уменьшается при понижении температуры. Долгоживущие предцентры с большой энергией диссоциации играют основную роль в образовании скрытого изображения при малых освещенностях. Мы заключаем, что энергия активации, необходимая для их диссоциации на внешних и внутренних поверхностях областей светочувствительности, равна соответственно 0,77 и 0,65 эв, как это было найдено Уэббом⁴⁴⁷ из опытов по температурной зависимости невазимозаместимости при малых освещенностях.

Если в результате экспонирования при малой освещенности образовалось некоторое количество субцентров, то дальнейшее превращение их в центры скрытого изображения происходит путем присоединения междоузельных ионов серебра и электронов проводимости по механизму, описанному в § 7.4.4. Вероятность диссоциации предцентров, образующихся на этой стадии, больше вероятности их стабилизации вторым фотохимическим актом. Поэтому субцентры, которые могли бы служить центрами конденсации для ионов серебра, не образуются, и скрытое изображение состоит из небольшого числа крупных центров. Такое объяснение явления невазимозаместимости при малых освещенностях совместно с объяснением его зависимости от концентрации ионов серебра в системе (§ 7.5) согласуется со всеми известными экспериментальными данными.

С увеличением освещенности квантовый выход возрастает из-за уменьшения регрессии, однако проявляемость образующегося при этом скрытого изображения уменьшается, поскольку увеличивается число субцентров, возникающих в результате присоединения междоузельных ионов серебра и электронов к предцентрам. В конце концов при некоторой освещенности все предцентры превращаются в субцентры, а центры скрытого изображения во время освещения не образуются. С этого момента исчезает невазимозаместимость при больших освещенностях, как это впервые наблюдал Берг²¹, однако суммарный процесс оказывается неэффективным вследствие длительного индукционного периода проявления кристаллов с субцентрами.

Для образования центров скрытого изображения при больших освещенностях необходимо, чтобы некоторые предцентры диссоциировали за промежуток времени между двумя квантами, а продукты диссоциации — электроны и междоузельные ионы — присоединились к субцентрам. Отсюда следует, что за этот процесс ответственны предцентры с наиболее коротким временем жизни и наименьшей энергией диссоциации. При повышении температуры возрастает доля предцентров, время жизни которых меньше интервала между квантами, и соответственно уменьшается невазимозаместимость при больших освещенностях.

В предыдущем параграфе было указано, что в результате исследования температурной зависимости невазимозаместимости при высоких освещенностях Уэбб⁴⁴⁵ нашел, что энергия активации температурно-зависимого процесса, обуславливающего невазимозаместимость, равна 0,69 эв. Мы интерпретировали эту величину, как минимальную энергию диссоциации предцентра. Из предложенной выше интерпретации невазимозаместимости непосредственно следует, что эта энергия должна быть меньше значения 0,77 эв, найденного Уэббом⁴⁴⁶ в результате исследования невазимозаместимости при малых освещенностях. Следовало ожидать еще большей разницы. Чтобы объяснить происхождение точки перегиба на кривой невазимозаместимости при высоких освещенностях, которая согласно Бергу²¹ соответствует времени освещения 10^{-5} сек, необходимо принять энергию активации равной 0,4 эв. Предложенный механизм легко позволяет объяснить факт параллельного смещения кривых невазимозаместимости вдоль оси освещенностей при изменении температуры²⁴. Этот эффект, который трудно было понять в рамках теории Герни—Мотта, полностью согласуется с новой теорией, согласно которой невазимозаместимость при малых и больших освещенностях обусловлена одним и тем же температурно-зависимым фактором.

Таким образом, мы приходим к выводу, что минимум на кривой невазимозаместимости для постоянной плотности при неполном проявлении обусловлен уравниванием двух факторов. Во-первых, неэффективностью фотохимического процесса при малых освещенностях вследствие регрессии,

которая уменьшается с ростом освещенности. Во-вторых, неэффективностью субцентров как центров проявления, что ведет к уменьшению плотности, создаваемой неполным проявлением; с увеличением освещенности этот дефицит плотности непрерывно возрастает, так как все большая доля скрытого изображения состоит из субцентров. Согласно этой модели невазимозаместимость при больших освещенностях исчезает, начиная с освещенности, при которой скрытое изображение почти полностью состоит из субцентров.

Выполненный Катцем^{216, 217} и Уэббом^{446, 447} детальный математический анализ невазимозаместимости при малых освещенностях может быть применен и к предложенной нами модели.

8.3. Уменьшение отклонений от закона вазимозаместимости

Эксперименты Кларка и Митчелла⁷⁹ с химически сенсibilизированными крупными кристаллами галогенидов серебра, дающими сильную невазимозаместимость при малых освещенностях, показали, что единственный эффективный способ уменьшения этой невазимозаместимости состоит в купании сенсibilизированных кристаллов в растворах нитрата серебра при rAg от 5,4 до 3,0 и сушке перед экспонированием. В этих опытах постоянно наблюдалось увеличение невазимозаместимости при уменьшении концентрации подвижных ионов серебра на поверхности кристалла. Последнее достигалось либо введением в кристаллы примесей галогенидов кадмия или свинца (см. также¹³⁵), либо купанием сенсibilизированных кристаллов до экспонирования в растворах: 1) бромидов щелочных металлов, 2) сильно адсорбируемых антиуалирующих веществ или 3) слабо адсорбируемых стабилизаторов. Эти данные подчеркивают роль избыточных ионов серебра для невазимозаместимости при малых освещенностях.

Невазимозаместимость при малых освещенностях уменьшается также в результате длительного 2-го созревания при химической сенсibilизации^{285, 449}, природа которой была детально рассмотрена в § 5.4. Если атомы серебра соадсорбированы с монослоями сульфида серебра, то субцентры скрытого изображения могут возникать в результате единичного фотохимического акта (см. § 7.4.1). В этом случае невазимозаместимость должна сильно уменьшаться при полном проявлении. Однако результаты, полученные Меркером²⁵⁴, показывают, что этот механизм не играет большой роли. По-видимому, группы из атомов серебра, связанные с адсорбированными молекулами желатины, реагируют с покидающим поверхность галогенидом и устраняют невазимозаместимость при малых освещенностях типа, описанного Бергом²⁴.

Невазимозаместимость при больших освещенностях является по существу эффектом проявления, связанным с длительным индукционным периодом проявления субцентров скрытого изображения. Она исчезает при полном проявлении или при использовании высокоактивных проявителей, содержащих ускорители проявления. Эти вопросы, а также причины уменьшения невазимозаместимости при больших освещенностях в результате сенсibilизации золотом и латенсификации рассмотрены в § 11.

Уменьшение невазимозаместимости при малых освещенностях в результате равномерной интенсивной гиперсенсibilизирующей предварительной засветки, а также ее уменьшение при больших освещенностях в результате равномерной слабой усиливающей дополнительной засветки детально рассмотрено Бергом²⁴ в прошлом обзоре. Ото и Совень¹⁵⁹ опубликовали дополнительные данные по латенсификации (усилению скрытого изображения) слабой дополнительной засветкой.

§ 9. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

9.1. Образование скрытого изображения при низких температурах

Рассмотренная в § 7 теория образования скрытого изображения может быть приложена к интерпретации всех фотографических эффектов, связанных со скрытым изображением, и к рассмотрению образования скрытого изображения в результате освещения при низких температурах. Эти вопросы были подробно рассмотрены Бергом²⁴ и не будут обсуждаться в настоящем обзоре. Интерпретация этих эффектов с точки зрения новой теории дана в ряде других работ.

Освещение фотографических эмульсий при низких температурах, когда междоузельные ионы серебра неподвижны, сопровождается люминесценцией^{262, 263}. Однако связь между этим явлением и фотохимическим процессом выяснена еще не полностью^{39, 118}. Бильц^{37, 39} сделал важное наблюдение, что при низких температурах поверхностная светочувствительность падает сильнее внутренней. Это указывает на неэффективность химической сенсibilизации (которая приписывается в основном сульфиду серебра) при низких температурах. Бильц обнаружил новый вид невязимозаместимости при больших освещенностях и низких температурах и указал на связь между этим явлением, падением поверхностной светочувствительности и люминесценцией. Его результаты согласуются с теорией образования скрытого изображения, рассмотренной в § 7.

Образование скрытого изображения в результате освещения при низких температурах исследовали также Васси и Васси⁴³⁶ и Фалла¹¹²⁻¹¹⁷. Фалла¹¹⁶ рассмотрел достоверность выводов, сделанных Бергом²², в свете своих экспериментов при низких температурах.

9. 2. Э ф ф е к т ы Г е р ш е л я и Д е б о

В этом параграфе мы рассмотрим эффект Гершеля, который последние десять лет был объектом многих исследований, а также эффект Дебо^{23, 112, 158}. Эффект Гершеля заключается в уменьшении плотности, создаваемой поверхностным проявлением, в результате освещения красным или инфракрасным светом эмульсии, предварительно экспонированной в активничном свете. При этом существенно, что исходная эмульсия нечувствительна к указанным длинноволновым излучениям. Этот эффект обусловлен перераспределением скрытого изображения, а именно ослаблением поверхностного и усилением внутреннего скрытого изображения.

Для наблюдения эффекта Дебо^{85-87, 158} эмульсию экспонируют для образования внутреннего скрытого изображения и затем обрабатывают раствором окислителя, разрушающим поверхностное скрытое изображение, но не действующим на внутреннее скрытое изображение. В результате экспонирования такой эмульсии в красном или инфракрасном свете происходит перенос серебра с внутренних на внешние поверхности, где образуется скрытое изображение, которое можно проявить поверхностным проявителем.

Взятые вместе эти два эффекта показывают, что при длительном хранении эмульсии идут медленные процессы перераспределения атомов серебра скрытого изображения между поверхностью и объемом кристалла и что эти процессы ускоряются под действием красного или инфракрасного света. Этот результат согласуется с данными о неустойчивости атомов серебра на поверхности кристалла бромида серебра¹⁰⁷.

Последние исследования эффекта Гершеля оказались особенно ценными для получения сведений о природе и устойчивости скрытого изображения. Урбах и Вольтманн⁴²⁹ первые указали на возможность при помощи эффекта Гершеля обнаружить такие изменения, имеющие место при экспонировании или непосредственно после него, какие не могут быть обнаружены более прямыми методами. Эффект Гершеля заключается в выбрасывании электрона из субцентра или незаряженного центра скрытого изображения и диссоциации образующегося положительно заряженного центра. Таким образом он позволяет получить сведения об устойчивости незаряженных центров скрытого изображения к действию инфракрасных лучей и термического возбуждения и об устойчивости положительных центров.

Корнфельд²²³ подтвердил результаты Лещинского²³⁷ и Мейкляра²⁶⁶, что для субцентров, созданных экспонированием при большой освещенности, эффект Гершеля более интенсивен, чем для скрытого изображения, созданного засветкой слабой освещенности. Это полностью согласуется с предположением, сделанным в § 7, что субцентры представляют собой нейтральные группы из двух атомов серебра, тогда как центры скрытого изображения — это положительно заряженные группы, состоящие не менее чем из четырех атомов серебра. Корнфельд²²³ подтвердил также обнаруженное Ото и Фалла¹³⁷ непрерывное ослабление эффекта Гершеля в процессе длительного хранения экспонированной эмульсии при комнатной или более высокой температуре.

Корнфельд и Джеймс²²⁴ пришли к выводу, что потеря индивидуальным эмульсионным микрокристаллом способности к проявлению обусловлена уходом одного атома серебра из поверхностного субцентра скрытого изображения. Корнфельд²²³ подтвердил наблюдения Корнфельда и Джеймса²²⁴, согласно которым эффект Гершеля не изменяется в течение индукционного периода при проявлении поверхностного скрытого изображения в мелкозернистой позитивной эмульсии стандартным метолгидрохиноновым проявителем. Это указывает на постоянство характеристик скрытого изображения в течение индукционного периода и согласуется с интерпретацией последнего, данной в § 11.

Ванзелов, Квирк и Джеймс⁴³³ исследовали влияние кислорода и влаги на эффект Гершеля и установили весьма сложные зависимости. В результате исследования влияния степени проявления на эффект Гершеля, Ванзелов и Джеймс⁴³¹ заключили, что абсолютное число микрокристаллов, теряющих способность проявляться в результате инфракрасной засветки, не зависит от времени проявления и типа проявителя. Длительное проявление никогда не устраняет эффект Гершеля. Потеря проявляемости обусловлена поглощением одного кванта на один центр и, следовательно, уходом одного атома серебра из каждого центра, хотя остающиеся после этого центры могут в дальнейшем разрушаться^{224, 194}.

Некоторые авторы^{125, 200} использовали эффект Гершеля для исследования влияния латенсификации на субцентры. Они нашли, что усиление золотом устраняет эффект Гершеля и сообщает экспонированной пленке чувствительность к красному свету. Этот эффект наблюдали также Ото и Совенье^{161, 165}. Он согласуется с механизмом сенсibilизации золотом^{62, 231, 232}, описанным в § 11. Субцентры, содержащие атомы золота, могут адсорбировать ионы серебра и заряжаться положительно. Это понижает свободные и занятые уровни субцентров относительно уровней кристалла, галогенида серебра. Теперь для перевода электронов с занятых уровней в зону проводимости требуются кванты большей энергии, а для перевода электронов из заполненной зоны на свободные уровни субцентров достаточны кванты инфракрасных лучей.

Чтобы выяснить, существует ли устойчивый непроявляемый центр из одного атома серебра, Фортмиллер и др.¹²⁵ пытались путем латенсификации (см. § 11) восстановить проявляемость микрокристаллов, облученных инфракрасными лучами. Эти авторы¹⁹⁴ ранее показали, что субцентры не удается латенсифицировать (усилить) дополнительной засветкой малой интенсивности, если проводить полное проявление энергичными проявителями и что, следовательно, субцентры из двух атомов серебра могут служить центром проявления. Было найдено, что ни дополнительная засветка малой интенсивности, ни латенсификация золотом не способны восстановить проявляемость, хотя латенсификация золотом полностью стабилизирует субцентры скрытого изображения. Авторы заключили, что латенсификация не сообщает проявляемости центрам, которые на один атом меньше критического размера, необходимого для инициирования проявления. Эти важные результаты показывают, что проявление может иницироваться субцентром, состоящим из двух атомов серебра, но не центром из одного атома серебра, даже если этот атом адсорбирован в монослое сульфида серебра и стабилизирован адсорбированным слоем желатины. Этот вывод согласуется с механизмом химической сенсibilизации, описанным в § 5.4.

Хорошо известно также, что эффект Гершеля ослабляется или усиливается в результате соответственно повышения или понижения концентрации ионов серебра в среде. Это согласуется с зависимостью эффекта Гершеля от неустойчивости положительно заряженных предцентров.

Взятые в целом последние исследования эффекта Гершеля убедительно подтверждают теорию скрытого изображения, рассмотренную в § 5, 7 и 8. Эти исследования подчеркивают важность рассмотрения свойств мельчайших групп из атомов серебра — пред- и субцентров — в связи с образованием скрытого изображения, и показывают, что физические свойства массивного серебра не могут быть положены в основу детальной теории.

§ 10. СОЛЯРИЗАЦИЯ И ФОТОЛИЗ

10.1. Соляризация

Соляризацией называют явление обращения, обусловленное уменьшением плотности (созданной поверхностным проявлением) при увеличении экспозиции по шкале времени выше некоторого предела. Экспозиция, соответствующая началу соляризации, возрастает с увеличением длительности второго созревания. Соляризация сильно уменьшается в результате обработки фотографического материала растворами акцепторов галоида и сушки перед экспонированием. Для внутреннего скрытого изображения соляризации не наблюдается, и внутреннее проявление обычно не дает обращенного изображения.

