ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Б.А. Сечкарев, С.М. Рябых, Д.Г. Якубик, Л.В. Сотникова

На основе развиваемого авторами геометрического подхода к фотолизу AgHal предложена простая и наглядная модель химического проявления, позволяющая на качественном уровне объяснить ряд экспериментальных фактов – проявление только микрокристаллов AgHal, содержащих центры скрытого изображения, образование нитей серебра при проявлении и др.

Фотографическое проявление - сложный и многоаспектный процесс, в ходе которого происходит трансформация экспонированных микрокристаллов галогенидов серебра, в котором образовались кластеры Ад, (ЦСИ), в частицы металлического серебра, образующие видимое изображение. Современное состояние проблемы описано в монографиях [1, 3, 7, 19]. Сложность процесса, ряд стадий которого не поддается экспериментальной проверке, обусловила появление нескольких подходов для описания этого процесса. Каждый из этих подходов описывает определенную сторону процесса фотографического проявления. Рассмотрим основные.

Теория тройной поверхности раздела. Согласно этой теории, проявление является каталитической реакцией, протекающей на тройной поверхности раздела между серебряным кластером, кристаллом AgHal и раствором. При этом ионы или молекулы проявляющего вещества (ПВ) адсорбируются на поверхности галогенида серебра, образуя комплексы, которые далее распадаются на атомы Ад и продукты окисления ПВ. Избирательное проявление экспонированных микрокристаллов обусловлено каталитической реакцией, Индукционный период обусловлен тем фактом, что восстанавливающие анионы должны преодолевать потенциальный барьер на поверхности кристалла, возникающей в результате адсорбции галогенид - и гидроксид-ионов и образования эквивалентного диффузного объемного заряда из катионов в растворе вблизи поверхности раздела.

Теория проявления Герни-Мотта. При рассмотрении процесса проявления [2] авторы придерживались основных идей теории фотолиза и образования скрытого изображения и принимали, что ЦСИ сначала заряжается отрицательно в результате перехода электронов с анионов или нейтральных молекул ПВ, а затем притягивает ионы серебра из кристалла. В результате на поверхности раздела между зародышами серебра и галогенидом серебра образуются атомы Ag.

Теория пересыщения. Согласно [4] процесс проявления AgHal протекает следующим образом: при диффузии проявляющего раствора в эмульсионном слое происходит некоторое растворение бромида серебра, ионы Ag⁺ восстанавливаются анионами ПВ и образуют раствор серебра, который вследствие малой растворимости Ад быстро становится пересыщенным. Вследствие пересыщения раствора на центрах кристаллизации (Ад-за-родышах) быстро начинается осаждение серебра, которое продолжается до тех пор, пока не проявится все скрытое изображение, т.е. все экспонированные микрокристаллы (МК).

Электрохимическая теория проявления. Проявляющий раствор как всякая окислительно-восстановительная система характеризуется восстановительным потенциалом. При наличии обратимости начальной реакции проявления можно вывести зависимости разности потенциалов ΔE применительно к химическому и физическому проявлению. Для химического проявления

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_{Ag} - \mathbf{E}_{Red} = \mathbf{E}_{AgBr} - \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln([\mathbf{Br}^{-}]) - \mathbf{E}_{Red}^{0} - \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln\left(\frac{[\mathbf{Ox}]}{[\mathbf{Red}]}\right) - \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln(\mathbf{f}[\mathbf{H}^{+}]),$$

для физического проявления

$$\Delta E = E_{Ag} - E_{Red} = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln([Ag^+]) - E_{Red}^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right) - \frac{RT}{nF} \ln(f[H^+]).$$

Обширные экспериментальные исследования позволили понять роль и функции основных компонентов реальных проявляющих растворов. Электрохимическая теория предполагает каталитически активными лишь золи веществ, обладающих достаточной темновой электронной проводимостью, что было доказано в ряде работ. Однако дать ответ на вопрос о связи между составом проявителя, условиями проявления и фотографическим эффектом электрохимическая теория не может ввиду многообразия факторов и наложении сопутствующих реакций.

