

П-1336
/

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ
НАУЧНОЙ
ФОТОГРАФИИ

I

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
КОМИССИЯ ПО НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ И КИНЕМАТОГРАФИИ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том I

СТРУКТУРНЫЕ
И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГАЛОИДОСЕРЕБРЯНЫХ
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва · 1951

П-1336
728
УЛ81
53415
Учен. нац. ф.
Структурные и фото-
химические свойства
галодосеребряных
светочувствительных
слоев.

15р.

образом, расширяются перспективы угленосности
работ, проведенные в месторождениях Зиндана,
и Терек, несколько изменили взгляды на их углено-
носность. Зинданского месторождения участвовали в свя-
зях в 1942 г. нового мощного пласта. Угленосность
месторождения несколько понизилась за счет умень-
шения в работе пластов на площади разведочных работ.
Вновь обнаружено, что освоение этого месторождения будет
связано с наличием подергивающих слоев, изменчивостью
плотности пластовых пород сбразами, изменчивостью
плотности пластов и сложной конфигурацией линии разрыва
Угленосность также, что геологические условия бесп-
пожления более сложны, чем это представлялось
месторождение разведано и передается промыш-
ленным. Следует заметить, что перспективны это-
ваются минимальными запасами.

53415

718.3

У-781

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИВИСОВ

Редакционная коллегия:

член-корреспондент АН СССР Т. П. Кросец,
проф. Е. М. Голдовский, проф. Ю. Н. Гороховский,
проф. П. В. Козлов, д-р техн. наук П. Г. Тагер,
проф. Г. П. Фаерман

53415

Библиотека Института
Филиала АН СССР

ОТ РЕДАКЦИИ

В 1948 году была учреждена в системе Академии Наук СССР, при Отделении химических наук, Комиссия по научной фотографии и кинематографии. Одной из задач этой Комиссии является осуществление взаимной информации и связи между научными учреждениями, предприятиями и лицами, работающими в области многообразных научно-технических проблем фотографического метода. На протяжении своего существования Комиссия организовала ряд научных дискуссий и совещаний, которые только отчасти решали указанную задачу, крайне необходимую для быстрого прогресса отечественной научной фотографии и кинематографии.

Более эффективным средством информации является публикация трудов. Поэтому, приступая к изданию сборников «Успехи научной фотографии», Комиссия имеет в виду расширить свою информационную деятельность, способствуя, тем самым, развитию работ в области научной фотографии и кинематографии. Такого рода сборники будут иметь тематический характер и будут выпускаться по мере накопления соответствующего материала.

Настоящий сборник посвящен рассмотрению структурных и фотохимических свойств галогдосеребряных светочувствительных слоев. В нем содержатся, с одной стороны, статьи обзорного характера по истории и усовершенствованию галогдосеребряных фотографических материалов, классификации их структурных свойств и современному состоянию проблемы скрытого фотографического изображения, а, с другой, — экспериментальные работы в области двух фундаментальных проблем фотографического метода — структурных свойств галогдосеребряных светочувствительных слоев и природы светочувствительности и механизма образования скрытого фотографического изображения.

Помещенные в сборнике статьи представляют собой переработанное изложение докладов, прочитанных на пленарных заседаниях Комиссии по научной фотографии и кинематографии Академии Наук СССР. Доклады, вошедшие в первую часть сборника, прочитаны 17—19 марта 1949 г. в Москве; доклады, вошедшие во вторую часть, прочитаны 23—25 июня 1949 г. в Ленинграде.

К. В. ЧИНСОВ

СОВРЕМЕННЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ДАЛЬНЕЙШЕГО
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ¹

Едва ли будет ошибкой или преувеличением, если сказать, что фотографический метод во всех его многообразных видоизменениях принадлежит к категории наиболее важных открытий и достижений человечества.

На первый взгляд можно было бы думать, что толчком к возникновению мысли о возможности получения изображений химическим путем было наличие среды, изменяющейся под действием света. Однако история открытия собственно фотографического метода ясно показывает, что вполне четкая мысль о получении «светописного» изображения связана с применением камеры-обскуры, т. е. с рассматриванием оптического изображения на экране.

В дальнейшем, уже в процессе усовершенствования светочувствительных слоев, фотография подверглась сложной дифференциации, причем в настоящее время существуют такие видоизменения фотографического метода, когда приходится иметь дело только с источником лучистой энергии и ее приемником, в качестве которого используется фотографический слой. Таким образом раздел фотографической науки и техники, касающийся фотоматериалов — их свойств, способов получения и путей усовершенствования, имеет принципиальное и основное значение для фотографии.

Вместе с тем современное широкое развитие фотографии и проникновение ее во все области деятельности человека в значительной степени обязано специфическим особенностям галлоидосеребряных желатиновых слоев.

Вот почему представляется целесообразным посвятить проблеме броможелатиновых светочувствительных слоев специальный обзор с тем, чтобы окинуть уместным взором пройденный фотографией путь, подвести итоги, дать анализ достигнутым успехам и попробовать наметить перспективы дальнейших усовершенствований в этой области. Вопрос о прогрессе в области фотоматериалов, несомненно, представляет большой интерес, так как с ним в значительной степени связано дальнейшее развитие фотографии и разносторонний охват ею все более многочисленных направлений науки и техники.

¹ Доложено на пленарном заседании Комиссии по научной фотографии и кинематографии АН СССР 8 октября 1948 г.

РАЗВИТИЕ ФОТОГРАФИИ, КАК СЛЕДСТВИЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

Если взглянуть на исторический путь, по которому прошла фотография, то в огромном многообразии фактов и распределении их во времени можно легко обнаружить три периода:

первый период — с 1839 г. по 1860 г., когда в качестве единственного, практически используемого фотографического метода существовал процесс дагеротипии, хотя по началу и достаточно совершенный, но не позволявший размножать фотоснимки;

второй период — с 1851 г. по 1882 г., когда дагеротипия была вытеснена мокрым коллодионным процессом, при котором сначала получался негатив, а печать позитивных изображений производилась на альбуминной фотобумаге;

третий период — его начало падает на годы 1878—1882, на протяжении которых мокрый коллодионный процесс уступил место сухим бромжелатиновым слоям, которые до настоящего времени являются основным видом фотоматериалов.

Таким образом из 110 лет существования фотографии 40 лет падают на два первых периода, тогда как последующие 70 лет фотографический метод развивался на основе галогеносеребряных желатиновых фотоматериалов. Поскольку желатиновые фотографические слои еще далеко себя не исчерпали, особенно имея в виду современный цветографический метод на многослойных фотоматериалах, можно сказать, что желатина создала в развитии фотографии целую эпоху.

Едва только были обнаружены первые результаты по получению устойчивого фотографического изображения, как начались попытки применения нового открытия в практике различных областей научной работы. Однако ни дагеротипия, ни мокрый коллодионный способ не могли дать удовлетворительных результатов (главным образом по причине малой общей и крайне ограниченной спектральной светочувствительности), и применение дагеротипных и коллодионных слоев ограничивалось почти исключительно портретной фотографией. Вместе с тем велись энергичные поиски в направлении повышения светочувствительности и создания сухих слоев.

Открытие сухих бромжелатиновых пластинок обычно приписывают английскому врачу Мэдоксу, который в 1871 г. опубликовал заметку о своих первоначальных опытах по применению желатины. По этому поводу следует указать, однако, что пластинки Мэдокса были очень невысокого качества и его способ не нашел практического использования, возможность же применения желатины для изготовления светочувствительных слоев не раз отмечалась еще до 1871 г. Кроме того, все наиболее существенные особенности изготовления сухих бромжелатиновых слоев были осуществлены после 1871 г., а именно: применение избытка брома при осаждении бромистого серебра и отмывка солей — в 1873 г.; прибавление желатины в несколько приемов — в 1874 г.; продолжительное созревание при низкой температуре и короткое — на кипящей водяной бане — в 1878 г.; применение аммиака — в 1879 г. Законченный, аналогичный современному метод изготовления бромжелатиновых слоев был создан в 1880 г., который и следует считать годом начала современного периода фотографии на сухих галогеносеребряных желатиновых фотоматериалах.

Таким образом не правильно считать Мэдокса изобретателем сухих желатиновых фотоматериалов: введение этих слоев и переход к современ-

ному фотографическому методу является результатом трудов ряда исследователей и практиков-фотографов, которые шаг за шагом усовершенствовали новый способ. Решающую же роль в резком усовершенствовании фотографии в этот период сыграло создание (на основе использования бромжелатиновых эмульсий) фотографической промышленности. Как следствие этого возникла новая эпоха в фотографии, когда фотографический процесс выгодно распался на две стадии: на изготовление светочувствительных слоев, которое вывало из рук фотографов и перешло к химикам-фототехнологам, и на собственно фотографию, т. е. использование готовых фотоматериалов с целью получения негативных и позитивных изображений.

Следует заметить, что после разделения фотографического метода на фабричную и собственно фотографическую стадию стало уделяться заметно большее внимание созданию и усовершенствованию аппаратуры, главным образом для съемочного процесса, т. е. объективов, затворов и фотокамер. Это развитие естественно исходило из свойств новых фотоматериалов, требовавших определенных условий их использования, и в свою очередь влияло на прогресс фотографии.

К вопросу о светочувствительности изображений Российская Академия Наук относилась с большим интересом [1]. Об этом свидетельствует, например, одно из первых научных исследований в области зарождавшейся фотографии, которое было выполнено по поручению собрания Академии Наук академиком Ю. Ф. Фришше в 1839 г. и касалось проверки метода калотипии (талботипии). Первые печатные труды на русском языке, в виде двух брошюр, посвященных описанию дагеротипии, вышли в свет в 1839 г. Дагеротипия применялась в России настолько успешно, что, например, первая в мире медаль за фотографию в виде дагеротипов была присуждена во Франции в 1843 г. известному русскому фотографу-любителю С. Л. Левицкому, который, начав с дагеротипии, дожил до периода фотографии на галогеносеребряных желатиновых слоях. Новые методы усовершенствовались русскими фотографами и изобретателями. Особо много ценных предложений было сделано русскими изобретателями в области фотоаппаратуры.

Основным затруднением в развитии фотографии в России было отсутствие отечественной промышленности; отдельные попытки или кончались неудачей вследствие конкуренции иностранных фирм, к которым, как правило, царское правительство относилось благоприятно, или приводили к едва существовавшим полукустарным предприятиям. Вместе с тем нельзя не отметить, что выпускавшаяся отечественная продукция не уступала по качеству зарубежной, но при этом производился очень ограниченный ассортимент.

В числе русских корифеев в области фотографии следует назвать имена В. И. Срезневского, А. И. Прилежаева, Г. Н. Скамони, С. М. Прокудина-Горского, С. О. Максимовича, Б. И. Фаворского, Е. Ф. Буринского, А. А. Поповича и многих других, которые немало сделали для развития отечественной фотографии. Большую роль в пропаганде фотографического искусства и обмене опытом сыграл V отдел Русского технического общества в Петербурге, основанный в 70-х годах, а также фотографические общества в Москве, Киеве, Одессе и других городах. Глубокое понимание значимости фотографии и большой интерес к ней всегда проявляли крупнейшие русские ученые — Д. И. Менделеев, К. А. Тимирязев, Н. А. Шиллов и др. Ряд русских ученых — С. О. Максимович, Е. Ф. Буринский, К. А. Тимирязев, Н. А. Шиллов и некоторые другие должны быть признаны основоположниками научной фотографии. Таким образом, несмотря

на многие трудности и препятствия, русская наука также и в области фотографии всегда стояла в первых рядах.

Особо благоприятные условия для своего развития в нашей стране фотографическая наука и техника получили после Великой Октябрьской социалистической революции, когда были созданы отечественная промышленность и сеть соответствующих научно-исследовательских учреждений. Советская фотографическая наука и техника получили все возможности для самостоятельного и успешного развития и в течение сравнительно короткого времени прошли большой путь.

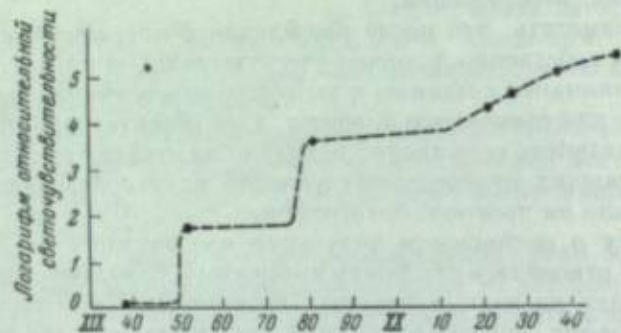


Рис. 1. Рост светочувствительности фотоматериалов в различные периоды фотографии

Какой же путь прошла фотография на сухих бромжелатиновых слоях? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо сравнить фотоматериалы прошлого и настоящего по их фотографическим свойствам. Однако количественное сравнение фотографических свойств первоначальных бромжелатиновых слоев и тем более дагеротипных и мокрых коллодионных слоев со свойствами современных фотоматериалов представляет задачу далеко не простую. Это объясняется отсутствием вначале вообще какого-либо объективного сенситометрического метода и несравнимостью введенных позднее измерительных методов. Поэтому поставленную задачу можно решить, пользуясь лишь косвенными данными, разбросанными в фотографической литературе [2]. Если сопоставить ряд данных по величине выдержек с учетом применявшейся оптики, а также данные об относительной светочувствительности фотоматериалов прошлого, и сравнить их с более поздними сенситометрическими данными, относящимися к желатиновым слоям, то можно представить следующую картину развития фотографии, выражая ее в росте общей светочувствительности (табл. 1).

Картина прогресса фотографии получается еще нагляднее, если ее представить графически: на рис. 1 изображена кривая роста светочувствительности фотоматериалов, которая построена таким образом, что по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат логарифмы относительной светочувствительности.

Из приведенных данных видно, что желатиновые слои действительно составили эпоху в фотографии: помимо продолжительности этого периода, желатиновые слои вызвали скачок по сравнению с мокрым коллодионным процессом почти на два порядка величины светочувствительности; современные фотоматериалы отличаются от дагеротипных и мокрых коллодионных пластинок соответственно на 5 порядков и 3,5 порядка величины светочувствительности.

Таблица 1

Наименение светочувствительности фотографических слоев в различные периоды фотографии

Типы слоев	Приближенное значение S_f и дневному свету	Относительная светочувствительность	Логарифм относительной светочувствительности
Дагеротипные пластинки (1839)	—	1	0
Мокрые, коллодионные пластинки (1851)	1,0	50	1,7
Бромжелатиновые неенсибилизированные пластинки (1880)	50,0	3 000	3,5
Бромжелатиновые ортохроматические слои (1920)	200,0	12 000	4,1
Бромжелатиновые панхроматические слои (1925)	500,0	30 000	4,5
Бромжелатиновые панхроматические слои (1935)	1000,0	60 000	4,8
Бромжелатиновые панхроматические слои (1948)	3000,0	180 000	5,2

Представленная картина прогресса фотографии хорошо отображается в следующих данных о минимальных выдержках в различные периоды фотографии (табл. 2).

Таблица 2

Предельно возможные выдержки в различные периоды фотографии

Период фотографии	Выдержка
Дагеротипия (1839)	30 мин.
Мокрый коллодионный процесс (1851)	10 сек.
Бромжелатиновые пластинки (1878)	$1\frac{1}{10}$ сек.
Бромжелатиновые пластинки (1900)	$\frac{1}{1000}$ "
Бромжелатиновые пластинки (1937)	$\frac{1}{25000}$ "

Как видно из таблицы, в связи с увеличением светочувствительности естественно сокращалась выдержка при съемке, причем в этом отношении наблюдается еще больший интервал изменения. Это объясняется тем, что в этих данных суммируются не только успехи в усовершенствовании светочувствительных слоев, но также успехи оптики и техники съемочного процесса.

Кроме указанных обстоятельств, следует отметить в истории развития фотографии на желатиновых галондсеребряных слоях еще следующую особенность. Годы перед первой мировой войной, а также на протяжении войны характерны некоторым застоєм в фотографической промышленности. Этот застой, связанный, повидимому, с замкнутостью этой промышленности и сугубо эмпирическими методами, привел к необходимости организации больших лабораторий (у Кодака — в 1912 г.; у Арфа — в 1918 г.;

в СССР — первые лаборатории начали создаваться в 1918—1922 гг.; в 1929 г. создан институт всесоюзного значения — НИКФИ). После окончания первой мировой войны, приблизительно с 1920 г., намечается заметный дальнейший прогресс фотографии, что видно на кривой роста светочувствительности в виде ясно выраженного, хотя и не столь резкого подъема. Этот новый подъем в развитии фотографии связан с успехами в области оптической сенсibilизации, а впоследствии с применением некоторых органических препаратов. Тем не менее наблюдаемый последний скачок является значительно менее ярким, что объясняется большими трудностями усовершенствования эмульсионного процесса.

На развитие фотографии и расширение областей ее применения огромное влияние оказал метод оптической сенсibilизации. Этот метод, открытый в 1873 г., начал широко использоваться в фотографии в 1880—1884 гг. С 90-х годов ортохроматические слои стали занимать преимущественное положение по сравнению с несенсibilизированными. Однако панхроматические слои, несмотря на открытие соответствующих сенсibilизирующих красителей, внедрялись в практику с трудом по причине низкой дополнительной светочувствительности и плохой сохраняемости. Широкое применение панхроматических фотоматериалов, особенно пленки, началось с 1927—1928 гг., когда ортохроматическая фотография практически уступила место панхроматической. Успехи оптической сенсibilизации могут быть выражены следующими данными [3], показывающими постепенное расширение зоны сенсibilизации в сторону длинноволновой части спектра (табл. 3).

Таблица 3

Расширение области спектральной светочувствительности фотоматериалов в различные периоды фотографии

Периоды фотографии на желатиновых слоях	Область спектральной светочувствительности (м μ)
Фотография до 1875 г. (стеклянная оптика)	320—500
1875—1904 (кварцевая оптика)	200—600
1905—1919	200—720
1920—1925	200—800
1926—1931 (вакуум, кварцевая оптика)	100—900
1932—1935	100—1100
1936—1949	100—1360

В настоящее время имеется возможность фотографически регистрировать спектр в интервале около 1300 м μ , в то время как видимая область простирается всего на 350 м μ . К этому необходимо еще добавить возможность регистрировать рентгеновские лучи, γ -лучи, электронные потоки и отдельные электроны различной энергии, а также ионизирующие излучения (корпускулярные частицы).

Таким образом уже в 80-х годах прошлого столетия выпускались фотоматериалы достаточно высокой светочувствительности, чем все более обеспечивалось расширение применений фотографии. Так, в конце 80-х годов можно видеть [4] следующие разветвления фотографии, в направ-

лении которых возникают стремления к дальнейшему усовершенствованию: моментальная фотография как средство изучения движений, фотографирование при электрических источниках света, фотографирование электрических искр, астро- и спектрофотография, аэрофотография и микрофотография, фотография для цветной печати и др. Интересно отметить также довольно развитую в эти годы эмульсионную технику [5]: например, в это время уже существовали приборы для созревания и промывки эмульсии на свету; предлагался метод центрифугирования для отделения твердой фазы эмульсии (вместо промывки геля после первого созревания); существовали машины для полива пластинок.

С развитием фотографического процесса на сухих бромжелатиновых слоях постепенно расширялся ассортимент фотоматериалов. В настоящее время он разросся исключительно широко: существуют десятки специализированных сортов фотоматериалов с целесообразно подобранными свойствами для различных областей применения. Однако отнюдь нельзя утверждать, что зарубежная промышленность всегда выпускает вполне рациональный ассортимент фотоматериалов; в некоторых случаях практикуются незначительные изменения свойств новых сортов, которые практически означают лишь переименование выпускавшихся ранее сортов. Часто при выпуске нового, действительно усовершенствованного сорта сохраняется также и старый. Все это является следствием капиталистической конкуренции и коммерческих интересов частных фирм.

Советская фотографическая промышленность развивается в совершенно иных условиях. Прогресс отечественной промышленности может быть иллюстрирован ростом светочувствительности наиболее высокочувствительных сортов пленки [6], как это показано в табл. 4.