Теория соляризации не изменилась со времени опубликования обзора Берга²⁴, и в литературе время от времени обсуждаются одни и те же альтернативные теории^{18, 19, 152, 156, 420}. В экспериментальных исследованиях Хеджеса и Митчелла¹⁷¹, Эванса и Митчелла¹⁰⁸ и Кларка и Митчелла⁷⁹ были получены убедительные данные в пользу теории регалонидирования. Эти авторы пришли к выводу, что адсорбированный сульфид серебра, который частично предохраняет поверхностное скрытое изображение от регрессии, постепенно истощается при экспонировании в результате реакции с галогеном, образующимся в количестве, эквивалентном серебру внутреннего скрытого изображения. После полного истощения сульфида серебра галогид начинает разрушать само поверхностное скрытое изображение и оптическая плотность, создаваемая поверхностным проявлением, умень-

шается. Сульфид серебра можно защитить от действия выделяющегося галоида путем добавления подходящего акцептора галоида^{107, 401, 402}. В этом случае соляризация отсутствует. Внутреннее скрытое изображение, образующееся на соседних внутренних поверхностях областей светочувствительности, непрерывно растет с увеличением экспозиции и превращается в видимое изображение, построенное из коллоидных частиц серебра.

Ценность введенного Митчеллом^{272, 274, 276, 277} понятия об области светочувствительности в особенно четкой форме демонстрируется микроскопическими наблюдениями соляризации^{79, 170, 171, 280, 282}. Эти опыты показали, что поверхностное скрытое изображение раньше всего соляризуется на участках поверхности, связанных с областями несовершенств кристалла, в которых образуется внутреннее скрытое изображение.

Ойма³⁰²⁻³⁰⁴ показал, что для фотографического материала, подвергнутого действию давления до освещения, соляризация наблюдается при меньших экспозициях. Это явление, по-видимому, обусловлено увеличением внутреннего разупорядочения кристаллов, что приводит к увеличению количества внутреннего скрытого изображения³⁴⁵ и соответствующего увеличению количества выделяющегося на поверхности галоида.

Совенье^{324, 325} наблюдал соляризацию поверхностного изображения, созданного инфракрасными лучами, что представляет интерес в связи с механизмом оптической сенсibilизации (см. § 6.2 и 7.2.5.)

10.2. Фотолиз галогенидов серебра.

10.2.1. Введение. Если крупные монокристаллы хлорида и бромида серебра, выращенные из расплава и тщательно отожженные для получения минимального количества несовершенств, освещать вблизи края полосы собственного поглощения, то на начальных стадиях серебро образуется с очень малой скоростью^{79, 371, 377}. На этом основании был сделан вывод, что в этих условиях происходит рекомбинация фотоэлектронов и фотодырок.

Кристаллы можно сенсibilизировать следующими способами:

- 1) пластической деформацией^{167, 170, 177, 283, 313};
- 2) введением двухвалентных анионов^{335, 375, 376, 377, 438};
- 3) введением ионов Cu^{+79} .

В несовершенных и механически деформированных кристаллах серебро выделяется вдоль внутренних линий дислокаций^{170, 171, 283}. В случаях 1 и 2 в результате освещения появляется одна и та же полоса поглощения, обусловленная коллоидным серебром и впервые изученная Гильшем и Полем¹⁷⁷, однако кристаллы, содержащие двухвалентные анионы, обладают большей светочувствительностью, чем механически деформированные кристаллы чистого галогенида серебра. Согласно Стасиву³⁷⁵ частицы коллоидного серебра, образующиеся при освещении сенсibilизированных кристаллов в примесной полосе поглощения, равномерно распределены по всему объему кристалла, тогда как в случае пластически деформированных ими структурно несовершенных кристаллов чистого галогенида серебра⁷⁹ они сосредоточены в поверхностном слое толщиной 40 μ .

В третьем методе ионы Cu^{+} сенсibilизируют кристаллы, по-видимому, еще более эффективно, чем двухвалентные анионы.

10.2.2. Экспериментальные исследования фотолиза эмульсий. Мейдингер²⁶⁴ измерил, что квантовый выход серебра в фотографических эмульсиях равен 0,45 при 3660 \AA . Квантовый выход возрастает при повышении температуры экспонирования и в результате добавления акцепторов галоида. При 100° в отсутствие акцептора квантовый выход равен 0,53. При экспонировании эмульсии в 1%-ном

растворе нитрита натрия он возрастает. Эксперименты Эггерта и др.¹⁰², исследовавших образование серебра при освещении оптически сенсibilизированных эмульсий в полосе поглощения красителя, были упомянуты в § 6.1. Пурадье и Шато³¹⁵ установили, что при длительном освещении бромйодосеребряных эмульсий выделяется иод, а не бром.

10.2.3. Экспериментальные исследования фотолиза крупных кристаллов. Большая величина квантового выхода серебра в фотографических эмульсиях представляет значительный интерес, однако детальная интерпретация экспериментальных результатов для таких систем весьма затруднительна из-за влияния многочисленных факторов, природа которых точно не известна. Поэтому большое число исследований процесса освобождения галоида и выделения серебра было выполнено на крупных монокристаллах и тонких кристаллических пластинках галогенидов серебра.

а) Квантовый выход реакции образования галоида. Вакуумный фотоллиз хлорида и бромида серебра был исследован Лакки^{250, 252}, который определял количество галоида, выделяющегося при освещении сублимированных слоев и тонких кристаллических пластинок, путем измерения давления манометрами Лэнгмюра и Пирани. При 27°С квантовый выход брома лежит между 0,05 и 0,12 для 3650 Å. Лакки нашел, что квантовый выход не изменяется при введении в кристалл 1% ионов Pb^{2+} или Cd^{2+} и заключил, что дырки не захватываются вакантными катионными узлами при комнатной температуре. Квантовый выход падает с ростом температуры. Введение ионов Cu^{2+} сенсibilизирует кристаллы при температурах выше 100°С, но не оказывает заметного влияния на квантовый выход при комнатной температуре. Квантовый выход растет с уменьшением длины волны, изменяясь от ~0,05 при 4360 Å до ~1 при 2800 Å. Лакки показал, что квантовый выход галоида в толстых кристаллах описывается уравнением $\eta = Q[1 - \exp(-ka)]$, где Q — эффективность поверхности кристалла, равная 0,5—1, k — коэффициент поглощения и a — параметр, равный 0,4 для бромида серебра и 0,24 для хлорида серебра при комнатной температуре. На основании этих результатов был сделан вывод, что для освобождения галоида кванты света должны поглощаться в поверхностном слое кристалла толщиной в доли микрона. Детальный теоретический анализ этой сложной работы был выполнен Дьюбоком (результаты не опубликованы).

б) Квантовый выход реакции образования серебра. Первые количественные определения квантового выхода серебра при фотоллизе кристаллов галогенидов серебра были выполнены Гильшем и Полем¹⁷⁷, которые определяли количество образующегося серебра путем измерения площади под контуром полосы оптического поглощения «скрытого изображения» (§ 2.9). Они нашли, что при длине волны 4050 Å квантовый выход равен 0,4. Такая относительно высокая светочувствительность кристаллов создавалась предварительной пластической деформацией³¹³.

Пользуясь тем же методом измерения, Стасив и Тельтов³⁷⁷ нашли, что для более совершенных кристаллов бромида серебра квантовый выход равен 0,02 при 4360 Å. Эти авторы показали, что хорошо отоженные крупные монокристаллы хлорида серебра обладают весьма низкой светочувствительностью и что при их освещении видимые глазом частицы серебра выделяются только на внешних поверхностях. Эти результаты были качественно подтверждены микроскопическими наблюдениями Хеджеса и Митчелла^{170, 171} и Кларка и Митчелла⁷⁹, которые также нашли, что при освещении кристаллов хлорида и бромида серебра, свободных от внутренних структурных несовершенств, частицы серебра образуются только на поверхности. Эти авторы впервые показали, что в пластически деформированных кристаллах серебро выделяется вдоль отдельных линий дисло-

каций, что и обуславливает повышенную внутреннюю светочувствительность таких кристаллов.

Стасив с сотрудниками провели многочисленные исследования сенсibilизации кристаллов хлорида и бромида серебра примесями двухвалентных анионов (см. § 5.4). Растворимость сульфида, селенида и теллурида серебра в хлориде и бромиде серебра крайне мала при комнатной температуре, но сильно возрастает при температурах, близких к точке плавления. Поэтому смешанные кристаллы, содержащие 0,01—0,02 мол.% примесей, получали сплавлением компонентов, кристаллизацией, длительным отжигом вблизи точки плавления для гомогенизации кристалла и затем быстрым охлаждением до комнатной температуры для «замораживания» равномерно распределенных и растворенных примесей. Образцы для измерения оптического поглощения и сенсibilизированного фотолиза получали прессованием кристаллов при температуре, близкой к точке плавления, и быстрым охлаждением до комнатной температуры. Далее образцы немедленно охлаждались до температуры жидкого воздуха и шли на оптические измерения. При этой температуре в спектре поглощения кристаллов наблюдались четкие примесные полосы, приписанные возбуждению изолированных двухвалентных анионов. Максимумы примесных полос лежат при следующих длинах волн (в ангстремах)

	S ²⁻	Se ²⁻	Te ²⁻
AgCl	4550	4730	—
AgBr	4900	5120	5420

Эти полосы сопровождаются дополнительным поглощением при более коротких длинах волн, которое было приписано ионизации примесных центров^{337, 338, 339}. Указанные полосы примесного поглощения исчезают в результате выдерживания кристалла при комнатной температуре перед его охлаждением жидким воздухом. Стасив^{370, 374, 376} объясняет это явление образованием комплексов между двухвалентными анионами, имеющими избыточный отрицательный заряд, и положительно заряженными дефектами решетки — междоузельными ионами серебра и вакантными галогидными узлами. Поглощение, обусловленное этими комплексами, по-видимому, лежит в области собственного поглощения галогенида серебра. Стасив подчеркивает, что сенсibilизация фотолиза наблюдается только при молекулярно-дисперсном состоянии примеси в кристалле. Хранение при комнатной температуре приводит к медленному выпадению примеси из раствора и исчезновению ее сенсibilизирующей способности. Поэтому развитую Стасивом^{375, 376} теорию нельзя непосредственно приложить к рассмотрению детального механизма сернистой сенсibilизации фотографических эмульсий, которые вполне устойчивы и не обнаруживают описанной десенсibilизации при хранении. Митчелл²⁸⁴ указал, что сульфид серебра, сенсibilизирующий кристаллы галогенида серебра к образованию поверхностного скрытого изображения, присутствует в виде мономолекулярного адсорбционного слоя на поверхностях кристалла, а не в виде молекулярно-дисперсного раствора в объеме кристалла (см. § 5.4).

Стасив с сотрудниками исследовали изменения оптического поглощения сенсibilизированных кристаллов в результате их облучения при низких температурах. Они полагают, что появляющиеся при этом новые полосы поглощения обусловлены определенными центрами, представляющими начальные стадии образования фотолитического серебра^{333-335, 371-373} (см., однако, работу Фольке⁴³⁸). Особенно интересен максимум поглощения при 7500 Å, появляющийся в результате облучения кристаллов хлорида серебра с примесью сульфида серебра светом $\lambda=4050$ Å при температуре

жидкого воздуха³³³. Этот максимум разрушается с излучением зеленой флуоресценции при облучении кристаллов любой длины волны в области 6500—7200 Å.

Кларк и Митчелл⁷⁹ обнаружили, что примесь галогенида одновалентной меди сильнее сенсibiliзирует кристаллы хлорида и бромида серебра к образованию внутреннего фотолитического серебра при комнатной температуре, чем примесь сульфида серебра.

10.3. Ориентация серебра, полученного электронной бомбардировкой и фотолизом, относительно кристалла галогенида серебра

10.3.1. Общие замечания. Данков⁸¹ предложил теорию образования скрытого изображения и теорию химического проявления, исходя из почти полного совпадения между длиной диагонали грани элементарной ячейки серебра и ребром кубической элементарной ячейки бромида серебра. Он указал, что благодаря этому серебро может расти на бромиде серебра с почти совершенным сохранением периодов идентичности решетки на поверхности раздела, причем контакт должен осуществляться по плоскостям (100), которые в кристалле серебра поворачиваются на 45° относительно плоскостей в кристалле бромида серебра. Данков полагал, что это кристаллографическое сходство обуславливает особое положение бромида серебра среди других светочувствительных солей. Его гипотеза стимулировала многочисленные исследования возможной ориентации серебра относительно хлорида и бромида серебра. Различные авторы пользовались следующими методиками:

- 1) тонкие ориентированные пленки серебра и галогенидов серебра наносились друг на друга методом испарения в вакууме,
- 2) тонкие пленки галогенида серебра получали действием галоидов на серебро,
- 3) под действием ультрафиолетовых лучей или электронной бомбардировки галогениды серебра разлагались с выделением серебра.

10.3.2. Экспериментальные данные. Кой и Бюргерс²²² первые показали при помощи рентгенографического метода, что решетка серебра, полученного под действием ультрафиолетовых лучей, правильно ориентирована относительно решетки хлорида серебра. Берри³¹ наблюдал параллельную ориентацию*) решетки бромида серебра и серебра, осажденного на грань (111) методом испарения в вакууме. Плоскости {110} серебра, полученного в кристалле бромида серебра ультрафиолетовым облучением, были повернуты на угол 90° относительно плоскостей {110} бромида серебра.

Этот результат был подтвержден Берри и Гриффитсом³⁴, которые пользовались методом дифракции электронов на отражение. При этом плоскости {110} серебра в контакте с бромидом серебра образовывали угол в 35° с поверхностью (111). На поверхности бромида серебра, в отличие от случая испарения в вакууме, параллельная ориентация не была обнаружена. Однако эти авторы установили при помощи рентгеновского метода, что в глубине кристалла бромида серебра наблюдается только параллельная ориентация серебра, созданного действием ультрафиолетовых лучей, то есть элементы симметрии решетки серебра всегда параллельны соответствующим элементам симметрии решетки бромида серебра.

*) Под параллельной ориентацией Берри понимает параллельность соответствующих элементов симметрии решеток серебра и бромида серебра. (Прим. перев.) См. также Г. Б а к л и, Рост кристаллов, ИЛ, 1954.

Най^{300, 301} показал, что плоскости скольжения в хлориде серебра всегда содержат направления $\langle 110 \rangle$ и что поэтому краевые дислокации могут лежать вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ с вектором Бюргерса, параллельным $\langle 110 \rangle$. Берри и Гриффитс предположили, что в результате захвата электронов и последующего присоединения ионов серебра образуются нити серебра, растущие вдоль линий краевых дислокаций в направлениях $\langle 110 \rangle$. Таким образом, они первые получили косвенные данные в пользу выделения серебра вдоль линий дислокаций в кристаллах бромида серебра. В дальнейшем эти авторы³⁵ наблюдали, что серебро, полученное восстановлением поверхностей кристаллов бромида серебра сильно разбавленными проявителями, ориентированно параллельно бромиду серебра, тогда как более быстрое проявление создает случайно ориентированные и часто сдвойникованные частицы серебра.

При помощи метода электронографической съемки на прохождение Трилля⁴¹⁴⁻⁴¹⁷ обнаружил только случайную ориентацию серебра, полученного электронной бомбардировкой и проявлением галонидного серебра. Впоследствии он нашел следы параллельной ориентации³¹¹.

Пашли³⁰⁶⁻³¹¹ использовал метод отражения для определения ориентации серебра, созданного облучением галогенида серебра электронами с энергией от 30 до 60 кэ. Он обнаружил четко выраженную параллельную ориентацию серебра в хлориде и бромиде серебра и случайную ориентацию в иодиде серебра. Серебро, образующееся на поверхности хлорида серебра под действием ультрафиолетовых лучей, также ориентировано параллельно и при этом сильно двойникуется по граням (111). Пашли никогда не наблюдал непараллельной ориентации, описанной Берри и Гриффитсом³⁴. Соноке^{366, 367} исследовал ориентацию фотолитического серебра в бромиде серебра и наряду с параллельной ориентацией обнаружил ориентацию, найденную Берри и Гриффитсом, но с другими ориентационными соотношениями. Очевидно, что эта проблема еще не решена окончательно. Ориентация, предсказанная Данковым⁸¹, никогда не наблюдалась.