Адсорбционно-каталитическая теория проявления [1]. В этой теории, рассматривающей проявление как пример адсорбционного катализа, предполагается, что ПВ сильнее адсорбируется экспонированным AgHal, чем неэкспонированным. Первой ступенью реакции проявления является адсорбция ПВ на поверхности галогенида серебра с образованием комплексов с ионами Ag⁺. Эти комплексы распадаются преимущественно на поверхности Ag/AgHal, которая становится источником необходимых для реакции ионов. В работе [9] показано, что адсорбция происходит на зародышах серебра, причем активный центр катализатора включает фазу атомного Ад (аморфного или субкристаллического), а кристаллическая часть зародыша Ад служит только инертным носителем. Образование активного комплекса высвобождает энергию и ослабляет химическую связь, т.е. снижает энергию активации реакции по сравнению с гомогенной средой. Однако прямых доводов в пользу предположения, что только «аморфное серебро» активирует проявление, т.е. что активна лишь часть поверхности, пока нет.

Таким образом, большинство предложенных механизмов химического проявления сводятся к двум основным. Один из них рассматривает проявление как преимущественно электрохимический процесс. В другом механизме подчеркивается важность адсорбции и предполагается, что восстановление Ag⁺ развивается по типу каталитической реакции на границе раздела «Ag-AgHal-ПВ» в набухшем желатиновом слое.

Следует отметить, что существующие теории проявления экспонированных МК AgHal являются в значительной мере описательными. В них недостаточно детально рассмотрены закономерности электронных и ионных процессов, протекающих при проявлении.

Рассмотренные механизмы не дают четкого ответа на основной вопрос химического

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2004

проявления: почему в проявителях восстанавливаются только микрокристаллы AgHal, содержащие центры скрытого изображения, тогда как не содержащие их в растворе проявителя стабильны. Кроме того, существующие модели не объясняют топографию выделения серебра, включающую два случая распределения образующегося серебра [83, 93]:

1. Твердофазное проявление – равномерное распространение реакционной зоны по кристаллу. Реакция протекает в месте контакта "центр проявления – микрокристалл – проявляющее вещество". Если кристалл имеет мозаичную структуру, то возможна передача проявления по кристаллу с сохранением резко очерченной границы восстановленной области.

2. Нитеобразное проявление более распространено. Процесс начинается из кратера травления. По мере проявления образуется серебряная нить, часто имеющая своеобразную форму (имеет петли, треугольные утолщения, неоднородности по диаметру).

В настоящей работе предложена простая и наглядная модель химического проявления, позволяющая объяснить закономерности выделения проявленного серебра. В основе этой модели лежит развиваемый нами геометрический подход к фотолизу AgHal [15], основные положения которого следующие:

1. Составляющие твердое тело атомы и ионы можно представить в виде суперпозиции жесткого остова и деформируемого внешнего слоя. За жесткий остов берется соответствующий атом для аниона, для атома катион, для катиона - катион с большим положительным зарядом. Такая модернизация модели жестких шаров позволяет интерпретировать процессы образования и миграции точечных дефектов с использованием простых геометрических критериев: процесс вероятен, если для его протекания достаточно деформации внешних слоев атомов и не требуется смещения жестких остовов из нормальных узлов кристаллической решетки, и маловероятен, если это требуется [16].

2. Центр скрытого изображения есть хемосорбированный кластер серебра Ag_n – эпитакс на поверхности кристалла AgHal, образующий химическую связь с материнским кристаллом. Между Ag_n и AgBr нет истинной гетерогенной границы, а есть переходная зона, через которую возможен обмен не только зарядом, но и массой в виде катионного интерстициала Ag_i⁺. В ходе фотолиза центр СИ может расти как за счет доставки поверхностного катионного интерстициала Ag_{is}⁺ по поверхности, так и за счет доставки Agi⁺ из объема кристалла в реакционную зону.

Рассмотрим простейший случай – центр СИ из пяти атомов: на идеальной поверхности AgBr четыре атома Ag⁰ находятся в нормальных поверхностных катионных узлах, образуя квадрат, пятый атом (часто, это – атом примеси – S²⁻, Au⁺) находится над поверхностным анионным узлом с Br_s⁻, как это показано на рис. 1 а (вид сверху). Ни рис. 1 б изображено вертикальное сечение по плоскости <100>. На этих и всех следующих рисунках размеры ионов и атомов даны с соблюдением масштаба.

Основные используемые величины [17, 18]: постоянная кристаллической решетки AgBr a=0,57748 нм, разделительный радиус Ag⁺ R₁=0,113 нм, разделительный радиус Br⁻ R₂=0,176 нм, атомный радиус Ag⁰ R₃=0,16 нм, атомный радиус Br⁰ R₄=0,115 нм.

Поскольку R₃>R₁, то атомы Ag⁰ в центре СИ находятся не в центре поверхностного катионного узла, а приподняты почти на 0,2 нм.