Таблица 4

Рост светочувствительности одного типа пленки отечественного производства

Год выпуска	Спектральная характеристика	Светочувствительность $S_i = \frac{10}{H_i}$
1928—1929	Ортохроматическая	80
1936—1937	Панхроматическая	240
1941	»	1000
1945	»	1500
1947	»	2500
1948	»	4000

Если сравнить приведенные данные с данными табл. 1, то легко убедиться, что советская фотографическая промышленность бесспорно достигла уровня зарубежной промышленности, причем отечественная промышленность идет по пути создания собственного рационального ассортимента. Хотя в этом отношении за последние годы достигнуты значительные успехи, тем не менее предстоит еще большая работа, особенно в части обеспечения научных и технических областей применения фотографии и кинематографии специализированными сортами фотоматериалов.

ЗНАЧЕНИЕ ЖЕЛАТИНЫ В ДЕЛЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

Если на первых двух этапах развития фотографии — в период дагеротипии и мокрого коллодионного процесса — предельная светочувствительность увеличивалась очень незначительно, то с введением бромжелатиновых слоев, помимо первоначального резкого скачка почти в 2 порядка величины, наблюдался систематический рост светочувствительности, выразившийся в общем увеличении еще на 2 порядка величины. Всем этим фотография обязана желатине, оказавшейся чрезвычайно выгодной средой при изготовлении фотографических эмульсий. Выгодная особенность желатины обнаруживается, кроме высокой предельной светочувствительности, также еще и в том, что она позволяет осуществлять путем изменения условий приготовления фотографических эмульсий весь пройденный фотографией диапазон светочувствительности от 1 до 10^8 .

Такая универсальность желатины естественно заставляет поставить вопрос о причинах возможности регулирования светочувствительности в столь широких пределах. Решение этого вопроса, будучи непосредственно связано с теоретической стороной проблемы о природе фотографической чувствительности, имеет вместе с тем важное практическое значение для нахождения путей дальнейшего повышения светочувствительности и других усовершенствований фотоматериалов.

С введением желатины в фотографическую практику, ее рассматривали лишь как инертную, связующую среду, а объяснение высокой светочувствительности пытались найти в различных модификациях «видосостояния» бромистого серебра [5]. Поэтому требования, предъявлявшиеся к желатине, касались лишь ее физико-химических свойств (температуры плавления и застудивания, прочности студия, прозрачности и бесцветности).

Позднее, с введением в эмульсионную практику стадии дозревания (химического созревания без рекристаллизационного процесса, т. е. второго созревания), стали замечать влияние желатины на светочувствительность; разные образцы желатины при одинаковых условиях давали неодинаковые результаты. Определенность в этот вопрос была внесена с начала 20-х годов после установления кристаллической структуры эмульсионных зерен и обнаружения их неоднородности вследствие наличия центров светочувствительности [7].

Чтобы выяснить вопрос о функциях желатины, необходимо исследовать ее влияние в процессах созревания фотографической эмульсии. Этому вопросу посвящена многочисленная серия советских работ, которые вместе позволяют внести значительную ясность в понимание не только поведения желатины и ее участия в формировании фотографических свойств эмульсии, но также механизма процессов созревания и природы фотографической чувствительности.

Поскольку в цепи технологических операций при получении фотографической эмульсии принципиальное значение имеют первое и второе созревания, то прежде всего необходимо было выяснить физико-химическую сущность той и другой операции. В результате специального исследования при помощи статистического метода К. В. Чибисов и А. А. Михайлов [8] показали наличие существенного различия между первым и вторым созреванием, которое заключается в том, что первое созревание представляет собой рекристаллизационный процесс, полностью прекращающийся во втором созревании. При проведении второго созревания в течение очень длительного времени (до 9—15 часов) не было обнару-

жено сколько-нибудь заметного изменения дисперсности твердой фазы эмульсии.

В отношении первого созревания как рекристаллизационного процесса влияние желатины ограничивается, главным образом, начальной стадией процесса, т. е. стадией образования центров кристаллизации. В дальнейшем же, в результате роста эмульсионных микрокристаллов, наблюдается значительное выравнивание первоначально резкого различия дисперсности твердой фазы [9]. Влияние желатины на рекристаллизационный процесс осуществляется находящимися в ней поверхностно-активными компонентами, на что указывают следующие фактические данные.

1. Наличие у желатины защитных свойств по отношению к золю бромистого серебра, что было установлено А. И. Рабиновичем и А. А. Титовым [10] при помощи разработанной ими методики определения «бромосеребряных чисел»; различные образцы желатины оказались заметно отличными в отношении защитной способности.

2. Адсорбция составных частей желатины на поверхности эмульсионных микрокристаллов; экспериментально показано, что существуют компоненты желатины, которые чрезвычайно прочно удерживаются микрокристаллами бромистого серебра [11].

3. Косвенное определение поверхностно-активных компонентов при помощи адсорбционного полярографического анализа, основанного на чувствительности полярографических максимумов к поверхностно-активным веществам; В. В. Трусов [12] показал наличие подавления под влиянием желатины максимума электролитического восстановления кислорода и изменение степени этого подавления в результате предварительной адсорбционной обработки раствора желатины бромистым серебром.

4. Определение фотографически-активных компонентов желатины; А. А. Титов [13] при помощи разработанного им метода показал присутствие в желатине микрокомпонентов, отличающихся между собой энергией сродства к ионам серебра, и среди них микрокомпонентов, образующих с ионами серебра обратимые, термически устойчивые комплексы.

Таким образом желатина вместе с условиями первого созревания позволяет в широких пределах регулировать степень дисперсности твердой фазы эмульсии, что дает возможность влиять на такие свойства, как разрешающая способность и зернистость фотографического слоя.

Вместе с тем давно высказывалось предположение, что желатина должна оказывать в стадии рекристаллизации также химическое влияние, поскольку была доказана (вначале косвенными путями, а затем прямыми) возможность топохимических реакций между ионами серебра и некоторыми микрокомпонентами желатины [14]. Однако образующимся в процессе первого созревания частицам инородного вещества (негалогенного серебра), вследствие их зарастания бромистым серебром, 10—15 лет назад не придавалось существенного значения, так как считалось, что такого рода «внутренние центры», в силу их топографии, теряют свою фотографическую активность [15]. Некоторая ясность в этот вопрос была внесена в последние годы в результате исследования топохимических реакций в процессах созревания и сопоставления их с изменениями фотографических свойств эмульсий.

В отличие от первого созревания стадия второго созревания не проявляет себя никакими внешне видимыми изменениями твердой фазы эмульсии. Тем не менее на протяжении этой стадии наблюдаются резкие изменения фотографических свойств. Закономерности в изменении последних со временем второго созревания обнаруживаются особенно хорошо, если после окончания первого созревания отделить твердую фазу эмульсии

(например, осаждением сульфатом натрия или центрифугированием) и снова «взвесить» ее в растворе желатин. При таком «разграничении» процессов первого и второго созревания, имеющем то преимущество перед промыванием геля, что точно определяется момент начала второго созревания, наблюдается следующая типичная картина изменения светочувствительности и вуали: светочувствительность в какой-то момент проходит через максимум, тогда как в росте вуали имеет место индукционный период, оканчивающийся после достижения максимального значения светочувствительности.

Систематические исследования в этом направлении показали [16], что все высококачественные образцы желатин ведут себя вполне однообразно, — они дают возможность при одинаковых условиях первого созревания достигать один и тот же максимум («потолок») светочувствительности и отличаются между собой лишь по влиянию на скорость химического созревания. Максимум («потолок») светочувствительности не меняется ни с температурой, ни с изменением в известных пределах pAg (избытка растворимого бромида в реакционной смеси). Изменение этих факторов сказывается лишь на кинетике второго созревания. В отношении изменения pAg разные образцы желатин проявляют себя по-разному; существуют желатин, сохраняющие «потолок» светочувствительности при изменении концентрации избыточного бромида на 1,5—2 порядка этой величины, — это и есть высококачественные образцы желатин. Вместе с тем встречаются желатин, которые оказываются очень «чувствительными» к изменению pAg : при изменении pAg на $\pm 0,2$ наблюдается в случае применения некоторых желатин уже резкое понижение максимальной светочувствительности. Естественно, что такие образцы желатин должны быть отнесены к категории недоброкачественных, особенно если идет речь о высококачественных эмульсиях.

Долгое время причина изменения светочувствительности в стадии второго созревания оставалась неразгаданной, хотя и высказывались гипотезы о химическом действии желатин на эмульсионные микрокристаллы.

По поводу характера этого химического действия существовали две гипотезы [17]. Согласно одной из них, более давней, предполагалось, что желатин, как органическое вещество, может вызывать восстановление галогенида серебра до металла в виде амикроскопических частиц, внедренных в эмульсионные зерна; другая гипотеза, подтверждавшаяся в противоположность первой прямыми экспериментальными доказательствами, заключалась в образовании в процессе химического созревания сернистого серебра, из которого формируются центры светочувствительности.

Таким образом сложилась теория центров светочувствительности, как нарушений структуры кристаллической решетки эмульсионных микрокристаллов. Эта теория полностью согласуется с современными квантово-механическими представлениями об образовании скрытого фотографического изображения. В общем виде можно считать, что фотографические свойства светочувствительных слоев являются проявлением структурно-чувствительных свойств совокупности эмульсионных микрокристаллов. Однако эти представления только в самой общей и схематической форме отвечают на вопрос о природе фотографической чувствительности, а тем более на вопрос о роли желатин [18].

Для решения указанных вопросов в последние годы К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова [19] проводили специальное исследование, которое позволило внести в теорию центров светочувствительности существенные дополнения и коррективы. Последнее касалось следующих сторон проблемы светочувствительности:

а) химической природы негалогенидного серебра, образующегося при созревании в эмульсионных микрокристаллах;

б) источников его возникновения;

в) природы центров светочувствительности и скрытой вуали;

г) топографии центров светочувствительности в эмульсионных микрокристаллах;

д) функций желатин в процессах первого и второго созревания.

Путем применения микроаналитических методик и сопоставления данных химического анализа с изменениями фотографических свойств было показано, что эти изменения происходят в результате топочимических реакций между галогенидом серебра и микрокомпонентами желатин. Топохимические превращения ведут к изменению структурно-чувствительных свойств эмульсионных микрокристаллов, т. е. в фотографическом отношении к образованию центров светочувствительности и вуали, которые в совокупности микрокристаллов выявляются изменением фотографических свойств эмульсионного слоя.

В настоящее время доказано, что в процессе топочимических реакций на поверхности эмульсионных микрокристаллов образуется металлическое серебро и удерживается сера; последнее, можно предполагать, указывает на образование сернистого серебра. Однако наблюдались случаи, когда сернистое серебро в твердой фазе не обнаруживалось, тем не менее и в этих случаях характер кинетики изменения светочувствительности и роста вуали оставался обычным, т. е. светочувствительность проходила через максимум и в росте вуали наблюдался индукционный период. Оба эти изменения всегда оказывались строго сопряженными при изменениях температуры и концентрации избыточного бромида.

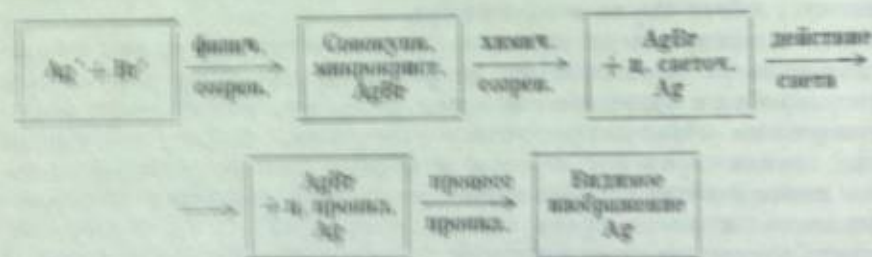
Для выяснения химической природы центров светочувствительности и вуали кинетика образования металлического и сернистого серебра сопоставлялась с кинетикой изменения светочувствительности и роста вуали. Это сопоставление привело к выводу о первостепенной роли металлического серебра как вещества, образующего поверхностные центры светочувствительности. Еще более убедительный ответ на вопрос о химической природе центров светочувствительности и вуали получен в последнее время на основании данных о температурной зависимости образования металлического и сернистого серебра, с одной стороны, и изменения светочувствительности и роста вуали — с другой [20]. Сопоставление температурной зависимости подтверждает серебрино-металлическую природу центров светочувствительности и дает некоторые указания о роли сернистого серебра, хотя в деталях этот вопрос остается пока не выясненным. Образование сернистого серебра во втором созревании ведет к ускорению этого процесса, т. е. к более быстрому достижению максимума светочувствительности.

Таким образом получение фотоматериалов с необходимыми фотографическими свойствами осуществляется прежде всего за счет определенных свойств исходной фотографической эмульсии. В свою очередь получение требуемого качества фотографической эмульсии производится путем подбора условий первого и второго созревания; следовательно, осуществляется в результате двух с физико-химической точки зрения различных процессов: во-первых, рекристаллизация твердой фазы эмульсии — физического созревания, и, во-вторых, образования нарушений кристаллической решетки, особенно в виде химической неоднородности эмульсионных микрокристаллов — химического созревания.

В стадии первого созревания протекают одновременно оба процесса.

причем в результате химических реакций образуются внутренние центры, которые могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на результирующую светочувствительность фотографической эмульсии [21]. В стадии второго созревания протекает только один процесс — образование поверхностных центров светочувствительности, которые могут перерасти в центры вуаля. Как указывалось, во втором созревании, независимо от свойств желатины, достигается одинаковый «потолок» светочувствительности при условии одинаковой твердой фазы после первого созревания. Эта закономерность указывает, что процесс второго созревания сводится к доращиванию — «углублению» тех центров-зародышей, которые оказались на поверхности микрокристаллов в момент прекращения первого созревания.

Обобщая сказанное, фотографический процесс следует рассматривать как цепь частных процессов, которую можно выразить такой схемой:



Следовательно, отдельные стадии фотографического процесса сводятся между собой внутренним химическим единством [19]. Иначе говоря, фотографический процесс следует рассматривать как сложный восстановительно-окислительный процесс, направленный к выделению металлического серебра, на котором строится фотографическое изображение.

Основной причиной, которая дает возможность путем изменения температуры в процессе результировать первое и второе созревания, выгодно сочетая их, является желатина. Представляя собой качественно единичную смесь, желатина обладает типичными физико-химическими свойствами и содержит такие фотографически активные компоненты, которые вместе помогают в незначительно значимых пределах контролировать свойства исходной фотографической эмульсии и результировать самый процесс получения эмульсионного слоя на той или иной подложке. Если добавить к этому возможность оптической сенсibilизации (бромкасиатионов эмульсии), то станет понятной причина столь положительной роли желатины в развитии фотографического метода.

ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕГО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

Статьи данной работы, прежде всего необходимо остановиться на возможностях усовершенствования галлоидосеребряных желатиновых фотоматериалов. Помимо усовершенствования фотографических слоев внутри существующего диапазона светочувствительности, т. е. приспособления их к тем или иным специальным задачам, должна идти речь о коренных качественных изменениях. Основной проблемой в этом направлении должно являться повышение светочувствительности исходной эмульсии.

Изучение роли внутренних центров открывает определенные и вполне реальные возможности повышения светочувствительности путем подбора рациональных условий первого созревания. Не менее важными являются также условия второго созревания, для четкого проведения которого принципиально целесообразным представляется отделение твердой фазы после первого созревания. Существенное значение должно иметь улучшение качества желатины на основе выводов из данных, полученных при помощи объективных методов ее анализа. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные материалы определенно указывают, что выгодные свойства желатины полностью еще не исчерпаны.

Повышение «потолка» светочувствительности исходной эмульсии путем рационального использования желатины и условий первого созревания, а также умелого сочетания первого и второго созреваний, естественно, позволит улучшить структурные свойства эмульсии в направлении повышения разрешающей способности высокочувствительных слоев. Вместе с этими путями, конкретный выбор которых должен основываться на изучении физико-химической сущности отдельных стадий эмульсионного процесса, важная роль в деле усовершенствования фотоматериалов сохраняется за оптической сенсibilизацией. Проведение последней должно базироваться не только на изучении физико-химических и оптических свойств сенсibilизирующих красителей, но также на решении проблемы восприимчивости фотографических эмульсий к оптической сенсibilизации.

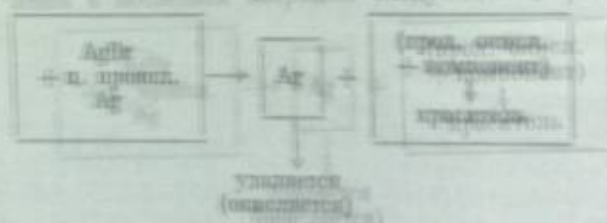
Кроме собственно повышения светочувствительности при использовании обычных способов проявления, т. е. помимо эмульсионного пути, должны быть использованы также средства повышения эффективности процесса проявления. Здесь представляются возможными два направления: с одной стороны, усиление скрытого фотографического изображения и, с другой, осуществление процесса проявления скрытого изображения более «тонкой» структуры [22]. Реализация той и другой мыслимой возможности может быть осуществлена лишь на основе глубокого изучения взаимосвязи и механизма центрообразования и топохимии процесса проявления.

При рассмотрении перспектив дальнейшего усовершенствования фотоматериалов нельзя обойти молчаливо проблему замены желатины на синтетические вещества определенного состава, представляющую несомненный интерес. При решении ее необходимо учитывать, во-первых, экономические данные как в части сырья, так и технологии производства фотоматериалов; во-вторых, преимущества и экономические данные в части обработки фотоматериалов и, наконец, в-третьих, преимущества и выгоды безжелатиновых проявленных слоев; особенно это должно относиться к позитивной киноплёнке в отношении ее механических свойств. Поэтому в настоящее время речь может идти лишь о постановке и начале разработки этой проблемы, всестороннее же ее решение, очевидно, находится в тесной связи с состоянием наших знаний в области проблемы светочувствительности галлоидосеребряных желатиновых слоев.

Аналогично проблеме замены желатины, при обсуждении путей усовершенствования фотоматериалов должна быть выдвинута также проблема замены серебра, или во всяком случае сокращение его расхода. Что касается полной замены серебра, т. е. создания бессеребряных светочувствительных систем, то здесь хотя и имеются возможности, но все подобные системы по степени светочувствительности далеко уступают тому уровню, который достигнут при помощи галлоидосеребряных желатиновых слоев [23]. В этом направлении пока может идти речь лишь о слоях с малой светочувствительностью (вероятно, только для позитивной печати или для

оптимальных условий). Из известных способов следует указать на диффузию, которая нашла широкое применение в светокопировальной технике, но несомненно забыта как один из возможных и выгодных методов позитивной печати вообще. Из новых путей представляется перспективной так называемая электростатическая фотография [24] — способ, основанный на получении со истрижимых оригиналов переносного электростатического изображения, которое используется затем (в виде одного ряда клише) для многократного переноса с целью получения позитивных копий на бумаге или другой подложке.

В заключение следует еще остановиться на значении цветного процесса для получения фотографических изображений, построенных из кристаллов. На основе этого метода в настоящее время созданы многоцветные фотоматрицы, дающие возможность получать цветные изображения по схеме, которая является по существу аналоговой схеме получения черно-белых изображений. В результате открытия цветного процесса и типа черно-белого фотографического процесса приближается стадия образования кристаллов. Эта стадия осуществляется параллельно процессу восстановления галогенидов серебра в виде реакции окислительно-восстановительной конденсации (т. е. соединения продуктов окисления дивалентного вещества с восстановительными элементами). Таким образом проведение выше описанного фотографического процесса при цветном развитии напоминает лишь в последней операции следующие образцы:



Следовательно, если в черно-белом процессе бромирование серебра является не только светочувствительным веществом, но и материалом для построения видимого изображения, то в цветном фотографическом процессе бромирование серебра сохраняет свою первую функцию, играя уже только роль катализатора в реакции образования кристаллов, из которых строится цветное изображение.

Одной из важнейших задач дальнейшего прогресса фотографического метода является усовершенствование цветного фотографического процесса как по линии повышения светочувствительности цветных фотоматериалов, так и упрощения их производства. Первое направление этой большой проблемы тесно связано соприкасается с проблемой о принципах светочувствительности галогеносеребряных желатиновых слоев. Для своего успешного развития это направление, естественно, требует решения основных принципиальных вопросов об эффективных путях повышения светочувствительности исходной фотографической эмульсии.