Перечисленные экспериментальные исследования позволяют сделать единственный общий вывод, что серебро, образующееся при фотолизе кристаллов хлорида и бромида серебра под действием ультрафиолетовых лучей и электронной бомбардировки, большей частью ориентировано параллельно относительно кристаллов галогенидов.

Это согласуется с образованием внутренних зародышей серебра путем выделения атомов серебра вдоль краевых дислокаций.

10.4. Теория фотолиза

В § 4.5, 7.4.4 и 7.5 уже были рассмотрены процессы образования видимых частиц серебра в чистых и сенсibilизированных кристаллах хлорида и бромида серебра. Предложенный Зейтцем³³³⁻³³⁵ механизм выделения внутреннего серебра основан на предположении, что ионы серебра, занимающие ступеньки вдоль линий краевых дислокаций, имеют эффективный положительный заряд, равный $|\frac{1}{2}e|$, и поэтому могут захватывать электроны проводимости. Учет частично гомеопольного характера связи в галогенидах серебра требует пересмотра этого механизма, поскольку маловероятно, чтобы ионы серебра на ступеньках или на поверхностных уступах служили устойчивыми (глубокими) ловушками для электронов при комнатной температуре. Кроме того, в случае предложенного Зейтцем механизма, возникающий в результате захвата электрона отрицательный заряд скорее захватит дырку, чем междоузельный ион серебра (см. § 4.5), что приведет к рекомбинации. Зейтц предполагал также, что дырки

захватываются на ступеньках, занятых ионами галоида и расположенных вдоль линий краевых дислокаций. Поэтому он рассматривал накопление галоида в дислокациях при фотолизе. Видимые частицы серебра, которые не рекомбинируют с галоидом при хранении, могут выделяться в кристаллах только в случае, если дырки захватываются на внешних поверхностях, образуя молекулы галоида, покидающие кристалл, как это наблюдалось в опытах Лакки^{250, 252}.

Согласно Митчеллу^{281, 282} при фотолизе протекают такие же процессы, как при образовании внутреннего скрытого изображения. Этот вопрос был подробно рассмотрен в § 7.4.4 и 7.5. Механизм фотолиза, предложенный Митчеллом, в основном совпадает с ~~первоначальным~~ ^{оригинальным} механизмом Герни и Мотта¹⁴⁷, за исключением того, что согласно первому адсорбция ионов серебра предшествует захвату электронов (см. § 7.5).

Митчелл постулирует, что видимые частицы серебра, находящиеся в тепловом равновесии с кристаллом, при комнатной температуре заряжаются положительно в результате адсорбции ионов серебра. Это предположение позволяет удовлетворительно объяснить эффект Беккереля и частично устраняет трудности, связанные с проблемой определения минимальной энергии кванта, необходимой для фотохимического разложения^{48, 49, 299}. После образования зародышей серебра фотолиз хлорида и бромида серебра может продолжаться в результате поглощения квантов меньшей энергии, чем те, какие требовались для начала фотолиза. Это явление называется эффектом Беккереля и его можно объяснить следующим образом. Свободные и занятые уровни энергии положительно заряженных центров лежат ниже соответствующих уровней более мелких незаряженных центров. Поэтому для перевода электронов с занятых уровней в валентной зоне или с занятых поверхностных уровней в запрещенной зоне на уровни положительных центров требуются кванты меньшей энергии, чем для перевода электронов в зону проводимости. В результате этих переходов образуются нейтральные центры, которые снова заряжаются положительно путем адсорбции следующих ионов серебра и образования вакантных узлов ионов серебра. Дырки захватываются и о н а м и галоида на поверхностных уступах, а возникающий в результате этих процессов объемный заряд нейтрализуется путем диффузии междоузельных ионов серебра к центрам (см. § 7.4.4).

Минимальная энергия кванта, необходимая для фотохимического разложения, значительно меньше вычисленной из энергии решетки, определенной термохимическими методами. Чтобы объяснить этот факт, Боденштейн^{48, 49} постулировал, что в кристаллах галогенидов серебра всегда присутствуют зародыши серебра и что энергия кванта, необходимая для фотолиза, понижается за счет энергии, выделяющейся при адсорбции атомов серебра на этих зародышах. Однако энергия элементарного первичного фотохимического акта не может быть понижена за счет выделения энергии при последующих вторичных реакциях. Выделение теплоты адсорбции и уменьшение свободной энергии системы происходит в результате адсорбции иона серебра на серебряном центре и образования вакантного узла иона серебра до поглощения светового кванта. Это дает частичное решение вопросов, поставленных Боденштейном⁴⁹. Для определения длинноволновой границы образования зародышей серебра в кристалле, не содержащем первичных зародышей, необходимы дальнейшие эксперименты. Крупные монокристаллы хлорида и бромида серебра, обладающие максимально возможным механическим совершенством и чистотой, являются крайне неэффективными в отношении образования зародышей серебра при освещении вблизи длинноволновой границы собственного поглощения кристалла.

10.5. Основы фотохимической сенсibilизации ионных кристаллов

Фотохимическая сенсibilизация ионных кристаллов рассматривалась во многих работах, опубликованных за последние 20 лет Полем и другими сотрудниками руководимой им геттингенской группы. Экспериментами этих авторов, выполненными на крупных монокристаллах, было четко установлено основное свойство сенсibilизирующей примеси. Примесь должна захватывать дырки, образующиеся одновременно с электронами при поглощении энергии в кристалле. Это означает, что примесь должна создавать занятые электронные уровни в запрещенной зоне кристалла и, следовательно, примесные полосы поглощения за длинноволновым краем собственного поглощения.

Эти свойства лучше всего иллюстрируются смешанными кристаллами бромида и гидрида калия, которые дают четкую примесную полосу поглощения вблизи длинноволнового края собственной полосы поглощения бромида калия. Сенсibilизирующее действие отрицательных ионов водорода H^- ясно показано в работах Мартинссена^{255, 256} по образованию F -центров при рентгенизации смешанных кристаллов, а также в работах Мартинссена и Поля²⁶⁰ и Мартинссена и Пика²⁵⁷⁻²⁵⁹. В сенсibilизированных кристаллах дырки захватываются ионами H^- и поэтому квантовый выход F -центров в них значительно выше, чем в чистых кристаллах бромида калия, где имеет место значительная рекомбинация дырок с электронами.

Сенсibilизирующие примесные центры должны, кроме того, удовлетворять дополнительному требованию, которое обычно недостаточно подчеркивалось при распространении результатов, полученных для крупных щелочногалогидных монокристаллов, на проблемы фотографической чувствительности. Чтобы исключить регрессию (рекомбинацию), группа, образующаяся в результате захвата дырки примесным центром, должна диссоциировать за время, не превышающее полное время нахождения электрона в возбужденном состоянии^{277, 280-282}. Таким образом, захват дырки является необходимым, но не достаточным условием высокого квантового выхода фотолиза. Чтобы предупредить присоединение электрона к положительно заряженному центру, необходима диссоциация последнего.

В случае кристаллов бромида калия, сенсibilизированных гидридом калия, в результате захвата дырки образуется центр, который затем диссоциирует с уходом атома водорода. Это приводит к замене низколежащего свободного уровня в запрещенной зоне на свободный уровень ниже дна зоны проводимости, связанный с вакантным галогидным узлом.

В случае изученных Стасивом с сотрудниками крупных кристаллов хлорида и бромида серебра, сенсibilизированных ионами S^{2-} и Se^{2-} и Te^{2-} и полученных в термически неустойчивом состоянии путем быстрого охлаждения от высоких температур до комнатной, сенсibilизирующие примесные центры представляют собой, по-видимому, комплексы между двухвалентными анионами и междоузельными ионами серебра. Эти центры захватывают дырки с образованием одновалентных анионов в узлах решетки, и затем диссоциируют с диффузией междоузельных ионов серебра в решетку. К такому же результату приводит поглощение света в полосе поглощения примесного аниона. Таким образом, поглощение света во всех случаях ведет к образованию электронов проводимости и междоузельных ионов серебра, которые далее соединяются, образуя группы атомов серебра, ответственные за полосу поглощения «скрытого изображения».

Стасив^{371-373, 375, 376} считает, что эти группы атомов серебра равномерно распределены по объему сенсibilизированных кристаллов и что

в их образовании участвуют комплексы между двухвалентными анионами и вакантными галогидными узлами. Наши собственные опыты со смешанными кристаллами галогенидов серебра с сульфидом серебра в форме тонких пластинок^{79, 284} указывают также на возможность образования групп из атомов серебра на внутренних поверхностях, создаваемых линиями краевых дислокаций и другими несовершенствами кристалла. В этом отношении смешанные кристаллы аналогичны пластически деформированным несенсibilизированным кристаллам.

§ 11. ПРОЯВЛЕНИЕ

11.1. Поверхностное и внутреннее скрытое изображение

Методы различения между проявлением поверхностного и внутреннего скрытого изображения, предложенные Бергом, Мэрриджем и Стивенсом^{29, 39, 394}, в настоящее время разработаны достаточно хорошо. Эти или подобные им методы в последние годы использовались в многочисленных исследованиях по влиянию химической сенсibilизации и условий экспонирования на распределение скрытого изображения^{103, 104, 153, 162, 163, 247}. Стивенс^{395, 396} описал улучшенные методы окисления поверхностного скрытого изображения перед проявлением внутреннего скрытого изображения, а Джеймс, Ванзелов и Квирк²⁰¹ предложили более активные поверхностные проявители, содержащие метол и *d*-арабаскорбиновую кислоту. Берг и Форд разработали методы различения поверхностного и внутреннего скрытого изображения при помощи физического проявления. Все эти методы использовались бристольской группой в экспериментальных исследованиях светочувствительности крупных микрокристаллов и тонких кристаллических пластинок галогенидов серебра. Так как при проявлении поверхностного и внутреннего скрытого изображения наблюдаются одни и те же явления, то в этом параграфе распределение скрытого изображения рассматриваться не будет.

11.2. Кинетика проявления

11.2.1. Общие замечания. Исследование кинетики проявления связано с тремя весьма интересными проблемами, в понимании которых за последние десять лет были достигнуты значительные успехи:

1) Каким образом проявитель «различает» экспонированные и не экспонированные микрокристаллы?

2) Каковы факторы, определяющие индукционный период проявления субцентров скрытого изображения?

3) Каковы факторы, определяющие скорость проявления и форму проявленного серебра после конца индукционного периода?

Диффузионные эффекты сильно влияют на кинетику проявления полных фотографических эмульсий и затрудняют ее теоретическую интерпретацию. В связи с этим интересно отметить, что Фортмиллер и Джеймс исследовали кинетику проявления жидких фотографических эмульсий (в которых эффекты диффузии сравнительно слабы) *n*-фениллендиамином¹²², гидрохиноном¹²³ и метолом¹²⁴.

Обзоры по вопросам проявителей и проявления опубликованы Джеймсом^{192, 193}, Абриба¹, Левенсоном²³⁸ и Левенсоном и Джеймсом²³⁹.

11.2.2. Факторы, влияющие на индукционный период. Хорошо известно, что индукционный период проявления скрытого изображения возрастает с увеличением освещенности при экспониро-

вании. При больших освещенностях образуется большое число субцентров, тогда как при малых освещенностях образуется лишь небольшое число центров скрытого изображения²⁴. Индукционный период проявления субцентров скрытого изображения может быть уменьшен путем дополнительной засветки или химической обработки. Подобные методы называются латенсификацией (т. е. усилением скрытого изображения) и будут рассмотрены в следующем параграфе. Индукционный период изменяется также в результате адсорбции ряда веществ на поверхностях кристалла галогенида серебра.

Ускорители проявления будут рассмотрены в § 11.2.3; влияние остальных веществ будет рассмотрено здесь.

Во время проявления на поверхностях кристалла галогенида серебра могут адсорбироваться желатина, сенсibilизирующие и десенсibilизирующие красители, антиуалирующие вещества и стабилизаторы. Адсорбция в большинстве случаев обратима, и одно вещество в соответствующих условиях может вытеснить другое и тем самым влиять на кинетику проявления. Состав адсорбционного слоя определяется динамической «конкуренцией» между различными ионами и молекулами, окружающими эмульсионные микрокристаллы. Желатина присутствует в течение всего процесса изготовления эмульсии, и поэтому микрокристаллы галогенидов серебра в их конечном состоянии покрыты пленкой желатины. Джеймс¹⁸⁶ показал, что монослой адсорбированной желатины заметно уменьшает скорость восстановления экспонированных и неэкспонированных кристаллов. Аналогичные результаты были получены и другими авторами¹⁸⁷. Желатина может быть вытеснена с поверхностей кристаллов некоторыми сильно адсорбируемыми цианиновыми красителями — сенсibilизаторами^{458, 459}, однако эти красители могут уменьшать скорость химического проявления. Джеймс и Ванзелов¹⁹⁵ нашли, что сильно адсорбируемая аллилтиомочевина вытесняет все красители с поверхностей кристаллов бромида серебра. Следовательно, она должна также вытеснять желатину с поверхностей кристалла; действительно, это вещество увеличивает начальную скорость проявления в некоторых кислых проявителях. Ионы тиосульфата также вытесняют некоторые мероцианиновые красители с поверхностей кристаллов бромида серебра¹⁹⁹. Гидрохинон также способен вытеснять эти красители¹⁹⁶; кроме того, гидрохинон адсорбируется на бромиде серебра, что важно для теории тройной поверхности раздела (см. § 11.4.1). В общем, адсорбция иона с тем же самым знаком заряда приводит к вытеснению адсорбированного вещества с поверхности, а ион противоположного знака усиливает адсорбцию. Большая часть наиболее употребительных проявляющих веществ активна в виде анионов. Отсюда становится ясным принципиальное значение для интерпретации кинетики проявления работ Джеймса и Ванзелова^{195, 196, 199} по кооперативной и конкурентной адсорбции на частицах бромида серебра в хроматографической колонке.

11.2.3. Л а т е н с и ф и к а ц и я. Индукционный период проявления субцентров скрытого изображения можно уменьшить путем ряда предварительных химических обработок. В результате возрастает плотность, создаваемая кратковременным проявлением, и наблюдается кажущееся повышение светочувствительности фотографического материала. Эти способы усиления скрытого изображения называются латенсификацией.

Известны способы латенсификации путем купания слоя до проявления в растворах пербората натрия⁴³⁴ и его обработки озоном⁴³⁰. Наиболее эффективный способ латенсификации заключается в купании экспонированной эмульсии, которая предварительно не была сенсibilизирована золотом, в растворах комплексных солей одновалентного золота до проявления^{191, 200}. Такая обработка уменьшает индукционный период и

повышает скорость последующего проявления. Латенсификация золотом устраняет несовместимость при высоких освещенностях, сильно уменьшает эффект Гершеля и повышает устойчивость субцентров скрытого изображения к действию окислителей.

Джеймс и Ванзелов¹⁰⁴ показали, что латенсификация повышает чувствительность фотографических материалов только при проявлении малоактивными проявителями или при неполном проявлении высокоактивными проявителями. Влияние латенсификации четко обнаруживается на ранних стадиях проявления, но исчезает при длительном проявлении. Латенсификация не увеличивает числа микрокристаллов, проявленных активными проявителями: она просто повышает скорость проявления некоторых микрокристаллов.