Обычно считается, что проявители есть восстановители AgHal, и их главная функция – поставлять электрон в AgHal. Например, если проявитель – гидрохинон, то в работах по проявлению [1, 19-21] в качестве начальной стадии рассматривается реакция



При этом непонятна роль центра СИ.

Обратим внимание на два факта. Вопервых, во всех органических проявителях присутствует бензольное кольцо. Во-вторых, роль проявителя не только в поставке электрона: проявитель в ходе проявления теряет атом водорода, т.е. отдает не только е, но и Н⁺, превращаясь в стабильное вещество (в случае гидрохинона это – бензохинон). Бензольное кольцо при этом играет роль стабилизатора – в нем перестраиваются связи С–С.

Неорганические проявители в принципе работают так же, но есть одно отличие. Электрон поставляет металл переменной степени окисления, в железосодержащем проявителе это реакция

$$Fe^{2+}$$
 \Longrightarrow $Fe^{3+} + e^{-1}$

Ионы Н⁺ поставляют содержащиеся в растворе органические кислоты (щавелевая, лимонная, малоновая), которые, образуя комплексы с Fe³⁺, способствуют сдвигу равновесия в реакции вправо.

Логичнее полагать, что проявитель отдает электрон не микрокристаллу AgHal, а центру СИ. В рассматриваемом пятиатомном кластере есть не менее пяти свободных электронных состояний. В результате кластер приобретает отрицательный заряд.

Теперь рассмотрим роль Н⁺. Для того, чтобы перевести в раствор Brs⁻, находящегося в идеальном поверхностном анионном узле, необходимо разорвать пять связей Brs-Ag. Следовательно, энергия кулоновского взаимодействия H⁺ с Br⁻ должна превышать эту величину. Видимо, для Br_s⁻ это условие не реализуется, поэтому кристалл, не имеющий центра СИ, не растворяется в проявляющем растворе. Иная ситуация складывается для поверхностного Brs, граничащего с ЦСИ (Brs,). Он связан с находящимся с ним в контакте Ag⁰ слабой химической связью ковалентного или Ван-дер-Ваальсова характера. В первом приближении ее можно считать равной ковалентной составляющей связи Ag⁺-Br⁻, поскольку ионная составляющая, естественно, отсутствует из-за отсутствия заряда у Ад⁰. Одна связь Ад⁺–Вг⁻ у него отсутствует и, следовательно, выход в раствор, содержащий ионы H⁺, для него существенно облегчен. Кроме того, он находится в несимметричном зарядовом окружении и возможно электростатическое его «выталкивание». Поэтому только Brs⁻ может выходить в раствор с образованием HBr Схема этих процессов изображена на рис. 2.

В соответствии с вышеизложенным механизм проявления включает следующие стадии: адсорбцию молекулы проявителя П на границе центр СИ – AgBr; передачу электрона от проявителя к центру СИ

$$Aa_{n} + \Pi \rightarrow Aa_{n}^{-} + \Pi^{+}$$

переход граничного Br_s^{-*} в раствор за счет взаимодействия с П⁺

 $Br_s^{-} + \Pi^+ \rightarrow HBr (pactbop) + \Pi,$

трансформацию молекулы проявителя в метастабильное состояние без атома водорода и ее десорбцию.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА



Рис. 1. Пятиатомная модель центра скрытого изображения. Сечение в плоскости: а) <001>; б) <100>

Для гидрохинона схема реакций следующая: У гидрохинона две группа ОН, каждая из них способна отдать Н. В случае, если молекула гидрохинона адсорбируется на двух соседних Br_s^{-*} , то произойдет передача двух электронов Ag_n и вывод в раствор двух Br_s^{-*} . С выходом в раствор Br_s^{-*} обнажается другой Br⁻ и приобретает свойства Br_s^{-*} (рис. 2). Далее процесс повторяется.

В результате образуется реакционная зона – щель между растущим Ag_n и AgBr, в которой реализуются особо благоприятные условия для протекания проявления по предлагаемой схеме. Одно из этих условий – образование нерелаксированной поверхности, которая, имея избыток энергии, обладает повышенной реакционной способностью. К тому же в этой зоне наблюдается локальное пересыщение по Ag⁺, поэтому помимо химического проявления, когда Ag⁺ к Ag_n⁻ доставляется из объема AgBr, возможно и физическое проявление за счет присоединения Ag⁺ из раствора. Время образования реакционной зоны – это индукционный период проявления.