На основании изложенных представлений легко прийти к выводу, что стремление к повышению светочувствительности в цветном процессе является основным стимулом, который обуславливает прогресс фотографического метода. Проблема повышения светочувствительности не только является ведущей силой для фотографа, но и в современном смысле является основой. Вместо этого следует подчеркнуть, что указанный процесс является в настоящее время не только задачей, но и открытой областью исследования с одной стороны, и областью практического фотографического изображения с другой — с другой стороны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Болтянский. Очерки по истории фотографии в СССР. Госкиноиздат, М., 1939.
2. В. Я. Михайлов. К истории бромжелатиновых слоев. Кинофотохим. пром., 5, № 5, 3—8, 1939; Ежегодн. по фотогр. Эзера, т. 2, стр. 57, 1893.
3. П. В. Козлов. Технология фотокниполенки, т. II, стр. 219. Изд. «Искусство», 1937.— Я. И. Бониник. Оптическая сенсibilизация фотографических слоев, стр. 156, 1937.
4. Зап. Русск. техн. общ., Тр. V отдела, вып. 9—10 и 11—12, 1887; вып. 1, 1888; Ежегодн. по фотогр. Эзера, т. 1, 2, 3, 1887—1889.
5. Н. Андрианов. Фотография на бромистом и хлористом серебре в желатиновой эмульсии. СПб., 1891. Ежегодн. по фотогр. Эзера, т. 4, стр. 42, 112, 1890.
6. К. В. Чибисов, В. С. Чельцов. Фотоальманах. I, 297, 1928.— В. Я. Михайлов. Кинофотохим. пром., 5, № 5, 3—8, 1939.— М. В. Крашенинникова. Кинофотохим. пром., 7, № 1, 57, 1941.
7. П. В. Козлов. Технология фотокниполенки, т. II, стр. 57. Изд. «Искусство», 1937.
8. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова. Тр. НИКФИ, вып. 3, 143, 1935.— К. В. Чибисов. Кинофотохим. пром., 2, № 3, 6, 1934.
9. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова. Кинофотохим. пром., 3, № 3, 24, 1937.
10. П. В. Козлов. Технология фотокниполенки, т. II, стр. 66. Изд. «Искусство», 1937.
11. П. В. Козлов. Технология фотокниполенки, т. II, стр. 70. Изд. «Искусство», 1937.
12. В. В. Трусков. Заволск. лабор., вып. 3, стр. 303, 1947.
13. А. А. Титов. Тр. НИКФИ, вып. 8, 41, 1948.
14. К. В. Чибисов. Кинофотохим. пром., 1, № 2, 1933; Тр. НИКФИ, вып. 1, 122, 1932; Тр. НИКФИ, вып. 2, 61, 1934.— Н. В. Кириленко. Журн. прикл. хим., 5, 1119, 1932.— В. А. Бекунов. Кинофотохим. пром., 3, № 1—2, 13, 1935.— К. В. Чибисов, А. А. Михайлова. О химических превращениях при созревании фотографической эмульсии. Докл. на 3-й научн. конф. по вопросу фотогр. чувствит. Л., 1941.
15. К. В. Чибисов. Кинофотохим. пром., 2, № 3, 6, 1934; Сов. кинофотопр., 1, № 4, 35, 1935; С. Р., IX, Congr. intern. phot., Paris, 1935.
16. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. Журн. физ. хим., 23, 1387, 1949.
17. К. В. Чибисов. Усп. физ. наук, 10, 367, 1930.
18. К. В. Чибисов, А. А. Титов. Тр. НИКФИ, вып. 8, 5 и 115, 1948.
19. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. Природа фотографической чувствительности. Тр. НИКФИ, вып. 8, 1948.
20. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ДАН СССР, 70, 453, 1950.
21. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. Тр. НИКФИ, вып. 8, 105, 1948.
22. T. H. James, W. Vanselow, R. F. Quirk. Phot. Soc. Amer. Journ., 14, 309, 1948.— G. S. Moore. Phot. Journ., 88, A, 239, 1948.— H. A. Miller, R. F. Henn, J. I. Crabtree. Phot. Soc. Amer. Journ., 12, 586, 1946.
23. J. Eggert. Zts. techn. Phys., 15, 436, 1934.
24. H. M. Schaffert, C. D. Oughton. Journ. Opt. Soc. Amer., 38, 991, 1948.

Часть первая

**СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ГАЛОИДОСЕРЕБРЯНЫХ
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
СЛОЕВ**

—

Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ

КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Светочувствительный слой современного фотографического материала представляет собой двухфазную высокодисперсную систему «галондное серебро — желатина». Эта система обладает весьма своеобразным строением и структурными свойствами.

Химические и фотохимические процессы, протекающие в фотографическом слое при его изготовлении, освещении и проявлении, в значительной мере локализованы в пределах отдельных структурных элементов — эмульсионных микрокристаллов. То, что происходит в одном элементе готового слоя, обычно мало влияет на то, что происходит в другом. Такие явления, как окисление одного освещаемого кристалла бромом, выделившимся из другого, или замедление проявления продуктами окисления проявителя, образовавшимися около соседнего кристалла, представляют, по видимому, исключение, а не правило. В то же время чисто оптические явления, имеющие место при освещении такой гетерогенной системы, — поглощение и отражение света (а также рассеяние), своеобразно объединяют всю совокупность структурных элементов, т. е. относятся ко всему слою в целом, хотя они в свою очередь тесно связаны с существованием структурных элементов.

Таким образом фотографические свойства светочувствительного слоя определяются, с одной стороны, суммой сравнительно независимых локальных химических и фотохимических процессов, а с другой — едиными для всего слоя (хотя нередко также имеющими определенное геометрическое распределение) оптическими явлениями. Преобладающей причиной определенных фотографических свойств являются либо первые, либо вторые процессы, а иногда и те и другие в равной мере.

Как будет показано ниже, и для исходного эмульсионного слоя и для результирующего фотографического почернения характерно наличие нескольких структур, обнаруживаемых при разных масштабах увеличения. Все эти структуры справедливо отнести к некоторой общей группе первичных структурных свойств. Эти свойства в свою очередь предопределяют оптические и фотографические, т. е. вторичные структурные свойства слоя. К ним относятся — разрешающая способность, выделяющая способность и фотографическая резкость, т. е. свойства, характеризующие способность фотографического слоя к раздельному и геометрически правильному воспроизведению тонких деталей оптического изображения, получающегося в камере на слое. Равным образом сюда относятся фотографическая мутность, т. е.

склонность фотографического слоя к образованию диффузных ореолов, и фотометрический эквивалент, характеризующий эффективность светопоглощательной способности данного количества металлического серебра на единице площади почернения. Строго говоря, другие важнейшие свойства фотографического слоя — форма характеристической кривой, величина светочувствительности и ее спектральное распределение и ряд других — также не могут быть поняты, если отвлечься от структур, присутствующих фотографическому слою. Но здесь эта связь не так отчетлива, как у вышеперечисленных свойств, она не проявляется внешне и потому эти последние правильнее объединить в особую группу чисто сенситометрических свойств.

Из сказанного ясно, насколько важно отчетливо представлять себе внутреннее строение эмульсионного слоя и почернения, образующегося после действия на слой света и химической обработки. Настоящая статья имеет целью рассмотреть в общей форме эти вопросы и сделать первую, по видимому, попытку построить рациональную классификацию структурных свойств фотографических слоев, что крайне необходимо, ибо в этой области в специальной литературе и в фотографическом обиходе царит путаница понятий и терминов, становящаяся все более нетерпимой по мере развития и фотографической техники и фотографической науки.

2. ИСХОДНЫЙ ЭМУЛЬСИОННЫЙ СЛОЙ

Светочувствительные слои, применяемые в «черно-белой» фотографии, представляют собой нанесенные на ту или иную подложку (целлулоид, стекло или бумагу) тонкие желатиновые пленки толщиной в 10—20 μ , в которых взвешены огромные количества микрокристаллов галонидного серебра¹ порядка 10^9 на 1 см². Размеры микрокристаллов, а в известной мере и форма их, различны у разных фотографических слоев: как правило, чем они больше, тем больше светочувствительность слоя. В пределах каждого данного слоя эти размеры также различны. Частота, с которой встречаются микрокристаллы разных размеров, описывается кривой распределения, имеющей отчетливо выраженный максимум. Отвечающий этому максимуму преобладающий размер обычно меньше среднего размера, находимого по формуле

$$\bar{x} = \frac{\sum xy}{\sum y},$$

где x — размер кристаллов, а y — число кристаллов данного размера среди совокупности $\sum y$ кристаллов.

У большинства негативных материалов преобладающий линейный размер (диаметр описанного круга) составляет 0,4—0,7 μ , наименьший практически встречающийся размер около 0,2 μ , а наибольший размер около 2 μ . У позитивных (низкочувствительных) материалов преобладающий размер в 1,5—2 раза ниже, чем у негативных, наименьший размер лежит ниже предела разрешения оптического микроскопа, а наибольший составляет около 0,7 μ . Что касается толщины кристаллов, то по новейшим данным [1] она составляет от $3/4$ до $1/4$ их наибольших линейных размеров. Эти данные расходятся с прежними литературными указаниями на тонкую пластинчатую форму эмульсионных кристаллов, при которой толщина будто бы всегда составляет около 10% максимальных линейных размеров.

¹ Эти микрокристаллы называют часто «эмульсионными зернами», что по существу неудачно; мы не будем употреблять здесь термин «зерно», относя его исключительно к почернению, т. е. к проявленному слою.

Объем всех микрокристаллов галонидного серебра составляет около одной десятой объема эмульсионного слоя. Система оказывается весьма концентрированной. Если даже предположить, что микрокристаллы совершенно равномерно распределены в слое, то расстояния между ними будут лишь в два раза превышать их линейные размеры, кристаллы же будут образовывать в слое примерно 20 «элементарных» слоев¹. Однако есть убедительные данные [2, 3] о том, что эмульсионные кристаллы распределены в слое на самом деле неравномерно, образуя микрозоны переменной частичной концентрации и даже комки. Причин тому может быть несколько. Это могут быть капиллярные силы, приводящие к слипанию кристаллов [2], осаждение галонидного серебра в кювете поливного устройства и в самом эмульсионном слое до момента его застуденения², и, наконец, прилипание микрокристаллов к поверхности подложки, а также к поверхности пузырьков воздуха, неизбежно присутствующих в эмульсии [3].

Поскольку эмульсионные микрокристаллы имеют сравнительно слабо выраженную пластинчатую форму, является сомнительным старое представление о том, что силы натяжения, возникающие в желатиновом слое при его одностороннем сжатии в процессе высыхания, ориентируют все кристаллы наибольшими их гранями строго параллельно поверхности слоя. Неравномерное распределение кристаллов в слое еще более способствует тому, что кристаллы могут быть различно ориентированы относительно поверхности слоя. Ввиду большой разности показателей преломления галонидного серебра ($n = 2,25$) и желатины ($n = 1,5$), каждый из кристаллов обладает немалым коэффициентом отражения, особенно значительным при больших углах падения лучей. Большая частичная концентрация приводит к многократным отражениям и является причиной исключительно высокого светорассеяния в слое (называемого иногда иррадиацией). Поглощение света, приводящее к образованию скрытого фотографического изображения, происходит, таким образом, в мутной среде.

Наиболее полное исследование оптических свойств эмульсионных слоев было произведено в нашей лаборатории И. И. Брейдо [4]. Это исследование показало, что из света, падающего на бромосеребряный слой, при $\lambda = 400$ м μ отражается 44% и поглощается 52%. Любопытно при этом отметить, что по расчету из света, падающего по нормали на индивидуальный микрокристалл средних размеров, при той же длине волны отражается 8% и поглощается 10%.

При фотографическом воспроизведении крупных деталей оптического изображения факт светорассеяния имеет второстепенное значение. При воспроизведении же тонких деталей он имеет первенствующее значение. Способность фотографического слоя к воспроизведению тонких деталей, например его разрешающая способность, зависит не столько непосредственно от размеров самих структурных элементов слоя, сколько от оптических явлений — поглощения и отражения света слоем, и вытекающего из них и из дифракционных явлений светорассеяния, обусловленных существованием, размерами и характером пространственного распределения этих элементов. Все эти явления вызывают искажение геометрических размеров и распределения яркостей в тонких деталях фотографического изображения по сравнению с оптическим изображением. Следует подчеркнуть, что при разных соотношениях между отражением и поглощением степень распространения излучения в слое за пределы границ

¹ Естественно, что разделение эмульсионного слоя на такие «элементарные слои» надо понимать условно, а не буквально.

² Это последнее явление нам приходилось иногда наблюдать при изучении микросрезов почернений.

оптического изображения, т. е. степень светорассеяния в слое, различна. Внешне, так сказать за пределами самого слоя, светорассеяние наиболее полно описывается формой так называемой индикатриссы рассеяния.

Сказанное позволяет установить три взаимосвязанных *первичных* структурных свойства исходного эмульсионного слоя, последовательно проявляющихся по мере изменения масштаба увеличения при наблюдении, т. е. по мере перехода ко все более тонким средствам изучения системы.

Наиболее тонким первичным структурным свойством является *внутреннее строение эмульсионного микрокристалла*. Твердо установлено, что в последнем имеются, во-первых, участки физических нарушений кристаллической решетки галонидного серебра, во-вторых, отличающиеся по химическому составу от основного вещества центры светочувствительности, обусловленные химическим взаимодействием галонидного серебра с желатиной, и, наконец, вырастающие из этих центров под действием света центры скрытого фотографического изображения. Однако о всех них мы судим лишь по более или менее косвенным признакам. Как истинное расположение в кристалле, форма и строение этих центров, так и степень однородности решетки остаются пока почти неизвестными. Имеющиеся в руках современного исследователя самые тонкие средства непосредственного наблюдения, в том числе и самое совершенное из них — электронный микроскоп, электронный пучок которого оказывает мощное разрушающее действие на галондосеребряный кристалл, — не позволили до настоящего времени проникнуть внутрь этой элементарной структуры. Нужны какие-то принципиально новые, еще неизвестные нам средства исследования, а пока приходится ограничиваться лишь косвенными способами изучения.

Вторым структурным свойством являются *размеры и форма эмульсионных микрокристаллов*. Об этом свойстве, устанавливаемом с помощью обычного оптического микроскопа большого увеличения и в основном описываемом кривой распределения кристаллов по размерам, была уже речь выше.

Наиболее грубым первичным структурным свойством является *степень неоднородности пространственного распределения эмульсионных кристаллов в слое*. Наблюдение этой структуры весьма затруднительно, так как его надо производить над крайне мутным образцом, и поэтому мы до сих пор имеем о ней очень мало данных. Эта же трудность имеет место и по отношению ко второму свойству, но в этом случае выходят из затруднения разбавлением слоя, что в предыдущем случае недопустимо, так как разбавление приводит к разрушению этой структуры.

Вытекающими из факта существования всех этих структур *вторичными* структурными свойствами слоя являются, во-первых, чисто оптические свойства — способность слоя рассеивать и поглощать свет¹. Во-вторых, таковыми являются собственно фотографические свойства: разрешающая способность слоя, т. е. способность слоя к различению тонких деталей (воспроизведение «частокола» параллельных линий), его фотографическая мутность, т. е. склонность к образованию ореолов, и др. Наблюдение и измерение рассеяния и поглощения света в эмульсионных слоях не встречают затруднений и могут производиться в большинстве случаев без применения увеличения.

¹ Напомним, что рассеяние в свою очередь частично обусловлено поглощением: при данном коэффициенте отражения и при данном характере дифракционных явлений для каждого отдельного микрокристалла увеличение относительного поглощения уменьшает степень светорассеяния.

Однако исследованию этих основных оптических явлений, роль которых при формировании ряда фотографических свойств по существу огромна, до сих пор уделялось весьма мало внимания.

3. РЕЗУЛЬТИРУЮЩЕЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОЧЕРНЕНИЕ

При рассматривании невооруженным глазом почернения на равномерно экспонированном участке слоя оно представляется совершенно однородным; характер поглощения света почернением кажется таким же, как и в гомогенных средах, например в стеклах или в растворах ряда красителей. Однако на самом деле это не так. Почернение является тонко-слоистым «геометрическим» ослабителем света, экранирующим падающий на него световой пучок ввиду образования теней элементами почернения. Это сразу обнаруживается, если подвергнуть почернение микроскопическому изучению. Как известно, эмульсионные микрокристаллы в процессе проявления в большей или меньшей мере превращаются в так называемые «зерна» металлического серебра, остающиеся же непревращенным галонидное серебро удаляется фиксированием. Эти зерна поддаются электронномикроскопическому исследованию. При изучении с помощью электронного микроскопа зерна, извлеченного из фотографического слоя, обнаруживается, что оно имеет нитеобразное строение [5]; нити образуют, как правило, плотный клубок, часто имеющий вид крупнопористой губки. Толщина нитей составляет, по видимому, 50—100 Å, что дает некоторые основания для суждения о размерах центров скрытого фотографического изображения, из которых они образовались. Однако в целом данных о деталях такой нитеобразной структуры зерен пока еще мало, хотя и следует подчеркнуть, что в деле прямого изучения первичной структуры почернения достигнуты большие успехи, чем в прямом изучении строения светочувствительных эмульсионных кристаллов (см. § 2).

При рассматривании почернения в обычный оптический микроскоп, даже если почернение было удалено с подложки, а слой был разбавлен и затем вновь полит на подложку, нельзя обнаружить никаких следов вышеуказанной тончайшей структуры и видны лишь бесформенные внешние очертания таких клубков нитей (зерен), отличающиеся в большей или меньшей мере (в зависимости от условий проявления) от формы исходных эмульсионных кристаллов. Размеры зерен несколько превосходят размеры кристаллов, но имеют тот же порядок величины — наибольшие зерна редко имеют больше 2—3 μ в поперечнике.

Такие зерна часто ошибочно отождествляют с картиной зернистости, обнаруживаемой при небольших увеличениях, а иногда и невооруженным глазом, и заключающейся в непостоянстве оптической плотности почернения на равномерно экспонированном участке слоя. Масштабы явления в этих двух случаях несоизмеримы: в первом случае поперечник структурного элемента составляет в среднем один микрон, а во втором случае — по крайней мере несколько десятков микронов.

Для случая картины зернистости имеет место следующее явление. Зерна в почернении расположены не в одной плоскости, а образуют как бы несколько «элементарных» слоев. Число таких слоев обычно меньше, чем у исходного эмульсионного слоя, так как серебро почернения в большей или меньшей мере сосредоточивается у поверхности фотографического слоя, ввиду наличия определенного градиента убывания светового потока внутри слоя при экспонировании, происходящего по направлению от поверхности к подложке [4]. Проекция зерен на плоскость слоя (их тени) отчасти, по закону случая, накладываются друг на друга, давая

картину групп как бы слившихся зерен; на самом деле истинное сливание зерен в процессе проявления (но не совместное проявление существовавших в слое с самого начала комков эмульсионных микрокристаллов) имеет место сравнительно редко¹. Так возникает новый вид структурных элементов почернения, значительно более крупных, чем образующие их более тонкие элементы структуры — самые зерна. Описанная выше неоднородность распределения эмульсионных микрокристаллов в исходном светочувствительном слое усугубляет, естественно, эту картину, часто значительно усиливая наблюдаемую зернистость.

Окончательное почернение ввиду своего гетерогенного характера не только поглощает, но и рассеивает падающий на него свет, хотя соотношение между поглощенной и рассеянной долями света иное, чем в мутном эмульсионном слое. Светорассеяние в почернении описывается индикатриссой рассеяния и служит причиной так называемого явления Калье, которое заключается в различии оптической плотности одного и того же почернения при разных условиях его освещения и восприятия вышедшего светового пучка и которое имеет немалое значение на практике².

Таким образом по аналогии с исходными эмульсионными слоями для результирующих почернений также могут быть установлены три взаимосвязанных *первичных* структурных свойства, поочередно проявляющихся по мере изменения масштаба увеличения при наблюдении и параллельных соответствующим структурным свойствам исходного слоя.

Наиболее тонким первичным структурным свойством является внутреннее строение отдельного зерна почернения. От него зависят эффективный удельный вес зерен, их реакционная активность и, в известной мере, характер поглощения света.