11.2.4. Ускорители проявления. Индукционный период проявления субцентров скрытого изображения может быть значительно уменьшен, а контраст повышен путем добавления к проявителю четвертичных солей типа *N-N*-додецилпиридиний-*n*-толуосульфоната⁴³² и неионогенных поверхностно-активных веществ типа простых полиоксиленовых эфиров⁴⁷. Опытами с хроматографическими колонками Ванзелов и Джеймс⁴³² показали, что четвертичные соли, действующие как ускорители проявления, вытесняют адсорбированные карбоцианиновые и меропцианиновые красители с поверхности частиц бромида серебра. Так как эти красители в свою очередь вытесняют желатину с поверхности частиц, то можно заключить, что четвертичные соли также вытесняют желатину. Этот эффект трудно обнаружить прямыми опытами с хроматографическими колонками, поскольку желатина сильно мешает работе последних. Однако вытеснение желатины с поверхностей кристаллов бромида серебра большим числом ускорителей проявления удалось обнаружить прямым микроскопическим наблюдением¹⁰⁷. Едва ли можно сомневаться в том, что поверхностно-активные вещества, являющиеся эффективными ускорителями проявления, вытесняют желатину и адсорбированные сенсibiliзирующие красители с поверхностей кристаллов во время проявления. Это приводит к уменьшению индукционного периода проявления субцентров скрытого изображения, что, несомненно, является не единственной и не основной функцией этих веществ. Так, Джеймс показал, что катионные ускорители проявления усиливают адсорбцию анионных проявляющих веществ (см. § 11.4.1).

Эти методы латенсификации и ускорения проявления не пригодны для повышения чувствительности современных высокочувствительных негативных эмульсий, сенсibiliзированных золотом и обработанных другими методами для обеспечения максимальной эффективности проявления скрытого изображения.

11.3. Форма проявленного серебра

В результате восстановления микрокристаллов бромида серебра активными проявителями на основе амидола¹⁴⁸ и *n*-аминофенола²⁴⁰ образуются спутанные клубки из нитей серебра. Другие, менее активные проявители, например гидрохинон и метол-гидрохинон, превращают микрокристаллы в массы серебра, по форме близкие к исходным кристаллам^{107,108}.

Исследование формы серебра, полученного восстановлением кристаллов галогенидов серебра фотографическими проявителями, пригодно для модельных экспериментов, в которых крупные микрокристаллы и монокристаллы обрабатываются проявляющими растворами, а ход восстановления после индукционного периода прослеживается либо при помощи микроскопа, либо микрокиносъемкой.

Некоторые из наиболее ранних экспериментов такого рода были выполнены Данковым и Кочетковым⁸² на тонких пластинках бромида серебра, полученных кристаллизацией расплава между стеклянными пластинками. В результате проявления, которое начиналось на центрах вуали, возникали пятна серебра правильной геометрической формы, которые отождествлялись с монокристаллами серебра. Авторы заключили, что эти результаты подтверждают теорию проявления, предложенную ранее Данковым⁸¹ (см. также 10.3.1).

Период после 1947 г. характеризовался сильным ростом числа модельных экспериментов по фотографическому проявлению. Эти опыты были начаты Буассона⁵⁰⁻⁵³, который исследовал восстановление поверхностей полированных брусков бромида серебра, отрезанных от крупных монокристаллов, выращенных из расплава по методу Киропулоса. Он нашел, что проявление начинается на центрах вуали на поверхностях кристаллов и что разбавленные растворы гидрохинона создают массы серебра в полостях кристалла, ограниченных кристаллографическими плоскостями {111}. Эта работа была продолжена Вюйем^{440 442}, который нашел, что в указанных условиях серебро образуется в полостях кристалла, ограниченных как плоскостями {111}, так и {100}. Лейдхейзер и Кук²³⁶ исследовали восстановление тщательно отполированных монокристаллических шаров хлорида серебра и обнаружили характеристические различия в скоростях проявления различных кристаллографических граней.

Кит и Митчелл²¹⁹ (см. также^{278, 279, 281, 282}) детально исследовали влияние различных факторов на форму серебра, полученного восстановлением тонких пластинок бромида серебра, изготовленных путем кристаллизации расплава между стеклянными пластинками. При помощи оптического и электронного микроскопов эти авторы изучали форму серебра, проявленного различными фабричными и экспериментальными проявителями. Рентгенографическим методом и прямым наблюдением в электронный микроскоп они установили, что частицы серебра, восстановленные слабыми проявителями на поверхностях кристаллов бромида серебра, представляют собой не ориентированные монокристаллы серебра, как полагали ранее^{82, 50, 51}, а компактные агрегаты беспорядочно ориентированных крайне мелких кристаллитов серебра. Эти же авторы исследовали влияние добавок и различных физико-химических факторов на форму серебра и определили условия образования рыхлых волокнистых клубков серебра и компактных агрегатов из мелких кристаллитов. Эти опыты были дополнены многими другими модельными экспериментами по электролитическому восстановлению кристаллов бромида серебра, которые показали, что восстановление в основном протекает на поверхности раздела между серебром и галогенидом серебра. Скорость проявления резко уменьшается при добавлении следов многих антивуалирующих веществ, которые либо образуют крайне слабо растворимые соли серебра, либо сильно адсорбируются на металлическом серебре. На основании этих результатов был сделан вывод, что скорость проявления определяется наличием ионов серебра на уступах на поверхности кристалла галогенида серебра в области границы раздела с металлическим серебром и доступностью для ионов серебра уступов на соответствующих поверхностях кристаллитов серебра.

Эта работа показала, что электродный механизм проявления, предложенный Герни и Моттом¹⁴⁷ и модифицированный Моттом^{288, 290, 291} и Бергом^{22, 24} для объяснения образования нитевидного серебра, может играть лишь незначительную роль в нормальном химическом проявлении. Имеющиеся экспериментальные данные не подтверждают предположения об участии междоузельных ионов серебра или вакантных узлов

ионов серебра. Кит и Митчелл ²¹⁹ заключили, что ионы серебра адсорбируются на серебряных зародышах по их поверхности раздела с галогенидом серебра или с раствором, что электроны переходят на серебряные зародыши с молекул проявляющего вещества и что ионы галоида переходят в раствор с поверхности кристалла или через тонкую пленку раствора между серебром и галогенидом серебра и нейтрализуют возникающий объемный заряд.

В результате исследования поведения электродов серебро—бромид серебра в проявляющих растворах другие авторы ¹⁸³⁻¹⁸⁵ также пришли к выводу об участии в проявлении электродных процессов.

11. 4. Теория проявления

11.4.1. Теория тройной поверхности раздела. Джеймс ^{187-190, 192} высказал предположение, что проявление является каталитической реакцией, протекающей на тройной поверхности раздела между зародышем серебра, кристаллом галоидного серебра и раствором. При этом ионы или молекулы проявляющего вещества адсорбируются на поверхности галогенида серебра, образуя комплексы, которые далее адсорбируются на зародышах серебра и распадаются на атомы серебра и продукты окисления проявляющего вещества. Согласно такой точке зрения избирательное проявление экспонированных микрокристаллов обусловлено каталитической реакцией, протекающей на поверхности раздела между зародышем серебра и галогенидом серебра. Исследования кинетики проявления, проведенные Джеймсом с сотрудниками, показали, что скорость проявления часто изменяется пропорционально концентрации проявляющего вещества в дробной степени и что такой результат легче всего объяснить адсорбцией проявляющего вещества, предшествующей собственно проявлению. Проявляющие вещества редко адсорбируются на зародышах серебра ¹⁹², но адсорбируются на частицах галогенида серебра ¹⁹⁶ (см. § 11.2.2). Джеймс подтвердил свою теорию обширным экспериментальным материалом, и можно не сомневаться в большой роли адсорбции при химическом проявлении.

Продолжительность индукционного периода проявления скрытого изображения больше для трехзарядных анионов проявляющего вещества, чем для однозарядных, а для нейтральных молекул проявляющего вещества она равна нулю. Согласно Джеймсу индукционный период обусловлен тем фактом, что восстанавливающие анионы должны преодолевать потенциальный барьер на поверхностях кристалла, возникающий в результате адсорбции ионов галоида и гидроксидов и образования эквивалентного диффузного объемного заряда из катионов в растворе вблизи поверхности раздела. Адсорбция молекул некоторых катионных красителей и катионных ускорителей проявления, например N-этил- α -метил- β -фенилпиридинийбромид и N-N-додецилпиридиний-*n*-толусульфоната, уменьшает индукционный период. Адсорбция этих веществ на поверхности кристалла разрушает диффузный объемный заряд, в результате чего анионы проявляющего вещества могут приблизиться к поверхности и адсорбироваться на ней в согласии с требованиями механизма тройной поверхности раздела. Кроме того, существуют неионогенные поверхностно-активные вещества, которые также влияют на кинетику проявления⁴⁷. Теория электрического барьера остается в силе для подобных веществ только в случае возникновения внутримолекулярного потенциального барьера при адсорбции одного конца полярной связи на поверхности галогенида серебра и выталкивании другого ее конца в раствор. Катионные ускорители стремятся вытеснить желатину с поверхностей гало-

генида серебра, тогда как анионные поверхностно-активные вещества не вытесняют желатины и не ускоряют проявления. На этом основании можно сделать вывод, что если неионогенные поверхностно-активные вещества, цепочечные молекулы которых имеют регулярно повторяющиеся полярные связи, действуют как ускорители проявления, то они должны адсорбироваться на галогениде серебра в таком положении, чтобы атомы анионного характера находились в контакте с поверхностью, а атомы катионного характера выталкивались в раствор. В результате молекулы желатины будут вытеснены с поверхности и на последней возникнет внутримолекулярный потенциальный барьер. В этих условиях облегчается переход галоидных ионов с поверхности кристалла в раствор, но вместе с тем сильно затрудняется приближение анионов-восстановителей к поверхности. Поэтому, если считать, что индукционный период обусловлен только наличием электрического барьера, то трудно будет объяснить ускоряющее действие этих веществ на проявление анионными проявителями. Зависимость индукционного периода более чем от одного механизма подтверждается также уменьшением индукционного периода проявления гидрохинонмоносульфатом натрия в результате латенсификации золотом¹⁹². Так как латенсификация просто превращает серебряные центры скрытого изображения в золотые и не влияет на электрический барьер, то уменьшение индукционного периода едва ли можно объяснить только гипотезой об электрическом барьере.

11.4.2. Теория проявления Герни—Мотта. При рассмотрении электродной теории проявления Герни и Мотт¹⁴⁷, Мотт^{288, 290, 291}, Берг^{22, 24}, Багдасарьян¹³⁻¹⁵ и Иенике и Шотт¹⁸⁴ придерживались основных идей теории фотолиза и образования скрытого изображения Герни—Мотта и принимали, что центр скрытого изображения сначала заряжается отрицательно в результате перехода электронов с анионов или нейтральных молекул проявляющего вещества, а затем притягивает ионы серебра из кристалла или из соседних поверхностных узлов. В результате на поверхности раздела между зародышами серебра и галогенидом серебра образуются атомы серебра. Равновесие электростатических зарядов в системе поддерживается путем диффузии вакантных узлов ионов серебра от зародышей серебра по направлению к поверхностным узлам, из которых ионы галоида могут переходить в раствор. Согласно этой теории различие между экспонированными и неэкспонированными кристаллами состоит в том, что свободные энергетические уровни незаряженного зародыша серебра лежат ниже зоны проводимости кристалла галогенида серебра. Поэтому во время проявления электроны переходят на эти зародыши в экспонированных кристаллах, но не могут переходить в зону проводимости галогенида серебра в неэкспонированных кристаллах.

В этой теории мы встречаемся со многими трудностями. Свободные электронные уровни, связанные с субцентрами скрытого изображения, состоящими из двух атомов серебра или золота, должны лежать выше дна зоны проводимости кристалла галогенида серебра (см. § 7.2.4). Следовательно, описанный выше механизм различения экспонированных и неэкспонированных микрокристаллов в процессе проявления не приложим к микрокристаллам с субцентрами. Адсорбция молекул проявляющего вещества на поверхности галогенида серебра не играет существенной роли, и индукционный период проявления можно интерпретировать на основе теории электрического барьера Джеймса с той поправкой, что потенциальный барьер поверхности кристалла препятствует приближению анионов проявляющего вещества к серебряным зародышам, а не к поверхности галогенида серебра.

Предположение об участии дефектов решетки в процессе проявления не подтверждается работами Кита и Митчелла²¹⁹ по механизму проявления.

Согласно теории проявления Герни—Мотта в ее оригинальной или модифицированной Бергом форме серебро должно расти на гладкой поверхности галогенида серебра, так как в проявлении участвуют только дефекты по Френкелю. Однако эксперименты ясно показывают, что серебро образуется в поверхностных полостях кристалла, образующихся в результате перехода галоидных ионов в раствор на поверхности раздела между серебром и галогенидом серебра.

11.4.3. Модифицированная электродная теория проявления. Предложенный Митчеллом²⁸⁰⁻²⁸² механизм фотохимического процесса в кристаллах галогенида серебра существенно отличается от механизма Герни—Мотта тем, что в нем адсорбция иона серебра на центре скрытого изображения либо сопровождается захват электрона, либо предшествует ему. Близость или адсорбция иона серебра понижает свободные уровни энергии, связанные с центром, в результате чего последний становится акцептором электронов. На основе этих представлений Митчеллу удалось преодолеть отмеченные выше трудности, связанные с теорией индукционного периода.

Субцентры скрытого изображения состоят из двух атомов серебра, адсорбированных на внешних и внутренних поверхностях областей светочувствительности. Субцентры могут захватывать электроны либо из зоны проводимости кристалла галогенида серебра при освещении, либо получать их от молекул проявляющего вещества только в случае, если они предварительно адсорбировали ионы серебра из кристалла. Однако субцентры с положительным зарядом обладают весьма коротким временем жизни при комнатной температуре, так как теплота адсорбции ионов серебра на них мала и концентрация свободных ионов серебра во время проявления весьма низка. Если электрон от иона или молекулы проявляющего вещества не будет передан положительно заряженному субцентру за время его жизни, то субцентр диссоциирует и возвращается в незаряженное состояние. Этим объясняется длительный индукционный период любого процесса изменения субцентров, как это было установлено Корнфельдом и Джеймсом²²⁴ в опытах по эффекту Гершеля (см. § 9.2). Поэтому индукционный период зависит от любого фактора, изменяющего концентрацию ионов серебра или молекул восстановителя на поверхности раздела между центром скрытого изображения и кристаллом галогенида серебра. Многие антиувалирующие вещества, образующие мало растворимые соли серебра, сильно адсорбируются вблизи поверхностных уступов, занятых ионами серебра. Такие вещества увеличивают индукционный период проявления путем уменьшения концентрации ионов серебра, которые могли бы адсорбироваться на субцентрах. Адсорбция поверхностно-активных веществ (см. § 11.2.4) может уменьшать индукционный период путем: 1) увеличения доступности ионов серебра на уступах в результате вытеснения адсорбированных красителей и желатины, 2) повышения концентрации ионов серебра на поверхности раздела в результате ускорения диффузии ионов галоида из этой поверхности в раствор и 3) повышения концентрации молекул восстановителя в результате снятия электрического барьера и образования соадсорбированных слоев. В результате перехода электрона на положительно заряженный субцентр образуется незаряженная группа из трех атомов серебра, которая может адсорбировать ион серебра на поверхности кристалла (см. § 7.4.4), образуя устойчивую положительно заряженную группу из четырех атомов серебра в тетраэдрической конфигурации. После образования таких

групп либо во время освещения, либо в результате латенсификации дополнительной засветкой, либо к концу индукционного периода проявления скорость дальнейшего восстановления галогенида серебра сильно возрастает. Электроны переходят на эти группы с ионов или молекул проявляющего вещества, а положительный заряд восстанавливается путем адсорбции следующих ионов серебра из кристалла. Равновесие электростатических зарядов в системе поддерживается путем перехода ионов галоида в раствор с поверхности кристалла на его границе раздела с серебряным центром.