Рассмотрим два варианта роста центров СИ: в первом случае предполагается, что в высокосовершенном кристалле AgHal имеется один центр СИ, во втором случае рассматривается менее совершенный кристалл, в котором образовался ансамбль центров СИ.

0•

QΗ⁻



$$Ag_n^- + Ag_i^+ (Ag_{si}^+) \longrightarrow Ag_{n+1}$$





После образования системы растущий Ag_n – реакционная зона – AgBr процесс проявления идет с постоянной скоростью по вышеописанному механизму. Важная особенность: в ходе роста Ag_n его поперечное сечение остается постоянным и равным сечению исходного центра СИ, т.е. образуется серебряная нить (рис. 3). Если в ходе роста Ag_n преобладает доставка Ag_i⁺ из объема AgBr,



то нить «вырастает» из кристалла, если же присоединяются ближайшие Ag⁺ из нормальных катионных узлов, то нить «проваливается» в кристалл, при этом в нем образуется впадина. Факт образования серебряной нити в ходе проявления AgBr хорошо известен и описан в литературе [7,20]. Таким образом, итог проявления в первом случае – серебря-



ная нить с сечением, равным сечению исход- ного кластера Ag_n.

Рис. 2. Формирование реакционной зоны химического проявления



Объем кристалла

Рис. 3. Образование серебряной нити при химическом проявлении ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2004

Иная картина реализуется во втором случае. В несовершенных кристаллах частицы фотолитического Ад распределены неравномерно по поверхности: они тяготеют к макродефектам (поверхностные кристаллиты, бугорки, ямки травления, ступени роста трещины). И это то не случайно. Как показано в работах [22, 23], области кристалла с пониженным барьером миграции катионного интерстициала обладают повышенной реакционной способностью относительно образования кластера Agn при экспонировании: во-первых, они обогащены Agi относительно идеального объема и, во-вторых, имея из-за этого значительный положительный заряд, являются весьма эффективными ловушками фотоэлектронов. Окрестности макродефектов, видимо, являются такими областями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James T.X. The Theory of Photographic Process USA, New York, 1977. 714 p.

2. Gurney R.W. Mott N.F. // Proc. Roy. Soc. 1938. A. V. 164, P. 151.

3. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности М., Наука, 1980, С. 208.

4. Hillson P.J. // J. Phot. Sci. 1975. V.23. P.215-237.

5. Фаерман Г.П. // ЖНиПФиК. 1966. Т.11. С.145-156.

6. Фаерман Г.П. // ЖНиПФиК. 1990. Т.35. №4. С.314-319.

7. Миз К., Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия. 1973.

8. Moisar E. // Contribution of Clusters Physics to Materials Science and Technology. Dordrecht. 1986. P.311-341. 9. Рабинович А.И. Современные успехи научной фотографии М. ВСНИТО. 1937. С.28

10. Арутюнян В.Г. Физические свойства границы полупроводник-электролит // УФН.

1986.T.158. 132.- C.255-291.

11. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М. Мир. 1970. С.488

12. Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели

О.М.// Материалы IX зимней школы по физике. Л. декабрь 1979. С.5-52.

13. Рябых С.М. //ЖНиПФиК. 1983. т. 28. № 1. С. 42-46

14. Картужанский А.Л., Рябых С.М. // ЖНиПФ. 2001. Т.46. № 3. С. 65-72.

15. Якубик Д.Г., Рябых С.М., Сотникова Л.В., Сечкарев Б.А.. // ЖНиПФ, 2002. т. 47. № 4. С.70-74.

[16]. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Якубик Д.Г. // Вестн. СО АНВШ. 2001. № 1(7). С. 11-18.

17. Бацанов С.С. Структурная химия: Факты и зависимости. М.: Изд-во МГУ. 2000. С.140. 152.

18. Цирельсон В.Г., Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Урусов В.С. В кн. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. Т. 20. М.. 1986. С. 174-259.

19. Чибисов К.В. Фотографическое проявление. М.: Наука. 1989. – 208 с.

20. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС. 2000. – 288 с.

21. Картужанский А.Л., Красный-Адмони Л.В. Химия и физика фотографических процессов. Л.: Химия. 1986. – 137 с.

22. Рябых С.М. // ЖНиПФ. 1993. Т.38. № 6. С. 434-440.

23. Картужанский А.Л., Плаченов Б.Т., Рябых С.М. // ЖНиПФ. 1993. Т. 38. №1. С. 8-19.