Вторым структурным свойством почернения являются внешние очертания отдельных «зерен» и их размеры, описываемые кривой распределения зерен почернения по размерам. Во избежание смещения этого свойства со следующим, более грубым свойством предлагается называть его *микрозернистостью*, поскольку оно проявляется лишь при больших масштабах увеличения изучаемого фотографического изображения. Такая структура обнаруживается в чистом виде лишь при механическом (разбавление почернения) или оптическом (наблюдение через системы с малой глубиной фокуса) выделении отдельного «элементарного» слоя зерен в почернении.

Наиболее грубым первичным структурным свойством является обнаруживаемая при малых увеличениях неоднородность почернения, именуемая обычно «зернистостью», но которую мы предлагаем, в отличие от предыдущего свойства, называть *макрозернистостью*³.

¹ Доказательством этого является тот факт, что при производившемся некоторыми авторами [8] статистическом анализе зерен почернения преобладающий размер последних оказывался лишь немного превосходящим соответствующий размер эмульсионных микрокристаллов.

² Достаточно указать, что из света, прошедшего через почернение с диффузной оптической плотностью 1 и значением коэффициента Калье, $\frac{D_1}{D_2} = 1,6$, 75% оказывается рассеянным.

³ В литературе имеют некоторое распространение [6] термины *гранулярность*, под которой понимают вид почернения при средних масштабах увеличения, т. е. нечто среднее между микро- и макрозернистостью в нашем понимании, и собственно *зернистость* в смысле субъективно воспринимаемой при малых увеличениях неоднородности почернения. Мы считаем, однако, гораздо более целесообразными предлагаемые нами понятия микро- и макрозернистости, гораздо строже, чисто физически, оценивающие особенности структуры почернения.

Насколько мало связаны микро- и макрозернистость, можно судить по тому, что эти два свойства совершенно различно зависят от экспозиции и, соответственно, от плотности почернения. С ростом последней микрозернистость уменьшается, так как с ростом экспозиции в образовании почернения начинают принимать участие все более малочувствительные и, как правило, более мелкие эмульсионные микрокристаллы. В то же время макрозернистость при этих условиях растет [7].

Из факта существования всех этих структур вытекают *вторичные* структурные свойства почернения. Это, во-первых, чисто оптические свойства — способность почернения поглощать и рассеивать свет, и, во-вторых, собственно фотографическое свойство — фотометрический эквивалент, т. е. отношение массы серебра на единицу площади почернения к его оптической плотности. Фотометрический эквивалент характеризует степень оптического использования серебра почернения. Он линейно связан со средними размерами (диаметром) зерен, образующих это почернение, т. е. с микрозернистостью, и с логарифмом коэффициента Калье, оценивающего степень рассеяния света почернением [8].

ВЫВОДЫ

Структурные свойства в обоих вышеприведенных рядах (исходный эмульсионный слой — результирующее фотографическое почернение) связаны между собой таким образом в двух направлениях. С одной стороны, в пределах данного объекта изучения (соответственно *доили после* проявления фотографического слоя) каждое следующее структурное свойство вытекает из предыдущего, являясь высшей по отношению к нему качественной особенностью объекта. С другой стороны, параллельные (т. е. находящиеся на одинаковых ступенях обоих рядов) структурные свойства исходного эмульсионного слоя и образовавшегося из него почернения генетически (через фотографический процесс) связаны друг с другом в том смысле, что каждое свойство почернения обусловлено (хотя часто и не полностью) соответствующим свойством эмульсионного слоя.

Сказанное иллюстрируется следующей схемой.

Исходный эмульсионный слой	Результирующее фотографическое почернение
Первичные структурные свойства	
А. 1. Внутреннее строение эмульсионного микрокристалла	Б. 1. Внутреннее строение отдельного зерна почернения
2. Размеры и форма эмульсионных микрокристаллов	2. Размеры и внешние очертания зерен почернения (микрозернистость)
3. Степень неоднородности пространственного распределения микрокристаллов в слое	3. Неоднородность почернения (макрозернистость)
Вторичные структурные свойства	
а) Оптические	
Способность слоя поглощать свет	Способность почернения поглощать и рассеивать свет
б) Фотографические	
Разрешающая способность, фотографическая резкость и др.	Фотометрический эквивалент

В свете вышеприведенного опыта классификации структурных свойств фотографических слоев необходимо пересмотреть заново и уточнить терминологию в области фотографической физики. Как известно, в настоящее время термином «зерно» принято характеризовать и правильно сформированные (ограниченные) микрокристаллы галоидного серебра фотографической эмульсии, и бесформенные микрообразования нитеобразного металлического серебра в проявленном слое, и крупные, видимые иногда невооруженным глазом, неоднородности почернения. Равным образом термином «мелкозернистый слой» определяют и эмульсионный слой с большой разрешающей способностью, и проявленный слой с мало выраженной неоднородностью почернения, обнаруживаемой при малых масштабах увеличения, и слой с малыми средними размерами эмульсионных кристаллов. Такое смешение понятий вредно не только в чисто терминологическом отношении, но и потому, что оно толкает к логически необоснованным заключениям: например, что «мелкозернистый» слой с высокой разрешающей способностью непременно должен иметь мелкие эмульсионные зерна (см. по этому поводу доказательство противного на стр. 74 настоящего сборника) или, например, что слой, дающий в почернении большую «зернистость», должен обязательно иметь малую разрешающую способность (не состоятельность этого для ряда случаев показана в статье на стр. 86—97 настоящего сборника).

Приведенная в настоящей статье классификационная схема создает, как нам кажется, основу для рационализации комплекса терминов, относящихся к структурным понятиям в фотографическом процессе. Дополнительно к сказанному ранее предложим называть: 1) фотографические слои с высокой или малой разрешающей способностью — *высоко-* или, соответственно, *низкоразрешающими*, 2) слои, дающие малую или большую макрозернистость, — *мелко-* или *крупнозернистыми* и 3) слои с малыми или большими средними размерами эмульсионных микрокристаллов — *высоко-* или, соответственно, *низкодисперсными*. Предложим также употреблять распространенный термин *гранулометрическая* характеристика только в приложении к проявленным слоям, называя кривые распределения эмульсионных микрокристаллов по размерам *дисперсионными* характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Протас, П. Х. Прусс, Ю. А. Кракау. Журн. прикл. хим., 22, 823—830, 1949.
2. И. Р. Протас, В. В. Воробьева, Ю. А. Кракау, П. Х. Прусс. Настоящий сборник, стр. 74.
3. Ph. A. Friedell. Amer. Phot., 35, 465—472, 1941.
4. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. ДАН СССР, 65, 633—636, 1949.
5. Г. П. Фаерман. Природа, 38, вып. 3, 18—29, 1949.
6. К. Миз. Теория фотографического процесса, стр. 587, Гостехиздат, 1949.
7. Ю. Н. Гороховский, Т. М. Левенберг. Настоящий сборник, стр. 86.
8. J. Eggert, A. Küster. Wiss. Veröff. Agfa, 5, 123—129, 1937; 6, 186—197, 1939.

К. С. ЛЯЛИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

В физическом созревании фотографических эмульсий мы можем рассматривать два одновременно протекающих процесса: перераспределение бромистого серебра между зернами различных величин и формирование отдельных зерен. По существу последний процесс является ростом отдельного кристалла. Естественно, что он связан с процессом перекристаллизации и поэтому заслуживает внимания при изучении физического созревания. Рост отдельного зерна тем более для нас интересен, что существует много наблюдений, которые позволяют считать, что некоторые свойства светочувствительного слоя связаны непосредственно с формой эмульсионных зерен.

Эмульсионные зерна обычно имеют более или менее округлую форму, хотя на наиболее крупных зернах часто можно различить кристаллические грани. В тех случаях, когда зерна имеют явно кристаллическое строение, они обычно являются неправильно развитыми октаэдрами — шестигульными табличками. Изредка кристаллические зерна являются кубами или четырехугольными табличками. Обычно считают, что округлые зерна образуются в аммиачных эмульсиях, а октаэдрические таблички в безаммиачных. Это, действительно, в большинстве случаев бывает так, но тем не менее было бы неправильно приписывать образование округлых и октаэдрических форм специфическому влиянию аммиака и бромистого калия, потому что из аммиачного раствора бромистого серебра выделяются превосходно образованные октаэдрические пластинки, а при созревании эмульсий с очень большим избытком бромистого калия образуются почти исключительно округлые зерна.

Условия образования кубических и октаэдрических кристаллов бромистого серебра до сих пор не изучались.

Вопрос о влиянии примесей на форму кристалла изучался, например, П. П. Орловым, П. А. Земитченским, В. Д. Кузнецовым [1], а также и другими русскими и иностранными авторами. Строго термодинамический подход к рассмотрению этого вопроса позволил П. А. Ребиндеру и Э. С. Липману [2] сделать следующие выводы: 1) на форму кристаллов влияют адсорбирующиеся примеси, 2) адсорбция приводит к уменьшению размеров кристаллов, 3) при резкой избирательной адсорбции на гранях одного типа наблюдается изменение формы кристалла.

Относительно влияния ионов на форму кристаллов Сейлором [3] была выдвинута гипотеза, что противоположно заряженные ионы, адсорбируемые на различных гранях кристалла, могут вызывать появление различных кристаллических форм. При попытке проверить эту гипотезу

в приложении к образованию кристаллов бромистого серебра нами было установлено, что адсорбирующиеся анионы, в том числе ион брома, вызывают образование октаэдров, в то время как адсорбирующиеся катионы способствуют появлению кубов. Надо заметить, что условия кристаллизации бромистого серебра при разбавлении аммиачного раствора бромистого серебра или при охлаждении концентрированного раствора бромистого калия, насыщенного при нагревании бромистым серебром, чрезвычайно ограничивают возможности введения анионов и катионов, так как тяжелые металлы не могут быть введены в растворы аммиака, а большинство красителей высаливается крещкими растворами бромистого калия. Тем не менее в многочисленных опытах, в присутствии адсорбирующихся анионов, всегда получались октаэдрические формы. В присутствии адсорбирующихся катионов форма кристаллов часто была неясна. Но в тех случаях, когда форму можно было определить, кристаллы обычно были кубическими. Таким образом, можно предполагать, что найденная Сейлором закономерность действует и при образовании кристаллов бромистого серебра. Поэтому в дальнейшем надо различать, какие виды ионов (анионов или катионов) могут адсорбироваться при данном методе изготовления эмульсии.

Трудно также объяснить, почему в некоторых случаях получаются округлые зерна. Кристаллография знает случаи образования криволинейных граней кристалла в случае, если кристалл растет под очень большим давлением. Естественно, что подобное объяснение не подходит к случаю образования эмульсионных зерен. Вместе с тем образование кривых поверхностей на кристалле при его растворении является совершенно обычным. Поэтому можно предположить, что округление зерен бромистого серебра в эмульсиях также связано с процессом растворения. Для самых мелких зерен округление при растворении, по видимому, связано с большей поверхностной энергией на ребрах и вершинах. На более крупных кристаллах в том же направлении влияют условия омывания кристалла раствором. Если принять это предположение, то следует ожидать, что округлые кристаллы будут получаться во всех тех случаях, когда существуют благоприятные условия для растворения кристаллов, т. е. когда происходит физическое созревание. Напротив, правильно образованные кристаллы будут наблюдаться в тех случаях, когда кристалл только растет и не имеет возможности раствориться. Известно, что первое условие имеет место в аммиачных эмульсиях, второе — в эмульсиях безаммиачных, в которых эмульсификация сильно растягнута, а после ее окончания в эмульсии почти не остается веществ, повышающих растворимость бромистого серебра.

При исследовании основного процесса физического созревания — перераспределения бромистого серебра между эмульсионными зернами — очень плодотворным оказалось изучение констант скорости созревания. Для их определения требуется лишь подсчет числа эмульсионных зерен в одном миллилитре эмульсии для нескольких моментов созревания. До последнего времени определение количества зерен производилось только с помощью микроскопа и поэтому минимальный размер зерен, который можно было учитывать при расчете зерен, ограничивался двумя десятками микронов. В мелкозернистых эмульсиях, следовательно, всегда существовало опасение, что часть зерен остается неучтенной. В последние годы у нас был разработан метод исследования мелкозернистых эмульсий с помощью ультрамикроскопа применение которого позволило уверенно определять количество эмульсионных зерен в эмульсиях со средним размером, равным одной десятой микрона. Таким образом значительно расширились возможности исследова-

дования процесса созревания эмульсии, в сторону приложения его к изучению мелкозернистых эмульсий. Этот метод наблюдения был применен для изучения созревания контрастных хлоросеребряных эмульсий и позволил установить, что и в этом случае при созревании выполняется линейная зависимость среднего размера зерен от продолжительности физического созревания.

Коэффициент скорости созревания K в уравнении:

$$n = \frac{n_0}{1 + Kn_0 t} \quad \text{или} \quad \frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + Kt,$$

где n — число кристаллов в момент времени t , а n_0 — число кристаллов при $t = 0$, должен быть пропорционален растворимости бромистого серебра. Эта зависимость более или менее сохраняется при созревании безаммиачных эмульсий в тех случаях, когда растворимость изменяется либо путем изменения концентрации избыточного бромидов, либо путем изменения температуры. Например, в первом случае (К. С. Ляликов) было найдено, что при изменении растворимости бромистого серебра от $5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (при $[KBr] = 0,8$ моль/л) до $25,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (при $[KBr] = 1,6$ моль/л) коэффициент скорости созревания изменился от $1,01 \cdot 10^{-3}$ до $6,11 \cdot 10^{-3}$. Во втором случае (В. Н. Пискунова) было установлено, что при изменении температуры на 10° коэффициент скорости созревания изменяется в среднем на 14%, в то время как по литературным данным изменение растворимости можно оценивать в 17% на 10° . Но если сравнивать растворимости и скорости созревания аммиачных эмульсий с различным содержанием избыточного бромидов, то мы убеждаемся, что в этом случае указанная выше пропорциональность уже не соблюдается. В табл. 1 приведены наши данные для растворимостей бромистого серебра и коэффициентов скорости созревания в аммиачных эмульсиях при разных концентрациях бромистого калия и постоянной концентрации аммиака (1 моль).

Таблица 1

Зависимость коэффициента скорости созревания K от растворимости бромистого серебра при различном содержании избыточного бромидов

[KBr] (моль/л)	Растворимость L (моль/л) увел. 10^4	Коэффициент скорости созревания K
1,326	236	0,0026
0,01	230	0,023
0,1	54	0,011
0,4	46	0,0057

Причиной отклонения от указанной пропорциональности является, по видимому, изменение относительных концентраций комплексных ионов, в виде которых содержится бромистое серебро в растворе. Ясно, что при малых концентрациях растворимого бромидов серебро находится преимущественно в виде комплексного катиона, а при больших концентрациях — в виде комплексных анионов. При этом надо подчеркнуть, что влияние этих комплексных ионов на скорость созревания не может быть

одинаковым, так как они имеют различную стойкость и, следовательно, неодинаково легко будут отдавать ионы серебра (и брома) растущей решетке бромистого серебра. Кроме того, имея различный заряд, они будут испытывать неодинаковое воздействие со стороны двойного электрического слоя, покрывающего зерно бромистого серебра.

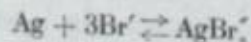
Таким образом для дальнейшего развития теории физического созревания прежде всего оказывается необходимым установить состав и относительные количества комплексных ионов, присутствующих в созревающей эмульсии, и их константы нестойкости. Лишь после этого можно будет искать пути для изучения роли пограничных условий. При изучении растворимости бромистого серебра, в условиях соответствующих созреванию аммиачных эмульсий, нами было установлено, что уже при концентрации $[KBr] = 0,1$ моль/л начинаются отклонения растворимости бромистого серебра от значений, вычисляемых в предположении, что образуется только комплексный катион $Ag(NH_3)_2$. Очевидно, что эти отклонения связаны с образованием комплексного аниона. Учесть влияние этой реакции без специального исследования было невозможно, так как не был известен ни состав образующегося комплексного соединения, ни константа равновесия реакции комплексообразования. Поэтому были предприняты специальные исследования для выяснения этих вопросов.

Самым надежным способом для установления состава комплексного соединения является его выделение в чистом виде и анализ. О комплексных бромидах серебра в литературе имелось только старое сообщение Бертелло [4] о соединении $K_3AgBr_4 \cdot 1/2 H_2O$, а также указание на соединения $AlAgBr_4$ и Al_2AgBr_7 . Но последние два соединения получаются только в неводных растворах, а первое никому не удавалось получить, кроме самого Бертелло.

Многочисленные опыты по выделению комплексных бромидов серебра из водных растворов дали возможность получить и проанализировать три до сих пор неизвестные комплексные соли бромистого серебра $(NH_4)_2AgBr_3$, $CsAgBr_2$ и Cs_2AgBr_3 . Таким образом был установлен состав комплексных анионов, образующихся при растворении бромистого серебра в растворимом бромиде.

Необходимо было решить вопрос о том, каково значение каждого из возможных ионов $AgBr_2^-$ и $AgBr_3^{2-}$ в повышении растворимости бромистого серебра. Интересно было также проверить, не сказывается ли на растворимости образование какого-либо другого иона, более богатого бромом, чем два указанные выше. Для этого были предприняты исследования растворимости бромистого серебра в бромистом аммонии при 25° во всем интервале возможных концентраций бромистого аммония.

О составе комплексного аниона, образующегося в растворе, мы судим, подставляя аналитически найденные для различных систем концентрации в уравнение образования иона. Например, для образования иона $AgBr_3^{2-}$ получаем уравнение реакции:



с константой равновесия $K_{AgBr_3^{2-}} = \frac{a_{AgBr_3^{2-}}}{a_{Ag} \cdot a_{Br^-}^3}$. Учитывая, что у нас всегда присутствует избыток $AgBr$ и, следовательно, выражение $a_{Ag} \cdot a_{Br^-} = K_{AgBr}$ есть произведение растворимости $AgBr$, мы можем a_{Ag} выразить через a_{Br^-} .

Тогда $K_{AgBr_3^{2-}} = \frac{a_{AgBr_3^{2-}}}{K_{AgBr} \cdot a_{Br^-}^2}$, а для зависимости активности комплексного иона от активности иона брома получаем выражение:

$$a_{AgBr_3^{2-}} = K_{AgBr} \cdot K_{AgBr_3^{2-}} \cdot a_{Br^-}^2,$$

или, прологарифмировав,

$$\lg a_{AgBr_3^{2-}} = \lg K_{AgBr} + \lg K_{AgBr_3^{2-}} + 2 \lg a_{Br^-}.$$

Отсюда мы видим, что зависимость логарифма активности комплексного иона от логарифма активности иона брома линейная. При этом тангенс угла наклона прямой на единицу меньше коэффициента при ионе брома в уравнении образования комплексного иона (считая, что коэффициент при ионе серебра равен единице). Таким образом построение в двойном логарифмическом масштабе кривой растворимости бромистого серебра в растворимом бромиде является наиболее удобным способом установления состава иона, образующегося в растворе. При этом мы должны в уравнение реакции вводить не концентрации, а активности. Для иона серебра и брома коэффициенты активности известны и поэтому переход от непосредственно определяемых концентраций к активностям не представляет затруднений.

Для комплексного иона коэффициент активности неизвестен, и мы его не можем определить до тех пор, пока не узнаем формулу иона, т. е. коэффициент у иона брома в уравнении образования.

Для этого, чтобы обойти эту трудность, нами был применен следующий прием. Растворимости бромистого серебра определялись сначала в растворах бромистого аммония разных концентраций, а затем в растворах, содержащих те же концентрации бромистого аммония и переменные концентрации азотнокислого натрия, который брался в таких количествах, чтобы в сумме молярная концентрация обеих солей составляла пять молей. Так как концентрация комплексной соли значительно меньше, то в этом случае можно считать, что ионная сила раствора остается постоянной, а следовательно, и все коэффициенты активности остаются постоянными. Благодаря этому, мы получаем возможность подставлять в уравнение известные нам аналитические концентрации и найти состав комплексного иона, образующегося в растворе. На рис. 1 даны в двойном логарифмическом масштабе кривые растворимости бромистого серебра в бромистом аммонии и в смесях бромистого аммония с азотнокислым натрием.