Различение между экспонированными и неэкспонированными кристаллами объясняется так же, как и в теории тройной поверхности раздела, присутствием или отсутствием серебряных зародышей, поскольку на ранних стадиях проявления ионы серебра способны соединяться с электронами только после их адсорбции на этих зародышах.

Эванс, Хеджес и Митчелл¹⁰⁷ показали, что скрытое изображение с наибольшей вероятностью образуется в областях светочувствительности, где концентрация уступов и краев выше, чем на других поверхностях кристалла. Это существенно, поскольку начальная скорость проявления определяется числом ионов серебра, способных адсорбироваться на серебряных зародышах, а такими наименее прочно связанными поверхностными ионами являются ионы на уступах. Способность ионов серебра освобождаться с уступов изменяется в результате адсорбции на последних желатинны или антиуалирующих веществ. Этим объясняется влияние этих веществ на индукционный период проявления субцентров скрытого изображения и на скорость последующего проявления.

Предложенная теория дает непосредственное объяснение факту уменьшения индукционного периода проявления субцентров в результате сенсibilизации золотом. Так, Барроу и Митчелл⁶² указали, что вследствие большей поляризуемости иона золота и поэтому более сильного вандерваальсовского взаимодействия теплота адсорбции иона серебра на субцентре, содержащем атом золота, больше, чем на субцентре, состоящем только из атомов серебра. Поэтому Митчелл^{281, 282} объясняет уменьшение индукционного периода проявления сенсibilизированных или усиленных золотом эмульсий увеличением времени жизни положительных заряженных субцентров, содержащих атомы золота; это приводит к увеличению вероятности перехода электронов с ионов или молекул проявляющего вещества на субцентры. Так как экспериментальные данные показывают, что сенсibilизация золотом не влияет ни на первичные, ни на вторичные процессы образования скрытого изображения, то можно думать, что замещение атомов серебра в субцентре на атомы золота может происходить после экспонирования.

Предлагаемая теория не противоречит экспериментальным данным, которые Джеймс приводит в качестве подтверждения теории электрического барьера. Вероятность перехода электронов на субцентры за время их жизни в состоянии с положительным зарядом должна зависеть от концентрации молекул или ионов проявляющего вещества вблизи субцентров. Эта концентрация может возрастать в результате адсорбции катионных ускорителей проявления, которые вытесняют с поверхности отрицательно заряженные молекулы и увеличивают адсорбцию анионов проявляющего вещества. Визуально различимые массы серебра, присутствующие на поздних стадиях проявления, могут заряжаться как положительно, так и отрицательно в зависимости от физико-химических условий в системе, которая находится в квазистационарном состоянии. В первом случае скорость проявления лимитируется наиболее медленной его стадией, а именно переходом электронов с молекул проявляющего вещества

низкой активности, и в результате проявления образуются компактные агрегаты крайне малых кристаллитов серебра, сохраняющих форму исходных микрористаллов галогенида серебра. Быстрое проявление начинается в немногих точках поверхности кристалла в конце индукционного периода, и массы серебра, которые обычно ограничены кольцевыми дугами (*circular arcs*), распространяются за пределы мест их возникновения. Ионы серебра адсорбируются на серебре по поверхности раздела с галогенидом серебра и сообщают серебру положительный заряд. Затем положительный заряд нейтрализуется электронами, поступающими с молекул или ионов проявляющего вещества, а ионы галоида диффундируют вдоль поверхности раздела в раствор.

Массы серебра заряжаются отрицательно при использовании многих высокоактивных проявителей. В этом случае скорость проявления лимитируется переносом ионов серебра и их адсорбцией на серебре. При таких условиях роста отрицательный заряд концентрируется на заостренных участках частицы и его нейтрализация ионами серебра из поверхности кристалла приводит к росту спутанных клубков из нитей серебра.

Следует отметить, что при всех видах проявления серебро не находится в непосредственном контакте с галогенидом серебра, а отделено от него тонкой пленкой раствора. Ионы галоида диффундируют в раствор вдоль этой пленки, а ионы серебра диффундируют поперек нее и адсорбируются на серебре. Как в случае положительного, так и в случае отрицательного заряда серебра относительно галогенида серебра сцепление между ними обусловлено в основном электростатическим взаимодействием.

11.5. В ы в о д ы

Существенное различие между теориями Митчелла и Джеймса состоит в том, что согласно первому ион серебра переносится к серебряному зародышу и адсорбируется на нем в виде иона серебра без молекулы проявляющего вещества, тогда как согласно Джеймсу молекула проявляющего вещества адсорбируется на поверхности бромида серебра и дает комплекс с ионом серебра, который далее адсорбируется на серебряном зародыше. В последнем случае, согласно Джеймсу, молекула проявляющего вещества расщепляется на окисленную форму и атом серебра, который остается на зародыше. Это представление равносильно утверждению, что ионы серебра, как таковые, не адсорбируются на серебряных зародышах и что электроны не переходят на последние с молекул проявляющего вещества.

По-видимому, в этой сложной проблеме равноправны обе теории и для окончательного их синтеза необходимы более детальные исследования кинетики процесса. Скорость проявления на ее начальной и более поздних стадиях, а также физическое состояние проявленного серебра зависит от столь большого числа факторов, что едва ли в каких-либо исследованиях удалось изолировать основные переменные.

§ 12. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Успехи, достигнутые за последние десять лет в различных областях физики твердого тела, оказали глубокое влияние на проблему фототочечной чувствительности. Хотя анализ структур и свойств поверхности, выполненный Бартоном и Кабрера^{67, 68} на основе представлений Френкеля о ступенях роста и поверхностных уступах, основан на сильно упрощенной модели, он оказался весьма плодотворным для различных аспектов физики и химии поверхности. Рассмотрение трудностей, присущих

теории двухмерного зародышеобразования, привело к введению понятия о винтовой дислокации, как важного фактора роста кристаллов^{69,1,129-131}. Теория роста кристаллов Франка была подтверждена наблюдениями спиралей роста на поверхностях кристалла^{126,142,137}. Одновременно накапливались также теоретические представления о свойствах стационарных конфигураций из дислокаций²⁹⁵.

Исходя из чисто спекулятивных соображений, Митчелл^{272,274} впервые высказал гипотезу о возможной роли дислокаций в фотографической чувствительности; в те годы это предположение еще не было подтверждено опытом. Вскоре после этого Хеджес и Митчелл¹⁷⁰ показали, что сетку краевых дислокаций в кристаллах галогенидов серебра можно наблюдать визуально после выделения на ней серебра, а затем обнаружили¹⁷¹, что внутреннее скрытое изображение образуется вдоль линий краевых дислокаций. Дальнейшие эксперименты показали, что несовершенства кристаллов, особенно винтовые и краевые дислокации, играют важную роль в формировании фотографической чувствительности.

Винтовые дислокации образуются в результате деформации кристаллических зародышей; они определяют рост микрокристаллов при оствальдовском созревании. Краевые дислокации образуются как фактор, уменьшающий внутренние напряжения, обусловленные ростом микрокристаллов на несовершенных зародышах, а также в результате включения посторонних примесей и наличия резкого градиента концентрации подида серебра в кристаллах бромподида серебра. Наряду с другими внутренними несовершенствами они ответственны за внутреннюю светочувствительность кристаллов. Центры внутреннего скрытого изображения и видимые частицы серебра образуются во время освещения путем выделения атомов серебра вдоль линий краевых дислокаций.

Если эмульсия промывается до химической сенсibilизации, то на дислокациях растворение микрокристаллов протекает с большей скоростью, чем в других местах, и образуются террасовидные углубления. Террасы образованы неполными плоскостями и о н о в, и повышенная активность их краев с уступами сравнительно с активностью устойчивых кристаллографических плоскостей, образующих их поверхности, имеет принципиальное значение для светочувствительности. Края террас декорируются адсорбированными молекулами сульфида серебра на начальных стадиях сернистой сенсibilизации, а от этих краев адсорбционные мономолекулярные слои сульфида серебра распространяются по поверхностям. Молекулы сенсibilизирующих красителей также сначала адсорбируются вдоль краев террас, а затем на поверхностях образуются агрегированные мономолекулярные слои красителя.

Уступчатый край любой поверхностной террасы с адсорбированными молекулами сульфида серебра и сенсibilизирующего красителя обладает всеми свойствами, необходимыми для наличия светочувствительности. Однако наибольшая плотность террас достигается в углублениях, где дислокации выходят на поверхность кристалла; эти участки обладают наибольшей активностью, и на них концентрируются молекулы сульфида серебра и красителя. Поэтому удобно ввести понятие «область светочувствительности» для описания несовершенства кристалла или дислокации, на которых образуется внутреннее скрытое изображение, а также связанной с этим несовершенством активной поверхностной зоны, на которой образуется поверхностное скрытое изображение.

Новые представления о связи между дислокациями и активностью поверхностей кристалла позволили разработать более плодотворную модель для описания процессов изготовления и сенсibilизации эмульсии, а также образования и проявления скрытого изображения.

Образование скрытого изображения протекает в две стадии. На первой стадии в результате поглощения света в объеме кристалла или поверхностными молекулами сульфида серебра или красителя образуются электроны проводимости и междоузельные ионы серебра. Молекулы сульфида серебра либо захватывают дырки, либо отдают электроны в зону проводимости, а затем диссоциируют на молекулы AgS и междоузельные ионы серебра. На второй стадии междоузельные ионы серебра соединяются с электронами проводимости и через несколько промежуточных стадий образуют центры скрытого изображения по соседству с ионами серебра вдоль краев поверхностных террас или вдоль линий краевых дислокаций. Атомы серебра, адсорбированные в этих местах, представляют собой неустойчивые предцентры скрытого изображения с временем жизни от 0,2 до 20 сек. Пары атомов серебра, адсорбированные в тех же местах, образуют субцентры скрытого изображения с временем жизни порядка дней; они превращаются в незаряженные центры скрытого изображения путем присоединения третьего междоузельного иона серебра и электрона проводимости. Группа из трех атомов серебра адсорбирует поверхностный ион серебра, образуя положительно заряженную тетраэдрическую группу из четырех атомов серебра и вакантного узла иона серебра, компенсирующего положительный заряд. Скрытое изображение состоит из таких и более крупных положительно заряженных групп, рассеянных по внешним и внутренним поверхностям кристаллов.

Обзор, опубликованный Бергом²⁴ десять лет назад, был основан на теории образования скрытого изображения Герни—Мотта. Поэтому интересно будет в заключение настоящего обзора кратко перечислить изменения, происшедшие за истекший период. Согласно теории Герни—Мотта скрытое изображение образуется в две стадии. На первой стадии поглощение света в объеме кристалла освобождает электроны и дырки. Далее электроны захватываются незаряженными центрами светочувствительности (сульфид серебра и серебро), а дырки локализуются в других местах поверхности и покидают ее после соединения в молекулы галоида. На второй стадии отрицательно заряженные центры сульфида серебра или серебра притягивают междоузельные ионы серебра, которые с ранее захваченными электронами образуют атомы серебра. В этой теории мы встречаемся со следующими тремя основными трудностями: 1. Электронное сродство молекул сульфида серебра и небольших групп из атомов серебра не может превышать электронное сродство кристалла галогенида серебра ($\sim 3,5 \text{ эВ}$), и поэтому эти центры не способны захватывать электроны проводимости. 2. Однако даже если бы такой захват имел место, то более подвижная дырка достигала бы отрицательно заряженный центр раньше междоузельного иона серебра, и атомы серебра не могли бы выделяться. 3. Нейтральные группы атомов серебра, образующие скрытое изображение, должны последовательно захватывать дырки и электроны и, следовательно, будут служить просто центрами рекомбинации этих носителей.

В развитой автором теории образования скрытого изображения последнее также образуется в две стадии, однако на первой стадии основную роль играет захват дырок, а не электронов; адсорбированные молекулы сульфида серебра захватывают дырки и далее диссоциируют на молекулы AgS и междоузельные ионы серебра. На второй стадии междоузельные атомы серебра соединяются с электронами проводимости, образуя центры скрытого изображения; этот процесс не находится в прямой зависимости от присутствия молекул сульфида серебра и других продуктов химической сенсibilизации.

В этих двух теориях энергетическим уровням одного типа приписывают различные положения, что и обуславливает основные различия

между теориями. Мы имеем в виду положение свободных (захватывающих электроны) и занятых (захватывающих дырки) уровней молекул сульфида серебра, центров скрытого изображения и видимых частиц серебра относительно дна зоны проводимости и потолка заполненной зоны.

Согласно Герни и Мотту свободные уровни (уровни захвата электронов) нейтральных центров сульфида серебра и серебра лежат вблизи середины запрещенной зоны. Это означает, что небольшая группа молекул сульфида серебра или атомов серебра обладает весьма большим электронным сродством ($\sim 4,5$ эв). Такие группы в соответствии с теорией могут захватывать фотоэлектроны и заряжаться отрицательно. Согласно схеме энергетических уровней, предложенной Герни и Моттом, а также предложенной ими интерпретации эффекта Гершеля серебряные центры обладают металлическими свойствами, и их уровень Ферми лежит вблизи середины запрещенной зоны. Однако эти авторы не рассматривали захват дырок высокими занятыми уровнями нейтральных серебряных центров или Ag_2S -центров светочувствительности. Если согласно Герни и Мотту принять, что свободные уровни этих центров лежат вблизи середины запрещенной зоны, то трудно будет объяснить избирательное проявление экспонированных кристаллов.

Согласно Митчеллу^{281, 282} свободные уровни молекул сульфида серебра и мелких незаряженных групп из атомов серебра лежат над дном зоны проводимости и обладают электронным сродством около 1,5 эв; поэтому они не способны захватывать электроны проводимости и не могут получать электроны от молекул проявляющего вещества. Занятые уровни адсорбированных молекул сульфида серебра и субцентров скрытого изображения лежат около середины запрещенной зоны в соответствии с наблюдаемым в опыте длинноволновым расширением оптического поглощения при сернистой сенсibilизации и спектральным положением максимума эффекта Гершеля. Поэтому как адсорбированные молекулы сульфида серебра, так и субцентры скрытого изображения захватывают дырки и затем диссоциируют, теряя междоузельный ион серебра. Согласно новой теории электроны проводимости захватываются поверхностными ионами серебра или пред- и субцентрами скрытого изображения только при условии, что соответствующие свободные уровни сначала понижаются в результате приближения междоузельного иона серебра к месту захвата. При таком механизме никогда не возникает локального отрицательного заряда, который мог бы притягивать дырки. Свободные уровни снова повышаются в результате захвата электронов, и, следовательно, субцентры не способны непосредственно акцентировать электроны с молекул проявляющего вещества на начальных стадиях проявления. Для осуществления электронного перехода должны совпасть два события: адсорбция иона серебра на субцентре (что понижает свободные уровни энергии) и приближение к последнему молекулы проявляющего вещества. Малая вероятность такого совпадения обуславливает появление индукционного периода.

Незаряженный центр скрытого изображения адсорбирует ион серебра с поверхности кристалла, приобретая положительный заряд, который компенсируется соседним отрицательно заряженным вакантным узлом иона серебра. Положительный потенциал, возникающий при адсорбции иона серебра, понижает свободный и занятый уровни центра ниже дна зоны проводимости и потолка заполненной зоны соответственно. Поэтому положительно заряженные центры не захватывают дырок и, следовательно, защищены от регрессии; они захватывают электроны проводимости при освещении и акцептируют электроны с молекул проявляющего вещества. Переход электрона повышает энергетические уровни, по

последние затем снова понижаются в результате адсорбции нового поверхностного иона серебра и образования вакантного узла иона серебра. В новой теории устранены все трудности, связанные с приложением теории Герни—Мотта к объяснению образования скрытого изображения и частиц фотолитического серебра, а также избирательного проявления экспонированных кристаллов.