Мы видим, что при наличии азотнокислого натрия точки хорошо ложатся на прямую при концентрациях бромистого аммония от 0,1 моль/л до 1,5 моль/л. Тангенс угла наклона этой прямой равен 2,06. Это говорит

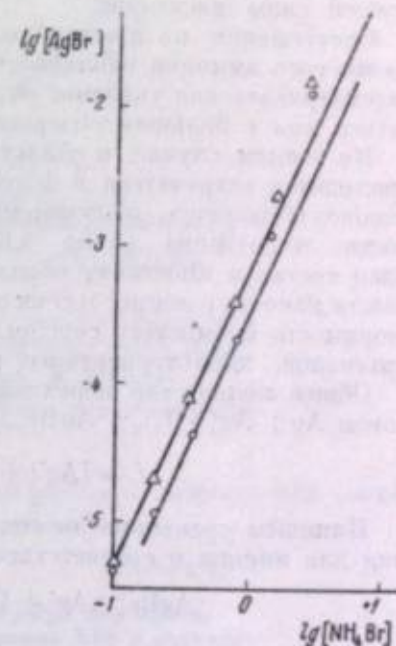


Рис. 1. Кривые растворимости $AgBr$ в бромистом аммонии и в смесях бромистого аммония с азотнокислым натрием

△ — с $NaNO_3$; ○ — без $NaNO_3$.

за то, что в этих пределах концентрации бромистого аммония образуется один только комплексный ион AgBr_2'' .

При неустойчивости ионной силы растворов (при отсутствии азотнокислого натрия) начальная точка (для $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1$) отстает от прямой. Если бы мы наблюдали подобное отступление при постоянных коэффициентах активности, то оно говорило бы за то, что при малых концентрациях иона брома образуется комплексный ион с меньшим содержанием брома. Так как нет оснований предполагать, что азотнокислый натрий препятствует образованию подобного иона, а в его присутствии подобных отступлений не наблюдалось, то мы имеем полное основание приписать это отступление неустойчивости коэффициентов активности при изменении ионной силы растворов.

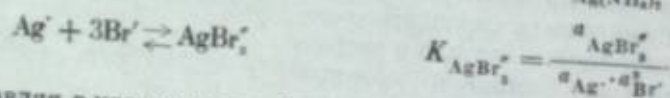
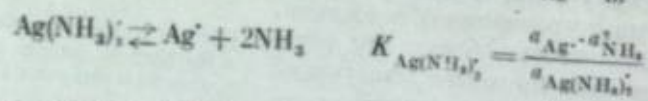
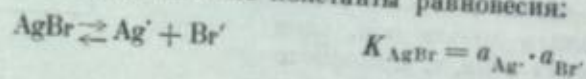
Отступления от прямолинейности в области больших концентраций бромистого аммония наблюдаются в обоих случаях и поэтому их можно рассматривать как указание на то, что к иону AgBr_2'' начинает подмешиваться ион с большим содержанием брома.

Во всяком случае, в области концентраций иона брома, с которыми приходится встречаться в фотографических процессах, из комплексных анионов образуется, по видимому, только ион AgBr_2'' . Константа неустойчивости этого иона равна $4,6 \cdot 10^{-10}$, константа образования $2,2 \cdot 10^9$. Зная состав и константу образования комплексного аниона, мы можем внести ясность в вопрос о совместном влиянии аммиака и бромидов на растворимость бромистого серебра. Для этого нам нужно написать полное уравнение, характеризующее растворимость бромистого серебра.

Общее количество переходящего в раствор серебра L складывается из ионов Ag^+ ; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; AgBr_2''

$$L = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{AgBr}_2'']$$

Напишем уравнения диссоциации для катионов, уравнение образования для аниона и соответственные константы равновесия:



Подставляя в уравнение для L значения концентраций ионов, содержащих серебро, вычисленные из этих формул, получим полное уравнение для L :

$$L = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{AgBr}_2''] = \frac{K_{\text{AgBr}}}{[\text{Br}^-] / a_{\text{Ag}^+} / a_{\text{Br}^-}} + \frac{K_{\text{AgBr}} [\text{NH}_3]^2}{[\text{Br}^-] K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} / a_{\text{Br}^-} / a_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}} + \frac{K_{\text{AgBr}} K_{\text{AgBr}_2''} [\text{Br}^-]^2 / a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{AgBr}_2''}}$$

Величина константы равновесия для первой реакции известна из литературных данных, $K_{\text{AgBr}} = 6,3 \cdot 10^{-12}$. Для двух вторых реакций константы равновесия можно вычислить из наших экспериментальных данных

$$K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 0,6 \cdot 10^{-9}; \quad K_{\text{AgBr}_2''} = 2,2 \cdot 10^9$$

Полное уравнение позволяет нам не только рассчитывать общую концентрацию L серебра в растворе, но и концентрации отдельных ионов, содержащих серебро, в зависимости от концентрации иона брома.

В табл. 2 и на рис. 2 приводятся данные для подобного расчета концентраций, сопоставленные с нашими старыми определениями растворимости бромистого серебра в одномолярном растворе аммиака при разных концентрациях иона брома (бромистого калия).

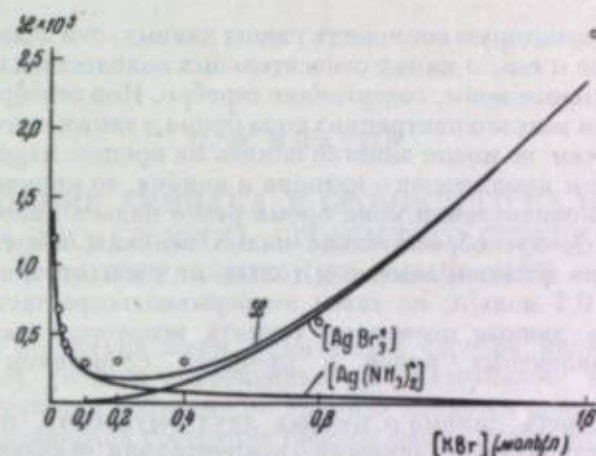


Рис. 2. Кривые суммарной растворимости бромистого серебра L и концентраций комплексных ионов AgBr_2'' и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, рассчитанные по формуле (точками обозначены экспериментальные данные для общей растворимости).

мости бромистого серебра в одномолярном растворе аммиака при разных концентрациях иона брома (бромистого калия).

Таблица 2

Зависимости концентраций серебра L и ионов, содержащих серебро от концентрации KBr в растворе

[KBr]	$L_{\text{эсп.}}$	$L_{\text{выч.}}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{выч.}}$	$[\text{AgBr}_2'']_{\text{выч.}}$
	все величины помножены на 10^3			
0,01	120	140	140	—
0,02	69	73	73	—
0,03	52	52	52	—
0,04	43	43	43	—
0,05	38	35	35	—
0,1	27	23	22	1
0,2	30	17	13	4
0,4	30	22	7	15
0,8	58	70	4	66
1,6	253	238	2	236

Для этого расчета необходимо знать коэффициенты активности. Для иона серебра и иона брома они известны с достаточной точностью. Для иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ они были определены Рэндалом и Гальфордом [5] для комплексной соли $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ с невысокой степенью точности. Для иона AgBr_2'' коэффициенты активности совершенно неизвестны и условно нами

принимались равными коэффициентам активности иона брома. Поэтому расхождение результатов следует частично приписать недостаточной точности коэффициентов активности комплексных ионов. Очевидно, что для того чтобы иметь возможность уверенно пользоваться указанными выше уравнениями, необходимо определить точные значения коэффициентов активности.

Несмотря на некоторую неточность наших данных, они делают совершенно ясным вопрос о том, в каких относительных количествах присутствуют в растворе отдельные ионы, содержащие серебро. Ион серебра сам по себе присутствует при всех концентрациях иона брома в таких ничтожных количествах, что он сам не может заметно влиять на процесс перекристаллизации. Что касается комплексного катиона и аниона, то количество первого с увеличением концентрации иона брома резко падает, никогда, впрочем, не уменьшаясь до пренебрежительно малых величин, а количество комплексного аниона делается заметным только от концентрации бромистого калия, равной 0,1 моль/л, но затем непрерывно возрастает.

Приведенные данные позволяют сделать некоторые выводы о роли отдельных комплексных ионов в процессе созревания аммиачных эмульсий.

Если рассмотреть данные о первых двух эмульсиях, приведенные в табл. 1, и сопоставить их с данными о концентрации отдельных ионов, то мы видим, что в то время как в первой эмульсии (при $[KBr] = 1,326$ моль/л) содержится почти исключительно комплексный анион, во второй (при $[KBr] = 0,01$ моль/л), содержится исключительно комплексный катион. При этом во втором случае скорость созревания в 9 раз больше. Это соотношение не определяется однозначно нестойкостью рассматриваемых комплексных ионов, так как комплексный катион распадается в 144 раза легче, чем комплексный анион. Отсутствие пропорциональности, может быть, связано с тем, что комплексный анион, распадаясь на свои составные части, дает для построения решетки бромистого серебра и анионы и катионы, в то время как катион дает только лишь ион серебра.

Дальнейшие исследования в этой области требуют прежде всего уточнения данных о растворимости бромистого серебра в разных условиях, коэффициентах активности и коэффициентах скорости созревания.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела, т. I, стр. 126. Томск, 1937.
2. П. А. Ребиндер, Э. С. Липман. Исследования в области поверхностных явлений, стр. 225, 1936.
3. С. Н. Saylor. Journ. Phys. Chem., 32, 1441, 1928.
4. M. Berthelo. Ann. Chem. Phys. (5), 29, 271, 1883.
5. Randall, Halford. Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 178, 192, 1930

П. Ф. ИНАТОВ

ВЛИЯНИЕ АММИАКА И БРОМИСТОГО КАЛИЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЯХ

Физическая структура зерен галогенидов серебра является основой фотографических свойств современных фотоматериалов. Известно, что содержание аммиака и избыточного бромидов является одним из основных факторов, определяющих состояние твердой фазы фотографических эмульсий в процессе их синтеза. Несмотря на это, систематических количественных исследований по этому вопросу почти нет. В работах Н. В. Макарова [1], В. С. Чельцова и В. Л. Зеликмана [2] результаты по влиянию аммиака и бромидов представлены только микрофотографиями. Влияние аммиака и бромидов на дисперсность бромистого серебра изучалось также применительно к решению вопроса о разрешающей способности фотографических материалов. Все указанные, а также другие исследования, связанные с изучением дисперсности бромистого серебра, имели прикладной характер и поэтому условия изготовления фотографических эмульсий, применявшиеся в этих работах, соответствовали по возможности производственным условиям. Это осложняло получаемые результаты влиянием различных побочных факторов. Единственной работой, методически обеспечивающей решение поставленного вопроса, является исследование К. С. Ляликова [3] по влиянию бромидов в концентрациях 0,8 и 1,6 моль/л на динамику изменения дисперсности бромистого серебра в экспериментальных суспензиях. Таким образом, вопрос о влиянии аммиака и бромидов на дисперсность бромистого серебра нуждался в систематическом и количественном изучении, которое и было предпринято в настоящей работе.

Возникшая твердая фаза бромистого серебра, как всякая дисперсная система, стремится к уменьшению своей свободной энергии путем укрупнения исходных частиц. Такое укрупнение может осуществляться двумя путями: сцеплением частиц при столкновениях и путем роста более крупных частиц за счет растворения мелких.

Автор считает наиболее целесообразным для последнего вида укрупнения термин «переконденсация», как отражающий процесс повторной конденсации вещества, уже ранее конденсированного на более мелких, растворившихся впоследствии кристаллах. В дальнейшем, процесс укрупнения путем растворения мелких кристаллов и роста за их счет крупных кристаллов будем называть переконденсацией.

В основу количественной характеристики влияния изучаемых факторов на дисперсность бромистого серебра была положена теоретически найденная Смолуховским для коагуляции, Яблчинским [4] и О. М. Тодесом

[5] для перекоагуляции следующая зависимость частичного объема от времени созревания суспензии:

$$\frac{1}{N_t} = Kt,$$

где N_t — количество зерен в 1 мл.

К. С. Ляликовым [3] экспериментально была подтверждена линейная зависимость частичного объема от времени для укрупнения бромистого серебра в присутствии желатин. В настоящей работе получено широкое экспериментальное подтверждение возможности использования константы вышеприведенного уравнения, как константы скорости укрупнения (созревания) полидисперсных систем, процесс укрупнения которых осуществляется каким-либо одним из двух возможных способов. Наблюдавшиеся отклонения от линейной зависимости объяснены в начальный период частичным захватом стадии укрупнения с участием коагуляции; в конце созревания — усилением защитных свойств желатин в связи с гидролизом последней.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходя из практики производства фотографических эмульсий, были выбраны следующие концентрации аммиака: 0; 0,010; 0,050; 0,200; 1,00 моль/л и концентрации избыточного бромистого серебра: 0; 0,100; 0,200; 0,800 моль/л. Бромистое серебро получалось мгновенным вливанием 100 мл 2 н. азотнокислого серебра в 100 мл 2 н. бромистого калия, содержащего 2 г обеззоленной (по Нортропу и Кунитцу) желатин. Полученная суспензия вводилась в реакционный сосуд, содержащий заданные количества аммиака, избыточного бромистого серебра и 2 г обеззоленной желатин в 200 мл воды. Эмульсификация и последующее созревание проводились при 35°. Суспензия выдерживалась (созревала), при непрерывном перемешивании, в течение 320 минут. За это время брались пробы в количестве 1 мл через 10, 20, 40, 80, 160, 240 и 320 минут. Из взятых проб, после фиксации промывкой и соответствующего разведения, готовились препараты, с которых снимались микрофотографии с увеличением 5000 ×.

Для построения кривых распределения зерен по размерам производился промер их по диаметру, но основным материалом было количество зерен в 1 мл суспензии. Кроме того, во всех опытах был определен процент ограниченных зерен, независимо от формы гранки.

Растворимость бромистого серебра определялась в условиях изучаемых суспензий объемным методом, разработанным К. С. Ляликовым [6].

1. Растворимость бромистого серебра

Аммиак, в соответствии с литературными данными [7, 8], увеличивает растворимость бромистого серебра пропорционально его концентрации (рис. 1).

Исходя из того, что увеличение растворимости бромистого серебра аммиаком связано с образованием комплекса $Ag(NH_3)_2^+$ [9], было проверено постоянство константы диссоциации этого комплекса по уравнению:

$$K_{Ag(NH_3)_2} = \frac{K_{AgBr} [NH_3]_2}{[Br^-] - K_{AgBr}}$$

Присутствие во всех опытах 0,5 моль/л азотнокислого калия делает коэффициент активности при незначительной перемене концентрации

бромистого серебра практически постоянным. Равенство коэффициента активности аммиака единице [10], позволило произвести расчет константы без

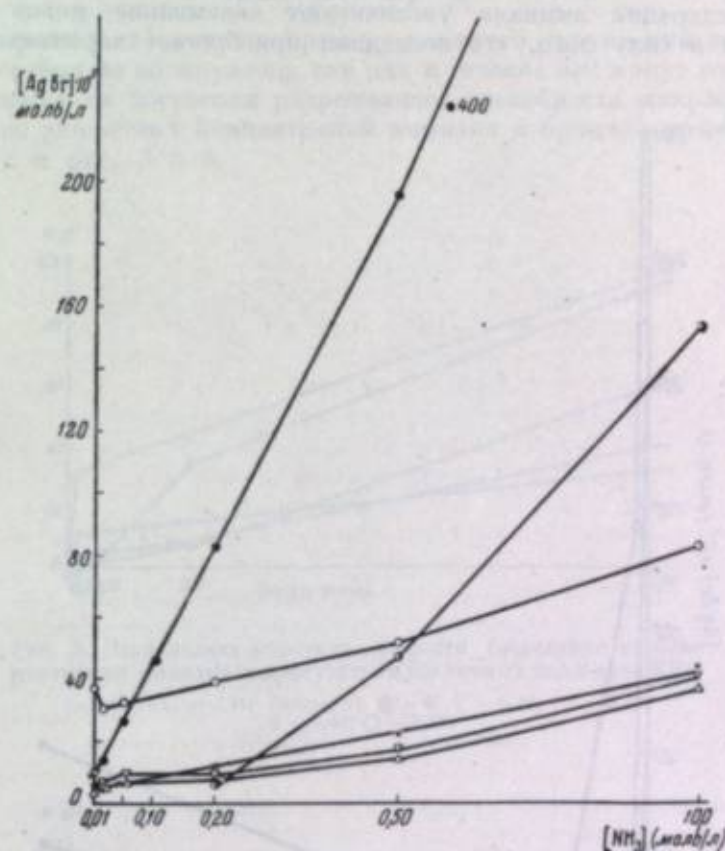


Рис. 1. Растворимость бромистого серебра в зависимости от концентрации аммиака в присутствии различных количеств KBr.

Концентрации KBr (моль/л): ● — 0; ○ — 0,05; ∇ — 0,10; △ — 0,20; × — 0,40; × — 0,80.

приведения к эффективным концентрациям. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость бромистого серебра и константы диссоциации серебряноаммиачного комплекса (K)

Аммиак (моль/л)	Без желатин		С обеззоленной желатин	
	бромистое серебро (моль/л)	$K \cdot 10^8$	бромистое серебро (моль/л)	$K \cdot 10^8$
1,00	0,00396	4,9	0,00400	4,8
0,500	0,00199	4,9	0,00198	4,9
0,200	0,00080	4,8	0,00084	4,4
0,100	0,00040	4,8	0,00046	3,6
0,050	0,00020	4,8	0,00029	2,3
0,010	0,00005	3,1	0,00013	0,46

Из таблицы следует, что желатина повышает растворимость бромистого серебра, причем это повышение зависит от концентрации аммиака. Небольшие концентрации аммиака увеличивают связывание ионов серебра желатиной в силу того, что последняя приобретает характер аниона.

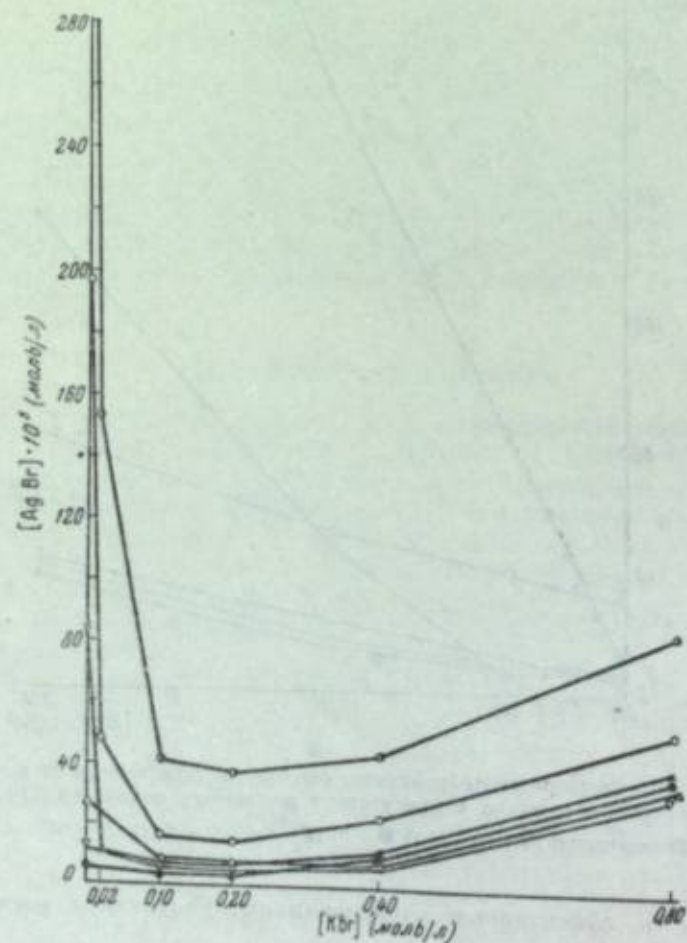


Рис. 2. Растворимость бромистого серебра в зависимости от концентрации бромидов в присутствии различных количеств NH_3 .
Концентрация NH_3 (моль/л): ● — 0; ▽ — 0,01; △ — 0,05;
× — 0,20; ○ — 0,50; ⊙ — 1,00

С увеличением концентрации аммиака концентрация ионов серебра падает из-за взаимодействия их с аммиаком и неспособностью желатины присоединять серебриоаммиачные комплексы [11], в результате растворимость бромистого серебра, обусловленная взаимодействием с желатиной, уменьшается.

Кривая растворимости бромистого серебра при различных концентрациях бромидов проходит через минимум (рис. 2), что согласуется с литературными данными [6].