Теория Герни—Мотта была особенно плодотворна в том отношении, что она стимулировала исследования различных эффектов, связанных со скрытым изображением. В настоящее время можно считать прочно установленным основной принцип этой теории: в образовании скрытого изображения участвуют подвижные электроны и ионы серебра. Этот принцип можно назвать принципом Герни—Мотта, поскольку эти авторы первые указали на его значение для проблемы светочувствительности. Однако этот принцип совместим с различными механизмами, и в настоящее время ясно, что существующий механизм образования скрытого изображения и видимых частиц серебра требует пересмотра.

Рассмотренная в настоящем обзоре новая теория объясняет не только образование скрытого изображения и механизм проявления, но также и большую часть физических и химических сторон светочувствительности. Эта теория была основана на экспериментальных данных и в свою очередь легла в основу ряда рабочих гипотез, которые могут оказаться полезными при планировании будущих исследовательских и технологических работ. Многие еще не решенные проблемы достойны внимания как физиков, так и химиков.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A b r i b a t M., *Photogr. J.* B92, 25 (1952).
2. A l l c o c k G. R., *Advanc. Phys. (Phil. Mag. Suppl.)* 5, 412 (1956).
3. A l l e m a n d C., R o s s e l J., *Helv. Phys. Acta* 27, 212 (1954).
4. A l l e m a n d C., R o s s e l J., *Helv. Phys. Acta* 27, 519 (1954).
5. A l l e n J. R., *Canad. J. Phys.* 31, 218 (1953).
6. A m m a n n - B r a s s H., *Sci. Industr. Photogr. (2)* 24, 399 (1953).
7. A m s l e r H., *Zeits. Elektrochem.* 57, 801 (1953).
8. А н а с т а с е в и ч В. С., Ф р е н к е л ь Я. И., *ЖЭТФ* 11, 127 (1941).
9. A r e n s H., *Zeits. wiss. Photogr.* 43, 120 (1948).
10. A r e n s H., *Veröff. wiss. Photo-Lab. Agva* 8, 8 (1954).
11. A r e n s H., *Veröff. wiss. Photo-Lab. Agva* 8, 17 (1954).
12. A r e n s H., E g g e r t J., K l e i n s c h r o d F. G., *Zeits. wiss. Photogr.* 42, 33 (1943).
13. Б а г д а с а р ь я н Х. С., *ЖФХ* 17, 336 (1943).
14. Б а г д а с а р ь я н Х. С., *Acta Phys.-Chim., СССР* 19, 421 (1944).
15. Б а г д а с а р ь я н Х. С., *Acta Phys.-Chim., СССР* 20, 441 (1945).
16. B a k e r E. A., *J. Photogr. Sci.* 4, 101 (1956).
17. B a l l a r d A. E., S t e v e n s G. W. W., Z u e h l k e C. W., *Photogr. Soc. Amer. J.* B 81, 27 (1952).
18. B e l l i o t H., *Sci. Industr. Photogr. (2)* 22, 81 (1951). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 248.)
19. B e l l i o t H., *Sci. Industr. Photogr. (2)* 23, 52 (1952).
20. B e r g W. F., *Trans. Faraday Soc.* 35, 445 (1939).
21. B e r g W. F., *Proc. Roy. Soc. A* 174, 559 (1940).
22. B e r g W. F., *Trans. Faraday Soc.* 39, 115 (1943).
23. B e r g W. F., *Photogr. J.* B87, 112 (1947).
24. B e r g W. F., *Rep. Progr. Phys. (London, Physical Society)* 11, 248 (1948). (Перевод: Химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1951, стр. 77.)
25. B e r g W. F., *Schweiz. Photodrsch.* 17, 38, 57, 77 (1952).
26. B e r g W. F., *J. Photogr. Sci.* 1, 2 (1953).
27. B e r g W. F., B u r t o n P. C., *Photogr. J.* B88, 84 (1948).
28. B e r g W. F., F o r d D. G., *Photogr. J.* B89, 31 (1949). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 157.)
29. B e r g W. F., M a r r i a g e A., S t e v e n s G. W. W., *J. Opt. Soc. Amer.* 31, 385 (1941).

30. Berg W. F., Marriage A., Stevens G. W. W., *Photogr. J.* **81**, 413 (1941).
31. Berry C. R., *Acta Cryst., Camb.* **2**, 393 (1949). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 36.)
32. Berry C. R., *Phys. Rev.* **82**, 422 (1951).
33. Berry C. R., *Phys. Rev.* **97**, 676 (1955).
34. Berry, C. R., Griffith R. L., *Acta Cryst., Camb.* **3**, 219 (1950).
35. Berry C. R., Griffith R. L., *Acta Cryst., Camb.* **6**, 94 (1953).
36. Berry C. R., Marino S. J., *Photogr. Sci. Technique* **2**, 149 (1955).
37. Biltz M., *J. Opt. Soc. Amer.* **39**, 994 (1949). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 285.)
38. Biltz M., *Zeits. Naturforsch.* **6a**, 336 (1951).
39. Biltz M., *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 1952 (1952).
40. Birr E. J., *Zeits. wiss. Photogr.* **47**, 2 (1952).
41. Birr E. J., *Zeits. wiss. Photogr.* **47**, 72 (1952).
42. Birr E. J., *Zeits. wiss. Photogr.* **48**, 103 (1953).
43. Birr E. J., *Zeits. wiss. Photogr.* **49**, 1 (1954).
44. Birr E. J., *Zeits. wiss. Photogr.* **49**, 261 (1954).
45. Birr E. J., *Zeits. wiss. Photogr.* **50**, 107 (1955).
46. Birr E. J., *Zeits. wiss. Photogr.* **50**, 124 (1955).
47. Blake R. K., U. S. Pat. № 2533990, 1950.
48. Bodenstein M., *Naturwissenschaften* **28**, 145 (1940).
49. Bodenstein M., *Abh. Preuss. Akad. Wiss.*, № 19, 1 (1941).
50. Boissonnas C. G., *Sci. Industr. Photogr.* (2) **20**, 361 (1949). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 153.)
51. Boissonnas C. G., *Experientia* **5**, 282 (1949).
52. Boissonnas C. G., *Comptes Rendus, Paris* **230**, 1278 (1950).
53. Boissonnas C. G., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, London, Butterworths, 1951, стр. 36.
54. Bourne B. P., Loening E. E., *J. Photogr. Sci.* **1**, 159 (1953).
55. Bradley D. E., *Brit. J. Appl. Phys.* **5**, 96 (1954).
56. Brooker L. G. S., *The Theory of the Photographic Process*, New York, Macmillan, 1954, стр. 371.
57. Brooker L. G. S., XIV International Congress of Pure and Applied Chemistry, Zürich, *Experientia Suppl.*, стр. 229.
58. Brooker L. G. S., White F. L., Heseltine D. W., Keyes G. H., Dent S. G., Van Lare E. J., *J. Photogr. Sci.* **1**, 173 (1953).
59. Brooker L. G. S., White F. L., Sprague R. H., Dent S. G., Van Zandt G., *Chem. Rev.* **41**, 325 (1947).
60. Brown F. C., *Phys. Rev.* **92**, 502 (1953).
61. Brown F. C., *Phys. Rev.* **97**, 355 (1955).
62. Burrow J. H., Mitchell J. W., *Phil. Mag.* **45**, 208 (1954).
63. Burton P. C., *Photogr. J.* **B86**, 62 (1946).
64. Burton P. C., *Photogr. J.* **B88**, 13 (1948).
65. Burton P. C., *Photogr. J.* **B88**, 123 (1948).
66. Burton P. C., Berg W. F., *Photogr. J.* **B86**, 2 (1946).
67. Burton W. K., Cabrera N., *Disc. Faraday Soc.* **5**, 33 (1949).
68. Burton W. K., Cabrera N., *Disc. Faraday Soc.* **5**, 40 (1949).
69. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., *Phil. Trans. Roy. Soc A243*, 299 (1951).
70. Capstaff J. G., Bullock E. R., *J. Franklin Inst.* **190**, 871 (1920).
71. Carroll B. H., Hubbard D., *Bur. Stand. J. Res., Wash.* **7**, 219 (1931).
72. Carroll B. H., Hubbard D., *Bur. Stand. J. Res., Wash.* **11**, 743 (1933).
73. Carroll B. H., Hubbard D., *Bur. Stand. J. Res., Wash.* **12**, 329 (1934).
74. Carroll B. H., West W., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, London, Butterworths, 1951, стр. 162. (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, стр. 242.)
75. Chateau H., Pouradier J., *Sci. Industr. Photogr.* (2) **25**, 3 (1954).
76. Чибисов К. В., *Zeits. wiss. Photogr.* **51**, 59 (1956).
77. Чибисов К. В., Титов А. А., Михайлова А. А., *ДАН СССР* **78**, 319 (1951).
78. Чибисов К. В., Титов А. А., Михайлова А. А., *ДАН СССР* **84**, 547 (1952).
79. Clark P. V. McD., Mitchell J. W., *J. Photogr. Sci.* **4**, 1 (1956).
80. Damschroder R. E., U. S. Pat. № 2597856, 1949.
81. Данков П. Д., *ДАН СССР* **24**, 773 (1939).
82. Данков П. Д., Рочетков А. А., *ДАН СССР* **26**, 785 (1940).
83. Davies K. N., Holliday A. K., *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1061 (1952).
84. Davies K. N., Holliday A. K., *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1066 (1952).

85. Debot R., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, стр. 675 (1941).
86. Debot R., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, стр. 126 (1942).
87. Debot R., Mem. Soc. Roy. Sci. Liège (4) 6, 91 (1942).
88. Demers P., Canad. J. Res. A28, 628 (1950). (Перевод: Фотографический метод в ядерной физике, сб., ИЛ, 1952, стр. 88.)
89. Demers P., Sci. Industr. Photogr. (2) 23, 1 (1952).
90. Demers P., Canad. J. Phys. 32, 538 (1954).
91. Dickinson H. O., Photogr. J. B88, 97 (1948).
92. Dickinson H. O., Photogr. J. B90, 142 (1950).
93. Dickinson H. O., J. Photogr. Sci. 2, 50 (1954).
94. Ebert I., Teltow J., Ann. Phys., Lpz. (6) 15, 268 (1955).
95. Eggert J., Zeits. Elektrochem. 32, 491 (1926).
96. Eggert J., Biltz M., Trans. Faraday Soc. 34, 892 (1938).
97. Eggert J., Biltz M., Veröffentl. wiss. Zentral-Lab. Photogr. Abt. Agfa 6, 23 (1939).
98. Eggert J., Biltz M., Zeits. wiss. Photogr. 39, 140 (1940).
99. Eggert J., Kleinschrod F. G., Veröffentl. wiss. Zentral-Lab. Photogr. Abt. Agfa 6, 37 (1939).
100. Eggert J., Kleinschrod F. G., Zeits. wiss. Photogr. 39, 155 (1940).
101. Eggert J., Kleinschrod F. G., Zeits. wiss. Photogr. 39, 165 (1940).
102. Eggert J., Meidinger W., Arens H., Helv. Chim. Acta 31, 1163 (1948).
103. Eggert J., Okamoto Y., Zeits. Elektrochem. 60, 71 (1956).
104. Eggert J., Okamoto Y., Zeits. Elektrochem. 60, 500 (1956).
105. Eggert J., Rahts W., Handbuch der Physik, Berlin, Springer 19, 606, 1928.
106. Evans C. H., Hirschlaiff E., J. Opt. Soc. Amer. 29, 164 (1939).
107. Evans T., Hedges J. M., Mitchell J. W., J. Photogr. Sci. 73 (1955).
108. Evans T., Mitchell J. W., Defects in Crystalline Solids, London, Physical Society, 1955, стр. 409.
109. Fajans K., Frankenburg W., Zeits. phys. Chem. 105, 255 (1923).
110. Fajans K., Karagunis G., Zeits. phys. Chem. B5, 385 (1929).
111. Fajans K., Steiner W., Zeits. phys. Chem. 125, 307 (1927).
112. Falla L., Sci. Industr. Photogr. (2) 23, 48 (1952). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 265.)
113. Falla L., Sci. Industr. Photogr. (2) 23A, 46 (1955). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 422.)
114. Falla L., Sci. Industr. Photogr. (2) 23A, 46 (1955). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 433.)
115. Falla L., Sci. Industr. Photogr. (2) 25, 348 (1954).
116. Falla L., Sci. Industr. Photogr. (2) 26, 31 (1955).
117. Falla L., Sci. Industr. Photogr. (2) 26, 81 (1955).
118. Farnell G. C., Phil. Mag. 43, 289 (1952).
119. Farnell G. C., Burton P. C., Fundamental Mechanism of Photographic Sensitivity, London, Butterworths, 1951, стр. 61.
120. Farnell G. C., Burton P. C., Hallama R., Phil. Mag. 41, 157, 545 (1950).
121. Fleischmann R., Ann. Phys., Lpz. (5) 5, 73 (1930).
122. Fortmiller L., James T. H., Photogr. Soc. Amer. J. 17B, 102 (1951).
123. Fortmiller L., James T. H., Photogr. Soc. Amer. J. 18B, 76 (1952).
124. Fortmiller L., James T. H., Photogr. Soc. Amer. J. 19B, 109 (1953).
125. Fortmiller L., James T. H., Quirk R. F., Vanselow W., J. Opt. Soc. Amer. 40, 487 (1950).
126. Forty A. J., Advanc. Phys. (Phil. Mag. Suppl.) 3, 1 (1954).
127. Franck J., Livingstone R., Rev. Mod. Phys. 21, 505 (1949).
128. Franck J., Teller E., J. Chem. Phys. 6, 861 (1938).
129. Frank F. C., Disc. Faraday Soc. 5, 48, 67 (1949).
130. Frank F. C., Advanc. Phys. (Phil. Mag. Suppl.) 1, 91 (1952).
131. Frank F. C., Zeits. Elektrochem. 56, 429 (1952).
132. Френкель Я. И., Zeits. Elektrochem., 56, 429 (1952).
133. Friauf R. J., J. Chem. Phys. 22, 1329 (1954).
134. Frieser H., Klein E., Mitteil. Forschungslab. Agfa Leverkusen-Minchen 1, 1 (1955).
135. Fujisawa S., Mizuki E., Bull. Soc. Sci. Photogr. Japan 14, 9 (1951).
136. Fujisawa S., Mizuki E., Kubotera K., Wissenschaftliche Photographie, Darmstadt, Helwich, 1957.
137. Gay P., Hirsch P. B., Thorp J. S., Keller J. N., Proc. Phys. Soc. B64, 374 (1951).
138. Gilleo M. A., Phys. Rev. 90, 364 (1953).
139. Gilleo M. A., Phys. Rev. 91, 534 (1953).