2. Влияние аммиака и избыточного бромидов на динамику укрупнения бромистого серебра

Без аммиака и избыточного бромидов никакого укрупнения зерен бромистого серебра не обнаружено, так как в течение 320 минут созревания размеры зерна не достигали разрешающей способности микроскопа.

Влияние различных концентраций аммиака и бромидов можно видеть из табл. 2 и рис. 3 и 4.

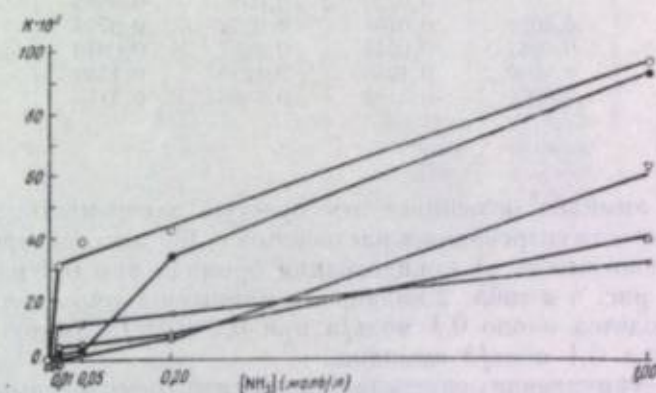


Рис. 3. Зависимость констант скорости созревания от концентрации аммиака в присутствии различных количеств KBr .
Концентрация KBr (моль/л): ● — 0; ▽ — 0,10; △ — 0,20;
× — 0,40; ○ — 0,80.

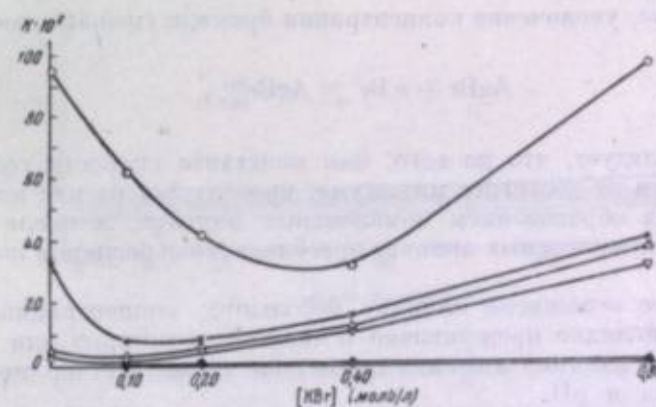


Рис. 4. Зависимость констант скорости созревания от концентрации бромидов в присутствии различных количеств NH_3 .
Концентрация NH_3 (моль/л): ● — 0; ▽ — 0,01; △ — 0,05;
× — 0,20; ○ — 1,00

Из сопоставления рис. 2 и 4 видно, что растворимость бромистого серебра и константы скорости созревания имеют одинаковую зависимость от концентрации бромидов. Следовательно, влияние избыточного бромидов заключается в повышении растворимости бромистого серебра, что ведет к ускорению процесса перекоагуляции.

Таблица 2

Константы скорости созревания в зависимости от концентрации аммиака и бромида

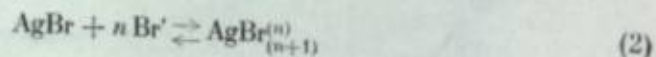
Концентрация бромида (моль/л)	Концентрация аммиака (моль/л)				
	0	0,010	0,050	0,200	1,00
0	—	0,0220	0,0312	0,3485	0,9578
0,100	0,0021	0,0169	0,0232	0,0777	0,6331
0,200	0,0043	0,0544	0,0687	0,0879	0,4207
0,400	0,0040	0,1053	0,1210	0,1550	0,3209
0,800	0,0052	0,3163	0,3866	0,4136	1,030

Введение аммиака осложняет эту простую зависимость. Например, константа скорости созревания и растворимость бромистого серебра имеют различную зависимость от концентрации бромида при 0,2 и 1,0 моль/л аммиака. Из рис. 4 и табл. 2 видно, что минимум тормозящего действия бромида находится около 0,1 моль/л при 0,2 моль/л аммиака и около 0,4 моль/л при 0,1 моль/л аммиака.

Скорость укрупнения определяется суммой комплексных катионов и анионов, являющихся транспортирующим фактором перекоагуляции. Введение бромида понижает конденсацию ионов серебра и вместе с этим смещает равновесие (1) влево.



Одновременно, увеличение концентрации бромида смещает равновесие (2) вправо.



Отсюда следует, что до того, как константа скорости созревания и растворимости не достигнет минимума, преобладает распад комплексных катионов над образованием комплексных анионов, а после минимума образование комплексных анионов преобладает над распадом комплексных катионов.

Еще более осложнено влияние небольших концентраций аммиака. Последнее наглядно представлено в табл. 3, в которой для выяснения наблюдаемого влияния аммиака приведены также растворимости бромистого серебра и pH.

Из табл. 3 следует, что в безаммиачных суспензиях константа скорости созревания изменяется незначительно, вплоть до концентрации бромида 0,8 моль/л. Если учесть, что в эмульсионной технологии концентрации избыточного бромида не превышает 0,25 моль/л, то испытанные концентрации бромида вполне достаточны для весьма интенсивной перекоагуляции. Введение 0,010 моль/л аммиака, количества, весьма незначительного для выполнения функции транспортирующего фактора перекоагуляции, резко изменяет влияние бромида. Начиная с обычного минимума при концентрации бромида 0,1 моль/л, константа скорости созревания чрезвычайно сильно возрастает, увеличиваясь в 55 раз против значения для безаммиачной суспензии при концентрации бромида 0,8 моль/л.

Таблица 3

Константы скорости созревания и растворимость бромистого серебра в зависимости от небольших концентраций аммиака

Концентрация бромида (моль/л)	Константы скорости созревания		Кратность увеличения констант скорости созревания	Растворимость бромистого серебра		pH	
	концентрация аммиака (моль/л)			концентрация аммиака (моль/л)	концентрация аммиака (моль/л)		
	0	0,010	0		0,010	0	0,010
0	—	0,0220	—	—	0,00013	5,4	7,8
0,1	0,0021	0,0169	8	0,00004	0,00006	5,5	8,2
0,2	0,0043	0,0544	12	0,00004	0,00005	5,6	8,2
0,4	0,0040	0,1053	26	0,00010	0,00006	5,6	8,2
0,8	0,0063	0,3163	55	0,00037	0,00031	5,6	8,6
0,8	0,0052	—	—	—	—	—	—
0,8*	0,0080	—	—	0,00036	—	6,4	—

* Необессоленная желатина.

Приведенные кратности увеличения константы скорости созревания изменяются пропорционально концентрации бромида. Из этого следует, что причиной такого увеличения является бромид. Последнее подтверждается также незначительной величиной константы скорости созревания в суспензии без бромида.

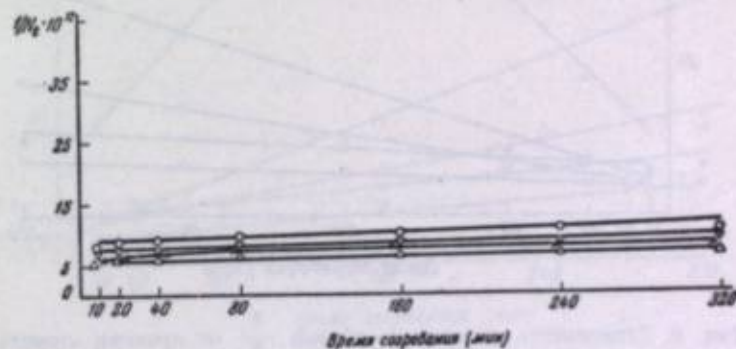


Рис. 5. Зависимость частичного объема $\frac{1}{N_t}$ от времени созревания и отсутствия аммиака и при различных концентрациях KBr. Концентрации KBr (моль/л): ∇ — 0,10; \triangle — 0,20; \times — 0,40; \circ — 0,80.

Следовательно, бромид создает потенциальную возможность укрупнения, но без аммиака эта возможность не могла осуществиться. Достаточно было добавить 0,01 моль/л аммиака, как влияние бромида проявляется во всей его силе. Это не связано с растворимостью бромистого серебра, так как последняя при введении аммиака даже несколько понижалась. Единственным фактором, изменившимся при введении аммиака, соответственно оказываемому им эффекту, было только pH, сравнительные

данные которого также приведены в табл. 3. На то, что наблюдаемое влияние аммиака связано с изменением pH, указывает также незначительное возрастание константы скорости созревания при 5-кратном увеличении концентрации его с 0,010 до 0,050 моль/л (табл. 2 и рис. 3). Из рис. 3 видно, что для суспензий без бромида количественное влияние аммиака, как фактора перекоагуляции, проявляется в резком повышении константы скорости созревания только начиная с концентрации 0,2 моль/л.

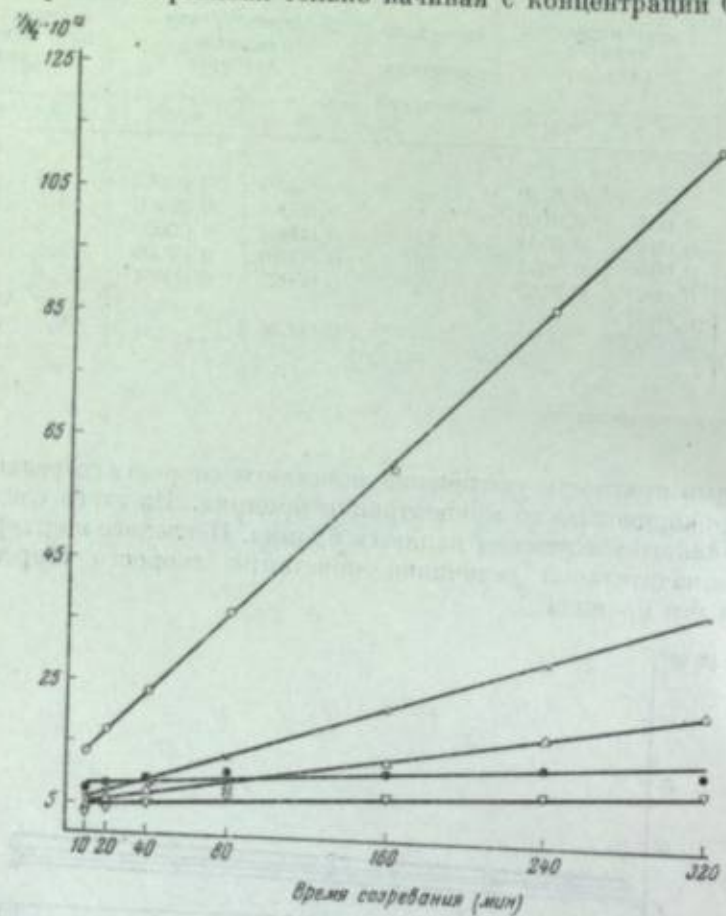


Рис. 6. Зависимость частичного объема $\frac{1}{N_t}$ от времени созревания при концентрации аммиака 0,01 моль/л и при различных концентрациях KBr.
Концентрация KBr (моль/л): ● — 0; ▽ — 0,10; △ — 0,20; × — 0,40; ○ — 0,80.

В то же время в суспензиях с бромидом, где имеется достаточная концентрация бромосеребряных комплексов, такое резкое увеличение константы скорости созревания происходит уже при концентрации 0,010 моль/л аммиака. Дальнейшее увеличение констант скорости созревания происходит постепенно, по мере количественного нарастания концентрации серебриоаммиачных комплексов.

Сравнительное влияние различных концентраций аммиака видно из приведенной зависимости частичного объема $\frac{1}{N_t}$ от времени t (рис. 5—9).

Одновременно эти графики иллюстрируют наличие линейной зависимости между $\frac{1}{N_t}$ и t , от которой имеются незначительные отклонения в начальный период созревания и сильные отклонения для длительного времени при концентрации аммиака 1,0 моль/л, где возможно гидролизующее действие последнего на желатину.

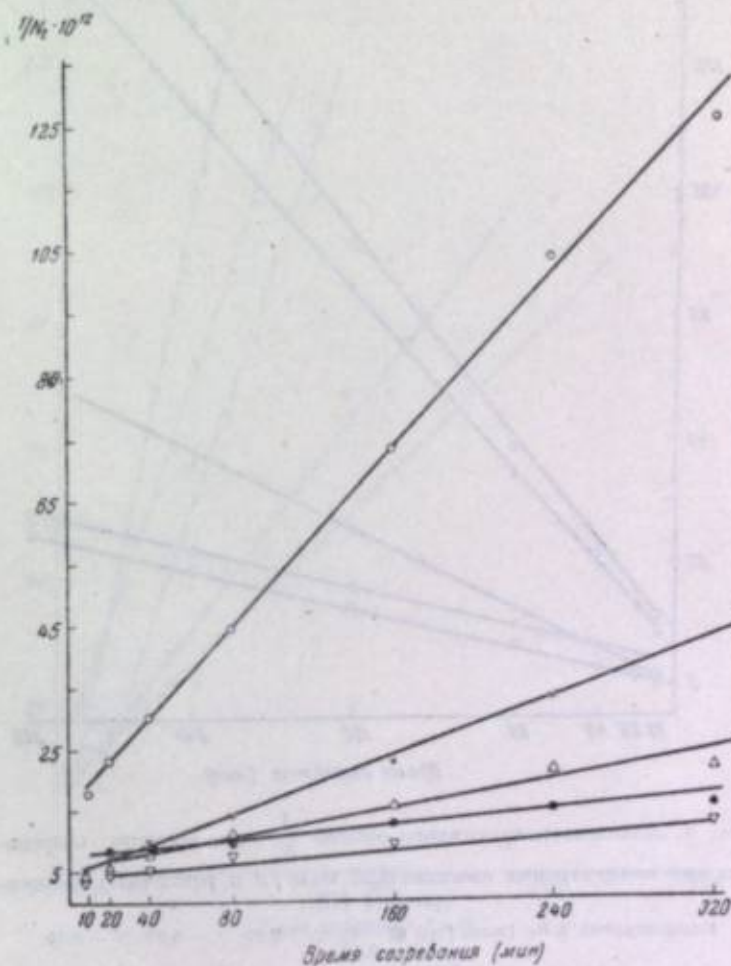


Рис. 7. Зависимость частичного объема $\frac{1}{N_t}$ от времени созревания при концентрации аммиака 0,05 моль/л и при различных концентрациях KBr.
Концентрация KBr (моль/л): ● — 0; ▽ — 0,10; △ — 0,20; × — 0,40; ○ — 0,80.

При рассмотрении экспериментального материала (табл. 4 и рис. 10) было установлено, что в процессе укрупнения следует различать две стадии: первые минуты, когда укрупнение протекает чрезвычайно интенсивно, и последующий период, когда укрупнение значительно замедлено.

Число зерен в 1 мл в начальный момент, равное 5000, было найдено путем экстраполяции кривых $\frac{1}{N_t} - t$ до нулевого времени в тех случаях, когда характер кривых позволял это сделать. К. С. Ляликовым для

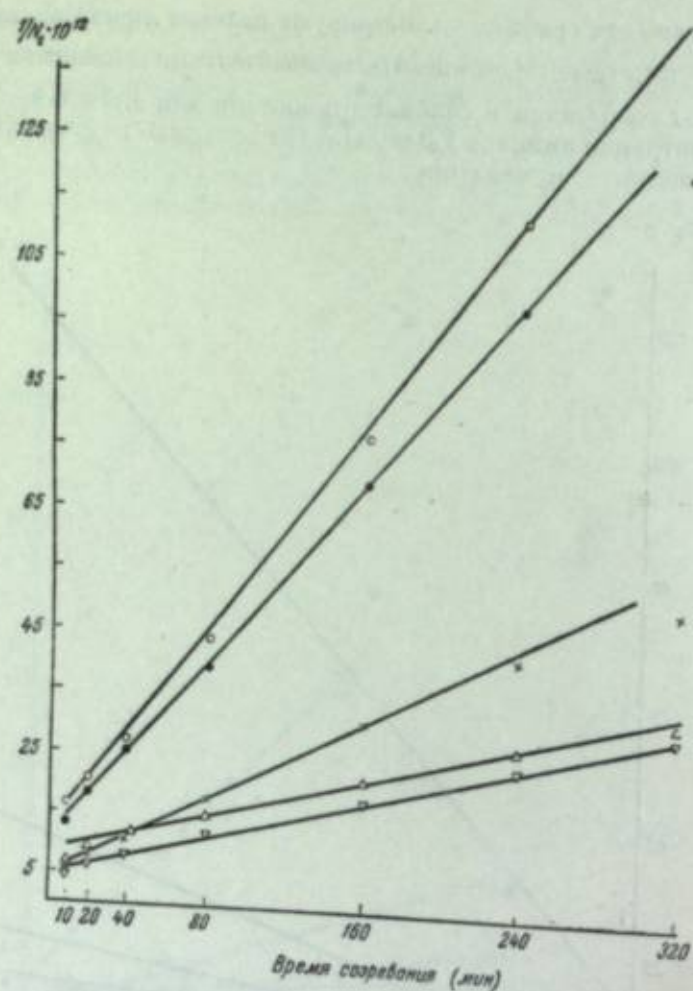


Рис. 8. Зависимость частичного объема $\frac{1}{N_t}$ от времени созревания при концентрации аммиака 0,20 моль/л и различных концентрациях КВг.
Концентрации КВг (моль/л): ● — 0; ▽ — 0,10; △ — 0,20; × — 0,40; ○ — 0,80.

подобных же суспензий бромистого серебра было найдено в начальный момент 4380 и 5910 зерен в 1 мл.

Таблица 4
Число зерен (в 1 мл) при разных концентрациях бромидов и аммиака

Аммиак (моль/л)	0		0,10		0,20		0,40		0,80	
Бромид (моль/л)	0,10	0,20	0,40	0,80	0	0	0	0	0,20	1,00
В начальный момент	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
Через 10 мин.	1443	1717	1640	1244	1353	1370	749	392		
Через 320 мин.	1264	1380	1288	1024	784	665	85	90		

Наличие двух стадий процесса укрупнения особенно наглядно видно из рис. 10, на котором кривые для безаммиачных суспензий изгибаются почти под прямым углом. Возможность такого резкого изменения скорости укрупнения объясняется длительностью процесса образования защитных

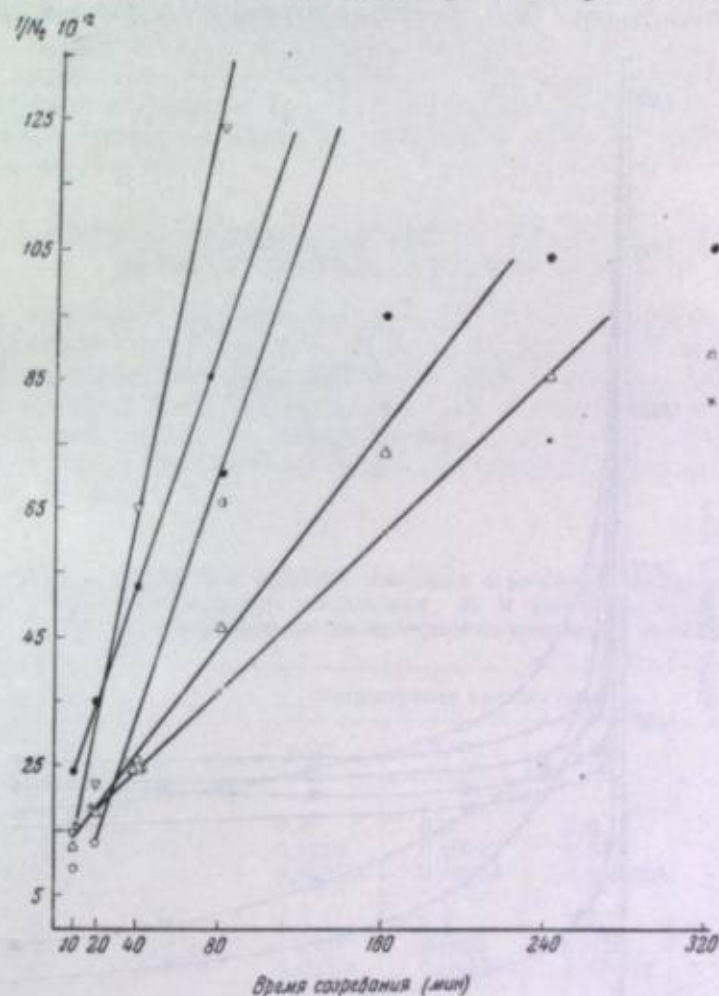


Рис. 9. Зависимость частичного объема $\frac{1}{N_t}$ от времени созревания при концентрации аммиака 1 моль/л и различных концентрациях КВг.
Концентрация КВг (моль/л): ● — 0; ▽ — 0,10; △ — 0,20; × — 0,40; ○ — 0,80.

желатиновых слоев на зернах бромистого серебра. В первой стадии укрупнения, пока на зернах бромистого серебра не образовались желатиновые слои, достаточно стабильные и обеспечивающие защиту от коагуляции, последняя принимает участие в укрупнении.

На возможность коагуляции зерен при наличии желатини указывают работы К. С. Амелиной [12], а также А. И. Рабиновича и А. А. Титова [13]. Ими установлено, что желатина при небольших концентрациях оказывает даже сенсibilизирующее действие, которое может иметь место только при коагуляции. Можно представить, что защитные желатиновые

например, в аммиачных эмульсиях, где повышенная растворимость бромистого серебра создает условия для образования сферических форм. С такой точки зрения следует ожидать, что чем меньше растворимость, тем больше возможности для сохранения ограниченности зерен и тем выше должен быть процент ограниченных форм. Однако данные табл. 5 не подтверждают этого.

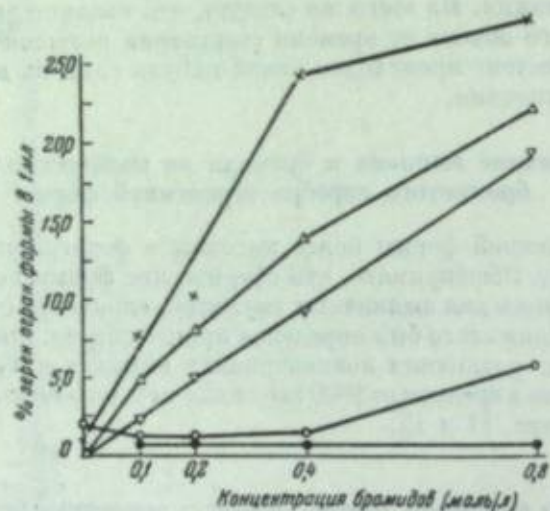


Рис. 11. Процент зерен ограниченной формы в 1 мл в зависимости от концентрации бромидов при различных количествах аммиака.

Концентрации NH₃ (моль/л): ● — 0; ▽ — 0,01; △ — 0,05; × — 0,20; ○ — 1,00.

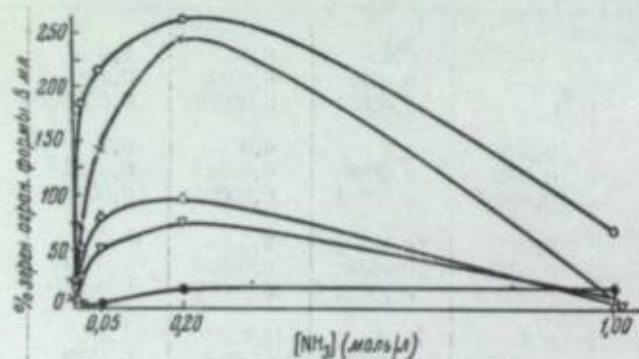


Рис. 12. Процент зерен ограниченной формы в зависимости от концентрации аммиака при различной концентрации KBr.

Концентрация KBr (моль/л): ● — 0; ▽ — 0,1; △ — 0,2; × — 0,4; ○ — 0,8.

Если исключить опыты с суспензиями, содержащими аммиак в концентрации 1,0 моль/л, то, наоборот, процент ограниченных форм возрастает с растворимостью. Это особенно хорошо видно при сопоставлении процента ограниченных зерен с константами скорости созревания. Следовательно, ограниченность является простым результатом интенсивности (или наличия вообще) процесса перекоагуляции. Это подтверждает сделанный

далее вывод, что зерна бромистого серебра начинают сформироваться только во 2-й стадии укрупнения. Однако эта простая зависимость степени ограниченности от интенсивности кристаллизационного процесса имеет место только при преобладании в данной суспензии бромосеребряных комплексов над серебряноаммиачными. В случае преобладания серебряноаммиачных комплексов, процент ограниченных зерен почти не зависит от интенсивности процесса кристаллизации. Это имеется в суспензиях без бромидов и с аммиаком в концентрации 1,0 моль/л, за исключением опытов с бромидом в концентрации 0,8 моль/л, где, как отмечено ранее, образование бромосеребряных комплексов уже преобладает над распадом серебряноаммиачных.

Зависимость формы зерен бромистого серебра от преобладающего в процессе перекоагуляции комплекса может быть объяснена следующим образом.

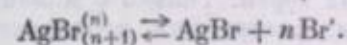
Обозначим равновесные концентрации для «острых» элементов поверхности зерен через C_o и для «плоских» элементов через C_n с индексами (·) для катионов и (') для анионов. Тогда, для мелких растворяющихся зерен имеем следующие неравенства:

$$C_o \cdot > C_n \cdot > [Ag'] \text{ и } C_o' > C_n' > [Br'];$$

для крупных растущих зерен следующие неравенства:

$$[Ag] > C_o \cdot > C_n \cdot \text{ и } [Br'] > C_o' > C_n'.$$

При преобладании бромосеребряных комплексов у поверхности растущих зерен происходит распад их по равновесию:

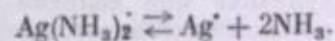


В результате, у поверхности растущих зерен создается повышенная концентрация ионов брома и пониженная концентрация ионов серебра. Несмотря на пониженную концентрацию ионов серебра, зерна продолжают расти, поэтому вышеприведенные неравенства для них примут следующий вид:

$$C_o \cdot > [Ag] > C_n \cdot \text{ и } [Br'] > C_o' > C_n'.$$

При таком условии «острые» элементы поверхности зерен могут завершаться только ионами брома. Так как желатина обычно находится в состоянии аниона, то адсорбция ее «острыми» элементами поверхности в этом случае исключена, что позволяет им свободно развиваться, создавая ту или иную форму зерна.

При преобладании серебряноаммиачных комплексов у поверхности растущих зерен происходит распад их по равновесию:



При этом у поверхности создается повышенная концентрация ионов серебра. В этом случае вышеприведенные неравенства примут вид:

$$[Ag] > C_o \cdot > C_n \cdot \text{ и } C_o' > [Br'] > C_n'.$$

При таком условии «острые» элементы поверхности могут завершаться только ионами серебра. Поэтому «острые» элементы поверхности приобретают возможность исключительной адсорбции желатиновых анионов,

а вместе с этим и избирательной защищенности по сравнению с «плоскими» элементами поверхности одного и того же растущего кристалла. В результате расти будут преимущественно «плоские» элементы зерен. Как следствие этого, кристалл будет приобретать такую форму, где «плоские» элементы поверхности сведены к минимуму. Такой поверхностью является сфера. Следовательно, сферическая форма зерен бромистого серебра является специфической для роста их в условиях желатиновой защиты, при серебреноаммиачном комплексе, как транспортирующем факторе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе полученного материала и литературных данных можно дать следующее представление о процессах укрупнения зерен бромистого серебра.

При выделении бромистого серебра из раствора, в присутствии обычных для эмульсионной технологии количеств аммиака и избыточного бромиды, возникают настолько большие пересыщения, что образующаяся твердая фаза имеет дисперсность порядка коллоидальной. Присутствие защитного коллоида не может достаточно быстро остановить коагуляцию, которая участвует в процессе укрупнения до момента образования таких слоев желатины на зернах, которые будут способны воспрепятствовать этому процессу. Поэтому в начальный период формирования зерен происходит исключительно интенсивно, с одновременным участием переконденсации и коагуляции. Результаты таких тектонических процессов в начале образования твердой фазы бромистого серебра можно видеть в бесформенности мелких зерен. Только с момента, когда зерна, защищенные слоем желатины, растут как изолированные кристаллы, они приобретают характерную для данных условий питания и роста форму.

Дальнейшее укрупнение уже защищенных желатиной зерен возможно только путем переконденсации. Привыто, что скорость последней зависит исключительно от имеющейся в данных условиях растворимости бромистого серебра. Однако приведенные выше данные (табл. 3) указывают на то, что в некоторых условиях желатина способна почти полностью остановить не только коагуляцию, но и переконденсацию.

При адсорбции на ионах одного знака заряда решетки желатина может создать гидратную оболочку и таким образом воспрепятствовать коагуляции зерен. При адсорбции же на обоих ионах решетки, желатина может создать настолько совершенную защиту, что прекратит не только коагуляцию, но даже ионный обмен поверхности кристалла с окружающей средой, а этим самым и переконденсацию. Последнее имелось в безаммиачных суспензиях, где даже значительные концентрации бромиды не могли вызвать укрупнения зерен. Эти же концентрации бромиды вызывали интенсивное укрупнение при наличии 0,01 моль/л аммиака. Таким образом влияние небольших концентраций аммиака может быть объяснено изменением характера адсорбционного слоя в связи с изменением рН.

Дополнительным подтверждением того, что влияние небольших количеств аммиака заключается в повышении рН, может служить опыт с необеззоленной желатиной (табл. 3). При той же растворимости, но при более высоком рН, константа скорости созревания с необеззоленной желатиной была в 17 раз больше, чем с обеззоленной. При одной и той же движущей силе переконденсации — 0,8 моль/л бромиды (растворимость бромистого серебра 0,00037—0,00035 моль/л) получаются

следующие константы скорости созревания в зависимости от рН:

рН	5,6	6,4	8,6
K	0,0063	0,0980	0,3163

Это указывает не только на зависимость константы скорости созревания от рН, но и на возможность переходных состояний между двумя крайними случаями, изображенными на рис. 13 и 14.

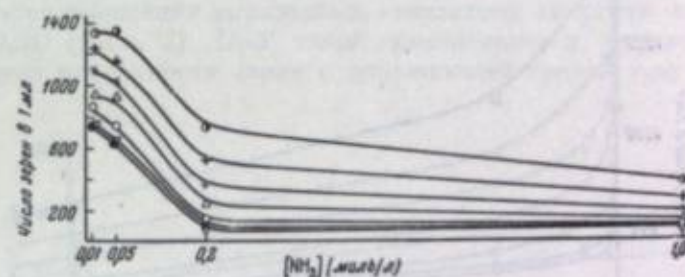


Рис. 13. Зависимость числа зерен в 1 мл от концентрации аммиака (без бромиды) при различном времени созревания. Время созревания (мин.): ● — 10'; + — 15'; x — 40'; Δ — 80'; ○ — 160'; ● — 240'; ▽ — 320'.

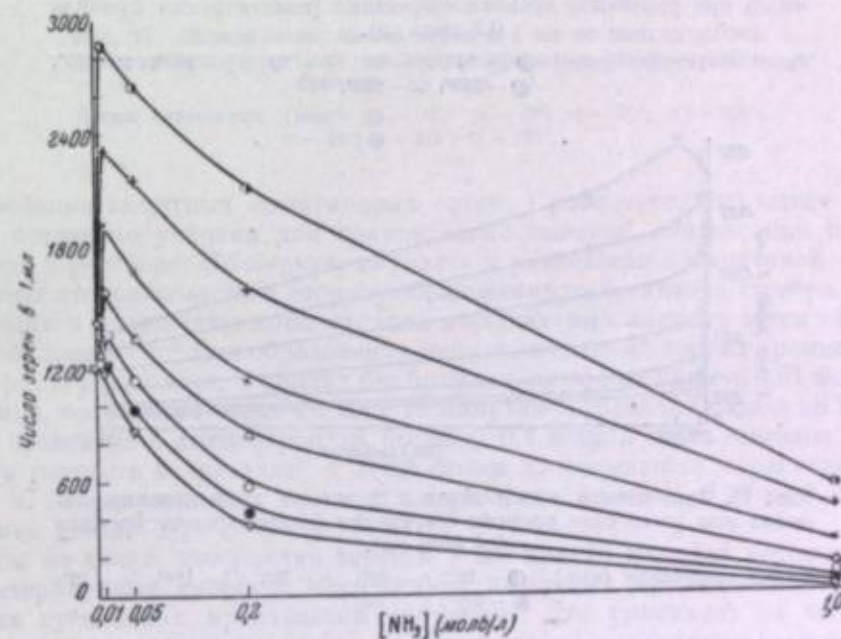


Рис. 14. Зависимость числа зерен в 1 мл от концентрации аммиака при различном времени созревания (концентрация бромиды 0,1 моль/л).

Время созревания (мин.): ● — 10'; Δ — 80'; + — 20'; ○ — 160'; x — 40'; ● — 240'; ▽ — 320'.

Учитывая, что микрораспределение свободной энергии ионов на поверхности кристаллической решетки весьма неоднородно [14], можно говорить только о степени защищенности желатиной, которая в изоэлектрической

точке достигает максимума. Бесконечное разнообразие состава и состояний желатиновых молекул еще более осложняет количественную сторону адсорбционных явлений. Однако это не устраняет возможности принципиального различия характера адсорбции желатины в изоэлектрическом и в неизоэлектрическом состоянии. Подтверждение изложенному можно видеть еще в следующем.

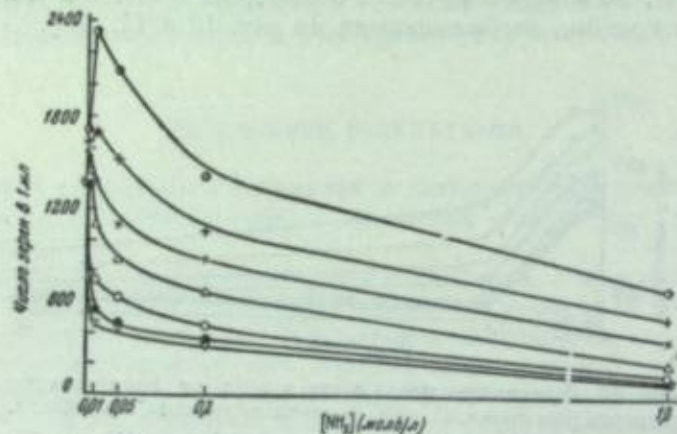


Рис. 15. Зависимость числа зерен в 1 мл от концентрации аммиака при различном времени созревания (концентрация бромидов 0,2 моль / л).

Время созревания (мин.): ● — 10'; △ — 30'; + — 20'; ○ — 160'; × — 40';
● — 240'; ▽ — 320'.

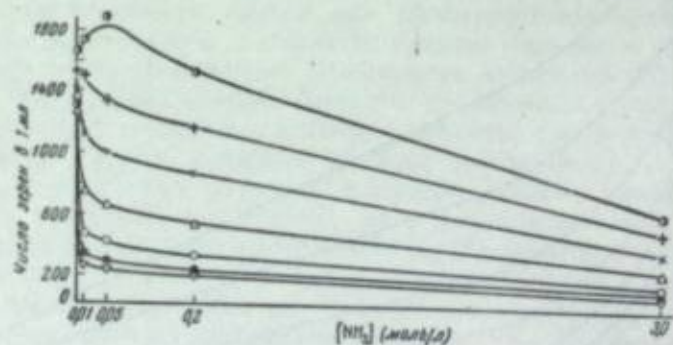


Рис. 16. Зависимость числа зерен в 1 мл от концентрации аммиака при различном времени созревания (концентрация бромидов 0,4 моль / л).

Время созревания (мин.): ● — 10'; △ — 30'; + — 20'; ○ — 160'; × — 40';
● — 240'; ▽ — 320'.

Предполагается, что равновесие между диссоциированной и недиссоциированной желатиной (представляемой в виде внутренней соли) наиболее сильно смещено в сторону последней в изоэлектрической точке [15]. Известно также, что недиссоциированные молекулы желатины не адсорбируются [16]. Это должно приводить к различию в скорости образования адсорбционных слоев желатины на бромистом серебре при различных рН или, в нашем случае, в аммиачных и безаммиачных суспензиях. Такое различие можно видеть на рисунках 10, 13—17.

Влияние аммиака при различных концентрациях бромидов, последовательно представленное на рис. 13—17, может быть объяснено следующим образом.

В отсутствии аммиака и бромидов интенсивность процесса перекоагуляции настолько мала, что защитные желатиновые слои могли стабилизироваться при весьма высокой дисперсности и совершенно прекратить дальнейшее укрупнение. В результате, зерна не достигали разрешающей способности микроскопа даже через 320 минут созревания.

В отсутствии бромидов, даже при наличии 0,01 моль/л аммиака, интенсивность перекоагуляции выражалась константой скорости созревания, равной 0,0220 (табл. 2). При такой интенсивности перекоагуляции ионный обмен поверхности зерен с окружающей средой уже затруднял

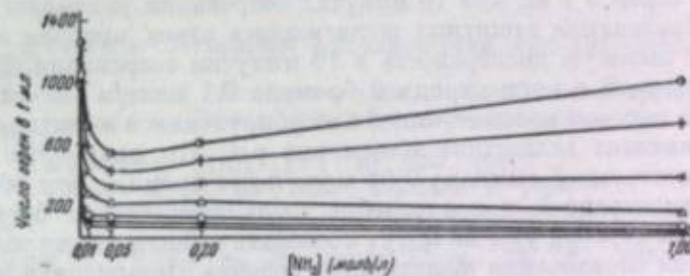


Рис. 17. Зависимость числа зерен в 1 мл от концентрации аммиака при различном времени созревания (концентрация бромидов 0,8 моль / л).

Время созревания (мин.): ● — 10'; △ — 30'; + — 20'; ○ — 160';
× — 40'; ● — 240'; ▽ — 320'.

образование защитных желатиновых слоев. Кроме того, отсутствие бромидов создавало условия для сравнительно высокой конденсации ионов серебра в растворе. Последние, находясь в равновесии с желатиной [18], смещают это равновесие в сторону образования желатинатов серебра. Это приводит к понижению концентрации желатиновых анионов и тем самым к уменьшению скорости образования защитных слоев на зернах бромистого серебра. В результате, в опытах без бромидов, даже при наличии 0,01 моль/л аммиака, количество зерен в 1 мл к 10 минутам созревания падает до 1353.

В суспензии с концентрацией бромидов 0,1 моль/л и без аммиака константа скорости созревания, а этим самым интенсивность перекоагуляции, в 10 раз меньше, чем при конденсации аммиака 0,01 моль/л без бромидов (табл. 2).

Тем не менее, количество зерен в 1 мл при 10 минутах созревания, характеризующее скорость образования защитных желатиновых слоев, в этих суспензиях практически одинаково. Это указывает на то, что концентрация ионизированной адсорбирующей желатины в безаммиачных суспензиях значительно меньше, чем в аммиачных. С этим согласуется представление о том, что в изоэлектрической точке равновесие между ионизированной и неионизированной желатиной сильно смещено в сторону последней. Таким образом, в суспензиях с концентрацией бромидов 0,1 моль/л без аммиака и с концентрацией аммиака 0,01 моль/л без бромидов имелись почти одинаковые скорости образования защитных желатиновых слоев (1-я стадия укрупнения). Вместе с тем, скорости дальнейшего укрупнения (во 2-й стадии), характеризующиеся константами скорости

созревания, резко различаются. Последнее связано, как изложено ранее, с различным характером желатиновых слоев на зернах в аммиачных и безаммиачных суспензиях (при желатине в изоэлектрическом состоянии).

Сопоставление данных для суспензий с концентрацией аммиака 0,01 моль/л и с концентрацией бромида 0,1 моль/л без аммиака указывает на противоположное действие аммиака в 1-й и 2-й стадиях укрупнения. Если в 1-й стадии (число зерен в 1 мл при 10 минутах созревания) аммиак оказывает резкое торможение скорости укрупнения (рис. 16), то во 2-й стадии (константы скорости созревания), наоборот, имеется ускорение почти в 8 раз (табл. 2). В соответствии с константой скорости созревания, в суспензии, содержащей 0,01 моль/л аммиака и 0,1 моль/л бромида, можно ожидать интенсивность перекоагуляции, которая должна затруднять образование адсорбционных желатиновых слоев. Тем не менее, количество зерен в 1 мл при 10 минутах созревания указывает на такую скорость образования защитных желатиновых слоев, которая обеспечила вдвое более высокую дисперсность к 10 минутам созревания. По сравнению с суспензией с концентрацией бромида 0,1 моль/л без аммиака это объясняется высокой концентрацией адсорбирующихся желатиновых анионов, возникающих вследствие повышения pH. По сравнению с суспензией с концентрацией аммиака 0,01 моль/л без бромида, это объясняется низкой концентрацией ионов серебра из-за присутствия бромида, при которой ионы серебра уже не могут понижать концентрацию анионов желатина путем образования желатинатов серебра. Повышенная концентрация анионов желатина настолько быстро смещает адсорбционное равновесие в сторону образования защитных слоев, что механическое противодействие перекоагуляции преодолевается при более высокой дисперсности. В той же суспензии, после 10 минут созревания, количество зерен в 1 мл падает чрезвычайно сильно (рис. 14). Это падение, отражаемое константой скорости созревания, объясняется характером защитных слоев желатина (рис. 2).