140. Goddard P. E., Urbach F., J. Chem. Phys. **20**, 1975 (1952).
141. Гренишин С. Г., Мняков И. М., ДАН СССР **96**, 459 (1954).
142. Griffin L. J., Phil. Mag. **41**, 196 (1950).
143. Grimley T. B., Thesis, University of Bristol, 1950.
144. Grimley T. B., Proc. Roy. Soc. A**201**, 40 (1950).
145. Grimley T. B., Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, London, Butterworths, 1951, стр. 46.
146. Grimley T. B., Mott N. F., Disc. Faraday Soc. **1**, 3 (1947).
147. Gurney R. W., Mott N. F., Proc. Roy. Soc. A**164**, 151 (1938).
(Перевод: Успехи химии **1**, 1755 (1938).)
148. Hall C. E., Schoen A. L., J. Opt. Soc. Amer. **31**, 281 (1941).
149. Hamilton J. F., Hamam F. A., Brady L. E., J. Appl. Phys. **27**, 874 (1956).
150. Hamam F. A., Comer J. J., J. Appl. Phys. **24**, 1495 (1953).
151. Hautot A., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, p. 200 (1945).
152. Hautot A., Sci. Industr. Photogr. (2) **19**, 281 (1948).
153. Hautot A., Sci. Industr. Photogr. (2) **21**, 241 (1950). (Перевод: Химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1951, стр. 171.)
154. Hautot A., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **20**, 249 (1951).
155. Hautot A., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **20**, 400 (1951).
156. Hautot A., Debot R., Photogr. J. **B88**, 139 (1948).
157. Hautot A., Falla L., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **11**, 298 (1942).
158. Hautot A., Sauvenier H., Sci. Industr. Photogr. (2) **20**, 286 (1949).
159. Hautot A., Sauvenier H., Sci. Industr. Photogr. (2) **22**, 201 (1951).
160. Hautot A., Sauvenier H., Zeits. Naturf. **6a**, 370 (1951). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 407.)
161. Hautot A., Sauvenier H., Sci. Industr. Photogr. (2) **24**, 232 (1953).
162. Hautot A., Sauvenier H., Sci. Industr. Photogr. (2) **24**, 257 (1953).
(Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 179.)
163. Hautot A., Sauvenier H., Sci. Industr. Photogr. (2) **24**, 429 (1953).
164. Hautot A., Sauvenier H., Sci. Industr. Photogr. (2) **26**, 201 (1955).
165. Hautot A., Sauvenier H., Sci. Industr. Photogr. (2) **28**, 1 (1957).
166. Hautot A., Sauvenier H., Sci. Industr. Photogr. (2) **28**, 57 (1957).
167. Haynes J. R., Shockley W., Report on Conference on Strength of Solids, London, Physical Society, 1948, стр. 151.
168. Haynes J. R., Shockley W., Phys. Rev. **82**, 935 (1951).
169. Hecht K., Zeits. Phys. **77**, 235 (1932).
170. Hedges J. M., Mitchell J. W., Phil. Mag. **44**, 223 (1953). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 9.)
171. Hedges J. M., Mitchell J. W., Phil. Mag. **44**, 357 (1953). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 11.)
172. Van Heerden P. J., Thesis, University of Utrecht, 1945.
173. Van Heerden P. J., Physica **16**, 505 (1950).
174. Van Heerden P. J., Milatz J. M. W., Physica **16**, 517 (1950).
175. Herz R. H., Grounseil G. V., Wissenschaftliche Photographie, Darmstadt, Helvich, 1957.
176. Hickman K. C. D., Photogr. J. **67**, 34 (1927).
177. Hilsch R., Pohl R. W., Zeits. Phys. **64**, 606 (1930).
178. Hilsch R., Pohl R. W., Zeits. Phys. **77**, 421 (1932).
179. Hirsch P. B., Kellar J. N., Proc. Phys. Soc. B**64**, 369 (1951).
180. Hoerlin H., Mueller F. W. H., J. Opt. Soc. Amer. **40**, 246 (1950).
181. Holliday A. K., Davies K. N., Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, London, Butterworths, 1951, стр. 56.
182. Huse E., Muelendyke C. E., Photogr. J. **66**, 306 (1926).
183. Jaenicke W., Kruger A., Hauffe K., Zeits. phys. Chem. **197**, 161 (1951).
184. Jaenicke W., Schott C., Zeits. Elektrochem. **59**, 956 (1955).
185. Jaenicke W., Tischer R. P., Gerischer H., Zeits. Elektrochem. **59**, 448 (1955).
186. James T. H., J. Amer. Chem. Soc. **62**, 536, 1649, 1654, 3411 (1940).
187. James T. H., J. Chem. Phys. **11**, 338 (1943).
188. James T. H., J. Chem. Phys. **12**, 453 (1944).
189. James T. H., J. Chem. Phys. **14**, 536 (1946).
190. James T. H., J. Chem. Educ. **23**, 595 (1946).
191. James T. H., J. Coll. Sci. **3**, 447 (1948).
192. James T. H., Advances in Catalysis (New York, Academic Press) **2**, 105 (1950).
(Перевод: Успехи катализа, ИЛ).
193. James T. H., Science and Applications of Photography, London, Royal Photographic Society, 1955, стр. 155.

194. James T. H., Vanselow W., *Photogr. Soc. Amer. J.* **15**, 688 (1949).
195. James T. H., Vanselow W., *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5617 (1951).
196. James T. H., Vanselow W., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2374 (1952).
197. James T. H., Vanselow W., *J. Photogr. Sci.* **1**, 133 (1953).
198. James T. H., Vanselow W., *J. Phys. Chem.* **57**, 725 (1953).
199. James T. H., Vanselow W., *J. Phys. Chem.* **58**, 894 (1954).
200. James T. H., Vanselow W., Quirk R. F., *Photogr. Soc. Amer. J.* **14**, 349 (1948).
201. James T. H., Vanselow W., Quirk R. F., *Photogr. Soc. Amer. J.* **19B**, 170 (1953).
202. Jelley E. E., *Nature, Lond.* **138**, 1009 (1936).
203. Jelley E. E., *Nature, Lond.* **139**, 378, 631.
204. Jenny L., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity* London, Butterworths, 1951, стр. 259.
205. Johnston W. G., *Phys. Rev.* **98**, 1777 (1955).
206. Jost W., *J. Chem. Phys.* **1**, 466 (1933).
207. Jost W., *Trans. Faraday Soc.* **34**, 860 (1938).
208. Jost W., Mennenöh S., *Zeits. phys. Chem.* **196**, 188 (1950).
209. Jost W., Mennenöh S., Miller F. H., *Zeits. Naturf.* **4a**, 227 (1949).
210. Jost W., Nehlep G., *Zeits. phys. Chem.* **B32**, 1 (1936).
211. Jost W., Nehlep G., *Zeits. phys. Chem.* **34**, 350 (1936).
212. Jung L., Stasiw O., Teltow J., *Zeits. phys. Chem.* **198**, 186 (1951).
213. Kaiser W., *Zeits. Phys.* **132**, 497 (1952).
214. Kanazaki H., *Phys. Rev.* **81**, 884 (1951). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 34.)
215. Kanazaki H., *Photographic Sensitivity*, Tokyo, Maruzen, 1956, стр. 15.
216. Katz E., *J. Chem. Phys.* **17**, 1132 (1949).
217. Katz E., *J. Chem. Phys.* **18**, 499 (1950).
218. Keith H. D., Mitchell J. W., *Phil. Mag.* **42**, 1331 (1951). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 41.)
219. Keith H. D., Mitchell J. W., *Phil. Mag.* **44**, 877 (1953).
220. Klein E., *Photogr. Korr.* **90**, 52 (1954).
221. Koch E., Wagner C., *Zeits. phys. Chem.* **B38**, 295 (1937).
222. Kooy J. N., Burgers W. G., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **67**, 21 (1948).
223. Kornfeld G., *J. Opt. Soc. Amer.* **39**, 490 (1949).
224. Kornfeld G., James T. H., *J. Opt. Soc. Amer.* **33**, 615 (1943).
225. Koslowsky R., *Zeits. wiss. Photogr.* **46**, 65 (1951).
226. Koslowsky R., *Photogr. Korr.* **89**, 205 (1953).
227. Kossel W., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 135 (1927).
228. Kreveld A. van, Jurriens H. J., *Physica* **4**, 285, 297 (1937).
229. Krummengerl T., *Sci. Industr. Photogr.* (2) **23A**, 171 (1952). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 106.)
230. Krummengerl T., *Science and Applications of Photography*, London, Royal Photographic Society, 1955, стр. 86.
231. Kuhn H., *Helv. Chim. Acta* **31**, 1141 (1948).
232. Kurnick S. W., *J. Chem. Phys.* **20**, 218 (1952).
233. Larsen E. T., Mueller F. W. H., Hoerlin H., *J. Phys. Chem.* **57**, 802 (1953).
234. Leermakers J. A., Carroll B. H., Staud C. J., *J. Chem. Phys.* **5**, 878 (1937).
235. Lehfeldt W., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1**, 171 (1935).
236. Leidheiser H., Cook F. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 617 (1954).
237. Lescynski W., *Zeits. wiss. Photogr.* **24**, 261, 275 (1926).
238. Levenson G. I. P., *J. Photogr. Sci.* **2**, 72 (1954).
239. Levenson G. I. P., James T. H., *J. Photogr. Sci.* **2**, 169 (1954).
240. Levenson G. I. P., Tabor J. H., *Sci. Industr. Photogr.* (2) **23A**, 295 (1952).
241. Loening E. E., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, London, Butterworths, 1951, стр. 126. (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 363.)
242. Loening E. E., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, London, Butterworths, 1951, стр. 149.
243. Loening E. E., *Photogr. J.* **B92**, 126 (1952).
244. Loening E. E., *Sci. Industr. Photogr.* (2) **23A**, 199 (1953). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 143.)
245. Loening E. E., Sutherns E. A., Bourne B. P., *J. Photogr. Sci.* **2**, 160 (1954).
246. Lowe W. G., Jones J. E., *U. S. Pat.* № 2604397, 1948.

247. Lowe W. G., Jones J. E., Roberts H. E., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, London, Butterworths, 1951, стр. 112. (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 341.)
248. Lottermoser A., *Zeits. phys. Chem.* **60**, 451 (1907).
249. Lottermoser A., *Zeits. phys. Chem.* **62**, 284, 359 (1908).
250. Luckey G. W., *J. Phys. Chem.* **57**, 791 (1953).
251. Luckey G. W., *Photogr. Sci. Technique* **1**, 115 (1954).
252. Luckey G. W., *J. Chem. Phys.* **23**, 882 (1955).
253. Luckey G. W., West W., *J. Chem. Phys.* **24**, 879 (1956).
254. Maerker R. E., *J. Opt. Soc. Amer.* **44**, 625 (1954).
255. Martienssen W., *Naturwissenschaften* **38**, 482 (1951).
256. Martienssen W., *Zeits. Phys.* **131**, 488 (1952).
257. Martienssen W., Pick H., *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen A11*, 117 (1952).
258. Martienssen W., Pick H., *Zeits. Phys.* **135**, 309 (1953).
259. Martienssen W., Pick H., *Science and Applications of Photography*, London, Royal Photographic Society, 1955, стр. 110.
260. Martienssen W., Pohl R. W., *Zeits. Phys.* **133**, 153 (1952).
261. Mees C. E. K., *Science and Applications of Photography*, London, Royal Photographic Society, 1955, стр. 7.
262. Meidinger W., *Phys. Zeits.* **41**, 277 (1940).
263. Meidinger W., *Fortschr. Photogr.* **3**, 1 (1944).
264. Meidinger W., *Zeits. wiss. Photogr.* **44**, 1, 137 (1949).
265. Meier H., *Zeits. Elektrochem.* **58**, 859 (1954).
266. Мейкляр И. В., *ДАН СССР* **54**, 705 (1946).
267. Мейкляр И. В., Пущейко Е. К., *ДАН СССР* **73**, 63 (1950).
268. Mennenö S., *Zeits. Elektrochem.* **54**, 433 (1950).
269. Mitchell J. W., *Sci. Industr. Photogr. (2)* **19**, 361 (1948).
270. Mitchell J. W., *Phil. Mag.* **40**, 249 (1949). (Перевод: Химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1951, стр. 143.)
271. Mitchell J. W., *Phil. Mag.* **40**, 667 (1949).
272. Mitchell J. W., *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* **20**, 300 (1951).
273. Mitchell J. W., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, London, Butterworths, 1951, стр. 242. (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 109.)
274. Mitchell J. W., *Sci. Industr. Photogr. (2)* **23**, 457 (1952).
275. Mitchell J. W., *Sci. Industr. Photogr. (2)* **23A**, 213 (1953).
276. Mitchell J. W., *J. Photogr. Sci.* **1**, 110 (1953). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 52.)
277. Mitchell J. W., *Zeits. Phys.* **138**, 381 (1954).
278. Mitchell J. W., *Science and Applications of Photography*, London, Royal Photographical Society, 1955, стр. 68, 69, 73.
279. Mitchell J. W., *Chemistry of the Solid State*, London, Butterworths, 1955, стр. 311. (Перевод готовится к печати, ИЛ.)
280. Mitchell J. W., *Zeits. Elektrochem.* **60**, 557 (1956).
281. Mitchell J. W., *J. Photogr. Sci.* **5**, 49 (1957).
282. Mitchell J. W., *Die photographische Empfindlichkeit*, Darmstadt, Verlag Helwich, 1957.
283. Mitchell J. W., *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, New York, John Wiley, 1957.
284. Mitchell J. W., *Wissenschaftliche Photographie*, Darmstadt, Helwich, 1957.
285. Mizuki E., Fujisawa S., *Photographic Sensitivity*, Tokyo, Maruzen, 1956, p. 97.
286. Moffitt W. E., *Proc. Phys. Soc.* **A63**, 700 (1950).
287. Moser F., Urbach F., *Phys. Rev.* **102**, 1519 (1956).
288. Mott N. F., *Rep. Progr. Phys.* **6**, 186 (1939), London, Physical Society.
289. Mott N. F., *Photogr. J.* **81**, 62 (1941).
290. Mott N. F., *J. Phys. Radium* **7**, 249 (1946).
291. Mott N. E., *Photogr. J.* **B88**, 119 (1948).
292. Mott N. F., Gurney R. W., *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, Clarendon press, 1948. (Перевод: Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.)
293. Mueller F. W. H., *J. Opt. Soc. Amer.* **39**, 494 (1949).
294. Mueller F. W. H., *Science and Applications of Photography*, London, Royal Photographic Society, 1949, стр. 13.
295. Nabarro F. R. N., *Advanc. Phys. (Phil. Mag. Suppl.)* **1**, 269 (1952).
296. Nail N. R., Moser F., Urbach F., *J. Opt. Soc. Amer.* **46**, 218 (1956).
297. Nelson R. C., *J. Opt. Soc. Amer.* **46**, 10, 13, 1016 (1956).
298. Noddack W., Meier H., *Zeits. Elektrochem.* **57**, 691 (1953).

299. Noddack W., Eckert G., Meier H., Zeits. Elektrochem. 56, 735 (1952). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 231.)
300. Nye J. F., Nature, Lond. 161, 367 (1948).
301. Nye J. F., Nature, Lond. 162, 299 (1948).
302. Oh-yama Y., J. Soc. Sci. Japan 10, 115 (1947).
303. Oh-yama Y., J. Soc. Sci. Japan 11, 1 (1947).
304. Oh-yama Y., Photographic Sensitivity, Tokyo, Maruzen, 1956, стр. 133.
305. Okamoto Y., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, № 8, 14, 275 (1956).
306. Pashley D. W., Acta Cryst., Camb. 3, 163 (1950).
307. Pashley D. W., Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, London, Butterworths, 1951, стр. 39.
308. Pashley D. W., Acta Cryst., Camb. 5, 850 (1952).
309. Pashley D. W., Proc. Phys. Soc. A65, 33 (1952).
310. Pashley D. W., Sci. Industr. Photogr. (2) 23A, 17 (1952).
311. Pashley D. W., Phil. Mag. 43, 1208 (1952).
312. Pick H., Naturwissenschaften 38, 323 (1951).
313. Pick H., Pohl R. W., Zeits. Naturf. 6a, 360 (1951). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 100.)
314. Pitts E., J. Chem. Phys. 22, 56 (1954).
315. Pouradier J., Chateau H., Sci. Industr. Photogr. (2) 25, 188 (1954).
316. Pouradier J., Roman J., Sci. Industr. Photogr. (2) 23, 4 (1952).
317. Randall J. T., Trans. Faraday Soc. 35, 2 (1939).
318. Raynaud H., Pouradier J., J. Chim. Phys. 52, 133 (1955).
319. Raynaud H., Pouradier J., Sci. Industr. Photogr. (2) 26, (1955).
320. Rexer E., Zeits. Phys. 70, 159 (1931).
321. Rexer E., Zeits. Phys. 75, 777 (1932).
322. Rexer E., Zeits. Phys. 76, 735 (1932).
323. Russell G., J. Photogr. Sci. 4, 94 (1956).
324. Sauvenier H., Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, London, Butterworths, 1951, стр. 215.
325. Sauvenier H., Sci. Industr. Photogr. (2) 25, 271 (1954).
326. Scheibe G., Zeits. angew. Chem. 49, 563 (1936).
327. Scheibe G., Zeits. angew. Chem. 50, 51, 212 (1937).
328. Scheibe G., Naturwissenschaften 25, 75, 474, 795 (1937).
329. Scheibe G., Koll. Zeits. 82, 1 (1938).
330. Scheibe G., Zeits. Elektrochem. 52, 283 (1948).
331. Scheibe G., Zeits. Elektrochem. 56, 723 (1952). (Перевод: физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 219.)
332. Scheibe G., Kandler L., Naturwissenschaften 26, 412 (1938).
333. Scholz A., Zeits. Phys. 137, 207 (1954).
334. Scholz A., Ann. Phys., Lpz. (6) 19, 175 (1956).
335. Schöne E., Zeits. Phys. 136, 52 (1953).
336. Schöne E., Stasiw O., Teltow J., Zeits. phys. Chem. 197, 145 (1951).
337. Seifert G., Stasiw O., Zeits. Phys. 140, 97 (1955).
338. Seifert G., Stasiw O., Volke C., Naturwissenschaften 41, 58 (1954).
339. Seitz F., Phys. Rev. 79, 890 (1950).
340. Seitz F., Phys. Rev. 79, 1002 (1950).
341. Seitz F., Phys. Rev. 79, 1003 (1950).
342. Seitz F., Phys. Rev. 80, 239 (1950).
343. Seitz F., Rev. Mod. Phys. 23, 328 (1951).
344. Seitz F., Imperfections in Nearly Perfect Crystals, New York, John Wiley, 1952, стр. 3.
345. Seitz F., Photographic Sensitivity, Tokyo, Maruzen 1956, стр. 5, 136.
346. Shapiro I., Kolthoff I. M., J. Chem. Phys. 15, 41 (1947). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 17.)
347. Sheppard S. E., Photogr. J. 65, 380 (1925).
348. Sheppard S. E., Colloid Symposium Monograph 3, 76, 1925.
349. Sheppard S. E., British Pat. 235 211, 1925.
350. Sheppard S. E., Brit. J. Photogr. 73, 33 (1926).
351. Sheppard S. E., Photogr. J. 68, 397 (1928).
352. Sheppard S. E., Graham C. L., J. Franklin Inst. 230, 619 (1940).
353. Sheppard S. E., Lambert R. G., Walker R. D., J. Chem. Phys. 7, 265, 426 (1939).
354. Sheppard S. E., Lambert R. G., Walker R. D., J. Chem. Phys. 9, 96 (1941).
355. Sheppard S. E., Trivelli A. P. H., Loveland R. P., J. Franklin Inst. 200, 51 (1925).

356. Sheppard S. E., Trivelli A. P. H., Wightman E. P., *Photogr. J.* **67**, 281 (1927).
357. Sheppard S. E., Vanselow W., Hall V. C., *J. Phys. Chem.* **33**, 1403 (1929).
358. Sheppard S. E., Vanselow W., Happ G. P., *J. Phys. Chem.* **44**, 411 (1940).
359. Simpson J. H., *Proc. Roy. Soc. A* **197**, 269 (1949).
360. Simpson J. H., *Proc. Roy. Soc.* **231**, 308 (1955).
361. Simpson W. T., *J. Chem. Phys.* **15**, 414 (1947).
362. Slade R. E., Toy F. C., *Proc. Roy. Soc. A* **97**, 181 (1920).
363. Smekal A., Bericht über der VIII Internationalen Kongress, Dresden, Leipzig, Barth, 1932, стр. 34.
364. Smith L. P., *Semi-Conducting Materials*, Ed. H. K. Henisch, London, Butterworths, 1951, p. 114.
365. Spence J., Carroll B. H., *J. Phys. Chem.* **52**, 1090 (1948).
366. Sonoike S., *J. Appl. Phys. Japan* **22**, 19 (1953).
367. Sonoike S., *Photographic Sensitivity*, Tokyo, Maruzen, 1956, стр. 59.
368. Stasiw O., Journées internationales de science photographique, Paris, *Revue d'Optique*, 1949, стр. 48.
369. Stasiw O., *Ann. Phys., Lpz.* (6) **5**, 151 (1949).
370. Stasiw O., *Zeits. Phys.* **127**, 522 (1950).
371. Stasiw O., *Zeits. Phys.* **130**, 39 (1951). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 59.)
372. Stasiw O., *Zeits. Phys.* **134**, 106 (1952).
373. Stasiw O., *Zeits. Elektrochem.* **56**, 749 (1952).
374. Stasiw O., *Sci. Industr. Photogr.* (2) **23A**, 12 (1953).
375. Stasiw O., *Zeits. Phys.* **138**, 246 (1954).
376. Stasiw O., *Halbleiterprobleme*, Braunschweig, Vieweg **2**, 184 (1955).
377. Stasiw O., Teltow J., *Ann. Phys. Lpz.* (5) **40**, 181 (1941).
378. Stasiw O., Teltow J., *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, 155 (1944).
379. Stasiw O., Teltow J., *Zeits. Naturf.* **6a**, 363 (1951). (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 73.)
380. Staube H., *Zeits. Elektrochem.* **60**, 563 (1956).
381. Stauffer R. E., Smith W. F., U. S. Pat. 2598079, 1948.
382. Steigmann, *Chem. Zeits.* **46**, 234 (1924).
383. Steigmann, *Koll. Zeits.* **46**, 57 (1928).
384. Steigmann, *Koll. Zeits.* **53**, 318 (1930).
385. Steigmann, *Koll. Zeits.* **122**, 171 (1951).
386. Steigmann, *Sci. Industr. Photogr.* (2) **23**, 256 (1952).
387. Steigmann, *Sci. Industr. Photogr.* (2) **23**, 354.
388. Steigmann, *Sci. Industr. Photogr.* (2) **24**, 179 (1953).
389. Steigmann, *Industr. Photogr.* (2) **24**, 217 (1953).
390. Steigmann, *Industr. Photogr.* (2) **24**, 386 (1953).
391. Steigmann, *Industr. Photogr.* (2) **25**, 190 (1954).
392. Steigmann, *Industr. Photogr.* (2) **26**, 289 (1955).
393. Steigmann, *Industr. Photogr.* (2) **27**, 223 (1956).
394. Stevens G. W. W., *Photogr. J.* **82**, 42 (1942).
395. Stevens G. W. W., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, London, Butterworths, 1951, стр. 227.
396. Stevens G. W. W., *J. Photogr. Sci.* **1**, 122 (1953).
397. Stevens G. W. W., *Sci. Industr. Photogr.* (2) **23A**, 194 (1953). (Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 133.)
398. Stranski I. N., *Z. phys. Chem.* **136**, 259 (1928).
399. Suptitz P., *Wissenschaftliche Photographie*, Darmstadt, Helwich, 1957.
400. Sutherns E. A., *J. Photogr. Sci.* **4**, 83 (1956).
401. Sutherns E. A., Loening E. E., *J. Photogr. Sci.* **4**, 148 (1956).
402. Sutherns E. A., Loening E. E., *J. Photogr. Sci.* **4**, 154 (1956).
403. Suzuki S., *Photographic Sensitivity*, Tokyo, Maruzen, 1956, стр. 39.
404. Taft E., Apker L., *Phys. Rev.* (1957) (в печати).
405. Teltow J., *Ann. Phys., Lpz.* (6) **5**, 63 (1949).
406. Teltow J., *Ann. Phys. Lpz.* (6) **5**, 71 (1949).
407. Teltow J., *Zeits. phys. Chem.* **195**, 197 (1950).
408. Teltow J., *Zeits. phys., Chem.* **195**, 213 (1950).
409. Teltow J., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, London, Butterworths, 1951, стр. 33. (Перевод: физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 78.)
410. Teltow J., *Sci. Industr. Photogr.* (2) **23**, 302 (1952).
411. Teltow J., *Zeits. Elektrochem.* **56**, 767 (1952). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 85.)

412. Teltow J., Halbleiterprobleme (Braunachweig, Vieweg) 3, 26 (1956).
413. Toy F. C., Harrison G. B., Proc. Roy. Soc. A127, 613, 629 (1930).
414. Trillat J. J., Comptes Rendus, Paris 233, 1188 (1951).
415. Trillat J. J., Acta Cryst., Camb. 5, 471 (1952).
416. Trillat J. J., Sci. Industr. Photogr. (2) 23, 129 (1952).
417. Trillat J. J., Comptes Rendus, Paris 236, 60 (1953).
418. Trivelli A. P. H., Arch. neerland. Sci. exakt. natur. (2) 14, 339 (1909).
419. Trivelli A. P. H., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 42, 714 (1923).
420. Trivelli A. P. H., J. Franklin Inst. 209, 373 (1930).
421. Trivelli A. P. H., Smith W. E., Photogr. J. 79, 330 (1939).
422. Trivelli A. P. H., Smith W. F., Photogr. J. 80, 285 (1940).
423. Tubandt C., Wien-Hürns Handbuch d. Experimentalphysik (Leipzig, Akad. Verlag) 12, 384 (1952).
424. Tutihasi S., Phys. Rev. 105, 882 (1957).
425. Umano S., Photographic Sensitivity, Tokyo, Maruzen. 1956, стр. 129.
426. Urbach F., IX International Photographic Conference, Paris, Revue d'Optique, 1935, стр. 432.
427. Urbach F., Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
428. Urbach F., Urbach A., Acta Phys. Austriaca 3, 422 (1950).
429. Urbach F., Wolinski A., Wien, Akad. Ver. 147, 31 (1938).
430. Vanselow W., Colton E. K., Wiegand E. J., Photogr. Soc. Amer. J. 16B, 97 (1950).
431. Vanselow W., James T. H., Photogr. Soc. Amer. J. 16, 21 (1950).
432. Vanselow W., James T. H., Photogr. Soc. Amer. J. 19B, 36 (1953). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 478.)
433. Vanselow W., Quirk R. F., James T. H., Photogr. Soc. Amer. J. 19B, 66 (1953).
434. Vanselow W., Quirk R. F., Leermakers J. A., Photogr. Soc. Amer. J. 14, 675 (1949).
435. Vanselow W., Sheppard S. E., J. Phys. Chem. 33, 331 (1929).
436. Vassy A., Vassy E., Comptes Rendus, Paris 226, 1183 (1948).
437. Verma A. R., Phil. Mag. 42, 1005 (1951).
438. Volke C., Zeits. Phys. 138, 623 (1954).
439. Volke C., Ann. Phys., Lpz. (6), 19, 203 (1956).
440. Vuille R., Sci. Industr. Photogr. (2) 22, 219 (1951).
441. Vuille R., Helv. Chim. Acta 37, 2264 (1954).
442. Vuille R., Helv. Chim. Acta 37, 2271 (1954).
443. Wagner C., Beyer J., Zeits. phys. Chem. B32, 113 (1936).
444. Waller C., Collins R. B., Dodd E. C., U. S. Pat. № 2 399038.
445. Webb J. H., J. Opt. Soc. Amer. 32, 299 (1942).
446. Webb J. H., J. Opt. Soc. Amer. 40, 3 (1950).
447. Webb J. H., J. Opt. Soc. Amer. 40, 197 (1950).
448. Webb J. H., J. Appl. Phys. 26, 1309 (1955).
449. Webb J. H., Berg W. F., The Theory of the Photographic Process, New York, Macmillan, 1954, стр. 204.
450. Webb J. H., Evans C. H., J. Opt. Soc. Amer. 28, 249 (1938).
451. Webb J. H., Evans C. H., J. Opt. Soc. Amer. 28, 431 (1938).
452. Webb J. H., Evans C. H., J. Opt. Soc. Amer. 30, 445 (1940).
453. West W., Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, London, Butterworths, 1951, стр. 99. (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 321.)
454. West W., Carroll B. H., J. Chem. Phys. 15, 529 (1947).
455. West W., Carroll B. H., J. Chem. Phys. 19, 417 (1951).
456. West W., Carroll B. H., J. Phys. Chem. 57, 797 (1953).
457. West W., Carroll B. H., The Theory of the Photographic Process, New York, Macmillan, 1954, стр. 430.
458. West W., Carroll B. H., Whitcomb D. H., J. Phys. Chem. 56, 1054 (1952). (Перевод: Физическая химия фотографических процессов, сб., ИЛ, 1954, стр. 272.)
459. West W., Carroll B. H., Whitcomb D. H., J. Photogr. Sci. 1, 145 (1953).
460. West W., Saunders V. I., Wissenschaftliche Photographie, Darmstadt, Helwich, 1957.
461. Wood H. W., Sci. Industr. Photogr. (2) 23, 209 (1952).
462. Wood H. W., J. Photogr. Sci. 1, 163 (1953).
463. Wood H. W., J. Photogr. Sci. 2, 154 (1954).
464. Wood H. W., J. Photogr. Sci. 3, 144 (1955).
465. Wood H. W., J. Photogr. Sci. 3, 169 (1955).
466. Yamada K., Oka S., Naturwissenschaften 43, 175 (1956).
467. Yamakawa K. A., Phys. Rev. 82, 522 (1951).
468. Yamanaka C., Suita T., Technol. Rep. Osaka Univ. 5, 47 (1955).

469. Yutzy H. C., Leermakers J. A., U. S. Pat. № 2 597915.
470. Zimen K. E., Arkiv. f. Kemi, mineralogi och Geologi A23, 1 (1946).
471. Zimen K. E., Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, London, Butterworths, 1951, стр. 53. (Перевод: Физические основы фотографической чувствительности, сб., ИЛ, 1953, стр. 43.)

2. Труды конференций по фотографии

472. Liège, 1948, Hautot A., 1948, Sci. Photogr. (2) 19, 281, 321, 361.
473. Zürich, 1949, Eggert J., and Ammann, H., 1950, Journées internationales de science photographique (Paris Revue d'Optique).
474. Bristol, 1950, Mitchell J. W., 1951, Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity (London: Butterworths).
475. Paris, 1951, Morand M. and Vassy A., 1953, Colloque sur la sensibilité des cristaux et des émulsions photographiques (Paris: Revue d'Optique).
476. Hakone, 1953, Fujisawa S., 1956, Photographic Sensitivity (Tokyo: Maruzen).
477. London, 1953, Schultze R. S., 1955, Science and Applications of Photography (London: Royal Photographic Society).
478. Cologne, 1956, Frieser H., 1957, Wissenschaftliche Photographie (Darmstadt: Helwich).

3. Книги

479. Cottrell A. H., 1953, Dislocations and Plastic Flow in Crystals (Oxford: Clarendon Press).
480. Dekeyser W., and Amelinckx S., 1955, Les dislocations et la croissance des cristaux (Paris: Masson).
490. Friedel J., 1956, Les deslocations (Paris: Gauthier — Villars).
491. Garner W. E., 1955, Chemistry of the Solid State (London: Butterworths). (Готовится русский перевод, ИЛ).
492. Kittel C., 1956, Introduction to Solid State Physics, 2nd Edn (New York: John Wiley). (Перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1957.)
493. Mees C. E. K., 1954, The Theory of the Photographic Process, 2nd Edn (New York: Macmillan). (Перевод 1-го издания: К. Миз, Теория фотографического процесса, М.—Л., 1949.)
494. Vassy A., 1953, Fondements theoriques de la photographie (Paris: Revue d'Optique).