Из рис. 15, 16 и 17 видно, что увеличение концентрации бромида не только последовательно усиливает интенсивность укрупнения во 2-й стадии, но также последовательно затрудняет образование защитных желатиновых слоев, что проявляется в уменьшении количества зерен в 1 мл при 10 минутах созревания. Количество зерен в 1 мл при 10 минутах созревания для 0,8 моль/л бромида и 0,01 моль/л аммиака оказывается даже ниже, чем в суспензии без аммиака. Из этого не следует, что при 0,8 моль/л бромида аммиак не ускоряет образование защитных слоев. Причиной этого является то, что процесс перекоагуляции в безаммиачной суспензии прекращался, по видимому, раньше 10 минут созревания. Поэтому в аммиачной суспензии с 0,8 моль/л бромида, при непрерывно продолжающемся процессе перекоагуляции, к 10 минутам созревания достигается значительно большее укрупнение.

Изложенное относительно опытов с 0,1 моль/л бромида и 0,01 моль/л аммиака подтверждается и при других концентрациях аммиака и бромида с соответствующим влиянием возрастающей интенсивности перекоагуляции.

Изложенное выше показывает, что допущение коагуляции в 1-й стадии укрупнения позволяет объяснить многие факты, которые без этого трудно объяснить. Например, по данным К. В. Чибисова и А. А. Михайловой [18], желатина оказывает большое влияние на кристаллизационный процесс и почти не влияет на «Оствальдовское созревание». Если «кристаллизационный процесс» понимать несколько шире, чем мгновенное выделение твердой фазы из растворов с таким пересыщением,

какое дает бромистое серебро, то это легко объясняется на основании изложенного. Качество и концентрация желатины оказывают большое влияние на скорость образования защитных желатиновых слоев и почти безразличны после установления таковых — в процессе «Оствальдовского созревания». Это понятно, если учесть, что скорость адсорбции является функцией концентрации и способности для данного сорта желатины адсорбироваться на бромистом серебре. После образования защитного слоя особенности желатины играют уже незначительную роль. Применяющиеся концентрации желатины настолько превышают минимально необходимую концентрацию для создания защитного слоя, что дальнейшее изменение их уже не имеет существенного значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов. Технология фотокинолентки, стр. 103—104. Изд. «Искусство», 1937.
2. В. С. Чельнов, В. Л. Зеликман. Кинофотохим. пром., 6, 36, 1939.
3. К. С. Ляликов. Теория фотографических процессов, стр. 194. Госкиноиздат, 1947.
4. К. С. Ляликов. ДАН СССР, 31, 586, 1941.
5. О. М. Тодес. Журн. физ. хим., 20, вып. 7, 1946.
6. К. С. Ляликов, В. Н. Пискунова. Acta Physicochimica USSR, 4, 325, 1936.
7. Bodländer, Fittig. Zts. anorg. Chem., 39, 597, 1902.
8. M. Miyata. Sc. et Ind. phot., 6, 3, 1935.
9. Whitney, Melcher. Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 597, 1902.
10. Randal, Halford. Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 178, 192, 1930.
11. Cargoll, Hubbard. Journ. Phys. Chem., 30, 973, 1927.
12. К. С. Амелина. Журн. физ. хим., 11, 100, 818, 1938.
13. П. В. Козлов. Технология фотокинолентки, стр. 66. Изд. «Искусство», 1937.
14. Тэйлор, Джонс. Усп. хим., 3, 701, 1934.
15. Паули, Валько. Коллоидная химия белковых веществ, стр. 23, ОНТИ, 1936.
16. Reinders. Zts. Phys. Chem., 77, 482, 677, 1911.
17. Wulff, Ehrenberg. Phot. Korr., 70, 155, 1934.— Wulff. Zts. Wiss. Phot., 34, 59, 1935.
18. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова. Кинофотохим. пром., 3, № 3, 24, 1937.

И. В. МЕЙКЛЯР, И. Р. ПРОТАС, П. Х. ПРУСС и Ю. А. КРАКАУ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЭМУЛЬСИЙ НА ТОЛЩИНУ И ФОРМУ ЭМУЛЬСИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Измерение площади проекции эмульсионных кристаллов фотографического слоя производится обычно по микрофотографиям этих кристаллов. Эта методика в настоящее время хорошо разработана и получены данные о зависимости различных свойств фотографического слоя от распределения эмульсионных кристаллов по площади их проекции [1].

Однако иногда необходимо иметь представление о толщине отдельных эмульсионных кристаллов. Так, например, при изучении условий роста кристаллов нужно знать, каково соотношение между величиной площади проекции кристаллов и их толщиной. Обычно определяется средняя толщина эмульсионных кристаллов. С этой целью берется известное весовое количество разбавленной эмульсии с известным содержанием в нем AgBr и наносится на поверхность известной площади так, чтобы получился однослойный препарат, т. е. чтобы кристаллы расположились в один ряд. После этого по кривой распределения зерен, по величине площади их проекции и среднему количеству зерен, приходящихся на единицу поверхности нанесенного слоя, определяют общую площадь проекции всех зерен. Разделив вес содержащегося в слое AgBr на его удельный вес и на общую площадь проекции всех зерен, определяют среднюю толщину зерен.

Такой способ неточен, не позволяет судить о толщине отдельных кристаллов и их форме. Кроме того, удельный вес микрокристаллов может отличаться от удельного веса крупных монокристаллов. Вследствие этого мы разработали методику измерения толщины отдельных эмульсионных кристаллов с помощью микроинтерферометра Линника [2]. Мы применили микроинтерферометр Линника сначала с сорокакратными объективами, а затем с девяностократными [3].

1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Микроинтерферометр Линника [4] представляет собой специальное устройство, ввинчиваемое в тубус микроскопа вместо объектива. Оптическая схема микроинтерферометра изображена на рис. 1. Здесь L — лампочка накаливания; K — стеклянный кубик, склеенный из двух прямоугольных призм, причем гипотенуза одной из призм покрыта полупрозрачным слоем алюминия; O_1 и O_2 — объективы микроскопа, в нашем случае с девятикратным увеличением и апертурой 1,25; $З$ — плоское зеркало с наружным алюминированием; Ok — окуляр; $П$ — поверхность,

на которую нанесен слой разбавленной эмульсии. Свет лампочки L , дойдя до полупрозрачного слоя, частично проходит прямо сквозь кубик и частично отражается вниз. Часть света, прошедшая прямо, попадает на объектив O_2 и далее на зеркало $З$, отражаясь от которого, снова возвращается через объектив O_2 к кубику. Встретив снова полупрозрачное зеркало, этот пучок света частично отражается вверх и через окуляр попадает в глаз наблюдателя. Объектив O_2 должен быть так установлен, чтобы наблюдатель отчетливо видел поверхность зеркала $З$. Второй из пучков света, отраженный полупрозрачным слоем кубика вниз, проходит через объектив O_1 и попадает на поверхность $П$.

Эта поверхность делается зеркальной, вследствие чего свет от нее отражается и через объектив O_1 возвращается к кубику. Частично проходя прямо через кубик и окуляр Ok , этот свет попадает в глаз наблюдателя. Объектив O_1 должен быть установлен так, чтобы наблюдатель отчетливо видел детали

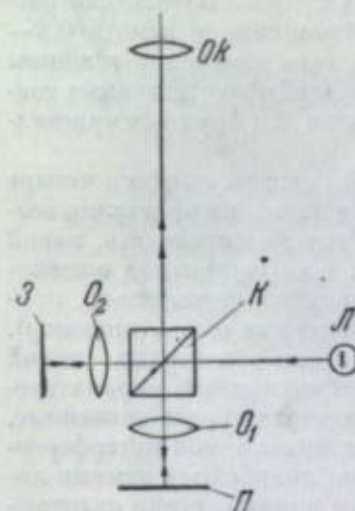


Рис. 1. Оптическая схема микроинтерферометра.

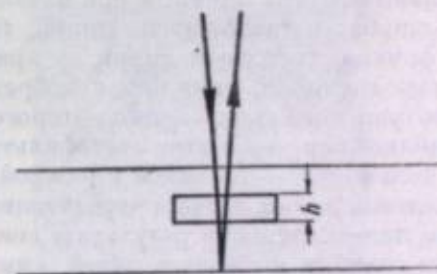


Рис. 2. Ход луча через эмульсионный кристалл.

поверхности $П$. При сборке и юстировке микроинтерферометра добиваются, чтобы длина оптических путей для обоих лучей, идущих по указанным направлениям, была одинакова. Поэтому при правильной установке микроинтерферометра можно наблюдать в окуляр интерференционные линии. При нанесении на поверхность $П$ тонкого желатинового слоя с эмульсионными кристаллами длина оптического пути луча, прошедшего только через желатиновый слой, отличается от оптического пути луча, попавшего на эмульсионный кристалл.

Из рис. 2 нетрудно видеть, что разность оптических путей будет равна $2h(n_1 - n_2)$. Здесь n_1 — показатель преломления бромистого серебра, равный 2,35; n_2 — показатель преломления желатины, равный 1,52. Коэффициент 2 указывает на двукратное прохождение луча света через кристалл.

Изменение длины оптического пути луча, попавшего на кристалл, по сравнению с лучом, проходящим только через слой желатины, вызывает сдвиг и искривление интерференционных линий.

Интерференционная картина, наблюдаемая в микроскоп, изображена на рис. 3. Сдвиг линий, соответствующий расстоянию между соседними интерференционными линиями, вызывается разницей оптических путей, равной длине волны света λ . В этом случае

$$2h(n_1 - n_2) = \lambda$$

или

$$h = \frac{\lambda}{2(n_1 - n_2)}$$

Принимая $\lambda = 555 \text{ м}\mu$, имеем

$$h = \frac{0,555}{2 \cdot 0,8} = 0,35 \text{ м}\mu.$$

Для нанесения тонкого слоя исследуемой эмульсии на отражающую поверхность применялся следующий прием. Предметное стекло размером $3 \times 9 \text{ см}$ покрывалось плотным зеркальным слоем, в нашем случае слоем алюминия¹. Исследуемая эмульсия смывалась с подложки и разбавлялась в 3%-ном растворе желатины. $0,1 \text{ см}^3$ раствора наносилась на алюминированное стекло, так что получался однослойный препарат.

Оценку величины сдвига можно производить с точностью до 0,25 расстояния между соседними линиями, а при некотором навыке даже до 0,1—0,2 этого расстояния. Это соответствует тому, что измерение толщины кристаллов производилось с точностью до $0,035\text{—}0,07 \text{ м}\mu$, что для самых тонких кристаллов составляет 25—30% их толщины, а для крупных кристаллов толщиной около $1 \text{ м}\mu$ —3—7%.

В середине наблюдаемой интерференционной картины имеются четыре центральные черные линии, и при оценке сдвига линий на кристалле возможна ошибка на целое число линий, так как трудно определить, какой линии фона соответствует линия на кристалле. Для устранения возможности такой ошибки, нами был подобран специальный светофильтр, кривая спектрального пропускания которого изображена на рис. 4 (кривая *a*). При наблюдении через этот светофильтр вместо четырех черных линий видны только две — по одной с каждой стороны от нулевой ахроматической световой линии, и далее чередующиеся, симметрично расположенные, цветные линии. Затем, в результате совпадения максимумов интерференции для голубых и красных лучей, симметрично появляются темные линии более бледные, чем черные. По двум черным линиям, резко отличающимся от остальных, удается уверенно подсчитать целое число линий в сдвиге, наблюдаемом в интерференционной картине эмульсионного кристалла.

На том же рис. 4 (кривая *b*) нанесена спектральная кривая визуального действия света при наблюдении через светофильтр. Здесь по оси ординат отложено $E_\lambda V_\lambda T_\lambda$, где E_λ — спектральная энергия излучения лампы микроинтерферометра (мы принимаем ее цветовую температуру 2500°K); V_λ — коэффициент относительной видимости глаза и T_λ — коэффициент спектрального пропускания светофильтра. Два максимума этой кривой расположены при $\lambda_1 = 520 \text{ м}\mu$ и $\lambda_2 = 640 \text{ м}\mu$, причем оба участка спектра производят приблизительно одинаковое зрительное впечатление, что следует из того, что площади под обоими участками кривой одинаковы. Второе совпадение максимумов интерференции происходит для четвертой красной линии и пятой голубой. Это должно быть в том случае, если $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{4}{5} = 0,80$. Отношение длин волн, соответствующих максимумам кривой (*b*) на рис. 4, равно $\frac{520}{640} = 0,81$.

Мы поставили себе задачу сопоставить толщины эмульсионных кристаллов с величиной площади их проекции, или, точнее, с квадратным корнем из последней величины. С этой целью одновременно с измерением толщины кристаллов галоидного серебра производилось измерение их площади проекции. При этом мы воспользовались интерференционными линиями как шкалой, цена деления которой была определена следующим образом. На место предметного стекла был помещен объект-микрометр.

¹ Алюминиевый слой наносился испарением в вакууме.

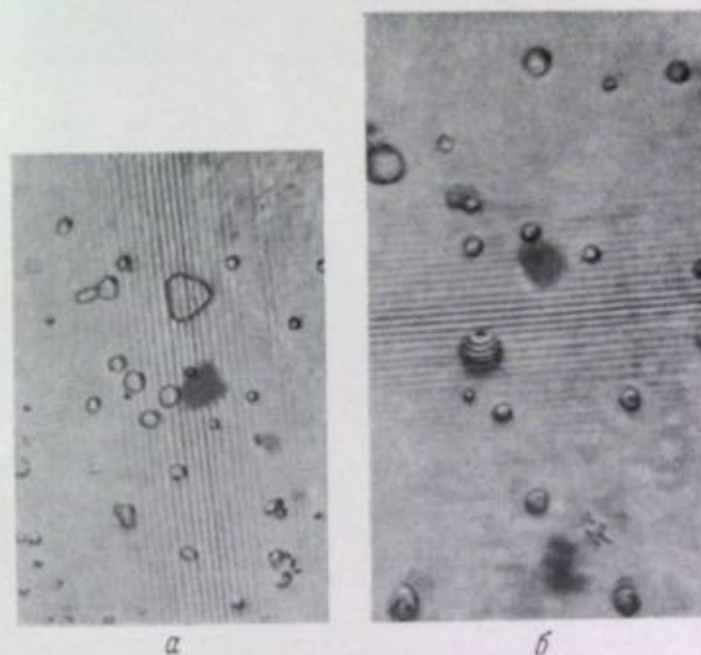


Рис. 3. Микрофотографии интерференционной картины (а — кристаллы безаммиачных эмульсий; б — кристаллы аммиачных эмульсий)

нанесенный на отражающей поверхности. Полученные интерференционные линии и изображение штрихов объект-микрометра были сфотографированы, и по снимку было найдено, что расстояние между соседними интерференционными линиями соответствует расстоянию в плоскости объекта в $0,45 \pm 0,01 \mu$. Неоднократное фотографирование показало, что эта величина остается постоянной. Статистический подсчет показал, что ошибка в определении площади проекции эмульсионных кристаллов при таком способе составляет в среднем 20%. С помощью такого метода мы исследовали ряд эмульсионных слоев, снятых с подложки. В каждой эмульсии

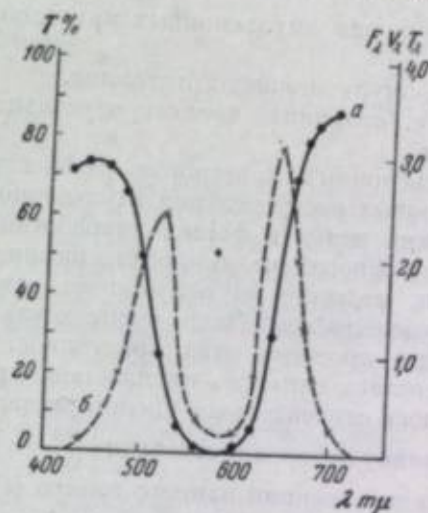


Рис. 4. Кривые: а — пропускания светофильтра, б — активности потока.

измерялись 30—40 кристаллов. Затем эмульсионные кристаллы разделялись на классы по величине их площади проекции. По данным о толщине отдельных эмульсионных кристаллов находилась средняя толщина кристаллов (\bar{h}) для данного класса, а также среднее отношение $\frac{\bar{V}_x}{\bar{h}}$, где \bar{V}_x — площадь проекции кристалла. Для среднего по размерам площади проекции кристалла $\frac{\bar{V}_x}{\bar{h}}$ колебалась от 1,3 до 4,6.

С помощью микроинтерферометра удается оценить также форму кристаллов. На рис. 3 видно, что в одном случае (а) интерференционная линия на кристалле располагается параллельно линиям фона, а в другом случае интерференционная линия на кристалле искривлена (б). В первом случае мы имеем дело с плоскопараллельным кристаллом, а во втором с чечевицеобразным кристаллом, толщина которого на краю меньше, чем в середине. При измерении толщины таких чечевицеобразных кристаллов мы учитывали наибольшую толщину кристалла.

2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЭМУЛЬСИИ НА ИХ ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА

Разработанная методика измерения толщины эмульсионных кристаллов дала возможность исследовать влияние условий синтеза эмульсий на толщину и форму образующихся кристаллов галонидного серебра.

Были исследованы фотографические эмульсии аммиачного и безаммиачного типа, синтез которых проводился в весьма разнообразных

условиях. Эмульсии различались по составу дисперсионной фазы (среди них были эмульсии чисто бромосеребряные и иодобромосеребряные, содержащие от 2 до 5 молярных процентов AgI), по концентрациям компонентов дисперсионной среды в процессе первого созревания и по режимам эмульсификации и процессов первого и второго созревания. Таким путем достигались большие различия в условиях образования и последующего роста эмульсионных кристаллов.

Полученные при различных условиях синтеза фотографические эмульсии подвергались дисперсионному анализу. При этом для каждой эмульсии определялись:

1. Кривая распределения эмульсионных кристаллов по величине их площади проекции.
2. Средний размер эмульсионных кристаллов.
3. Дисперсия, т. е. величина, характеризующая разнообразие кристаллов по размерам.
4. Толщины эмульсионных кристаллов разных размеров.

Для получения кривых распределения эмульсионных кристаллов применялся статистический метод в форме, разработанной С. В. Чердынцевым [5]. Этот метод основан на микрофотографировании однослойных препаратов эмульсии, подсчете на полученных отпечатках, сделанных с $5000 \times$ линейным увеличением общего числа эмульсионных кристаллов и измерении площадей проекции этих кристаллов. Далее измеренные кристаллы распределялись согласно их площади проекции по классам, и на график наносилось относительное число кристаллов данного класса, приходящееся на единицу интервала площади $\left[\frac{\Delta y}{\Delta x}\right]$ в зависимости от среднего значения площади проекции данного класса (x).

Средний размер эмульсионных кристаллов (\bar{x}) вычислялся по формуле $\bar{x} = \frac{\sum x \Delta y}{\sum \Delta y}$, где Δy — число кристаллов данного класса.

Дисперсия (σ), представляющая собой среднее квадратичное отклонение от среднего размера эмульсионных кристаллов, вычислялась по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x^2 \Delta y}{\sum \Delta y} - \bar{x}^2}$$

Об измерении толщины эмульсионных кристаллов было подробно сообщено при описании методики.

А. Толщина и площадь проекции эмульсионных кристаллов

Аммиачные эмульсии. В табл. 1 приведены данные о толщинах кристаллов галоидного серебра в аммиачных эмульсиях, приготовленных при различных условиях синтеза. Рассмотрение табл. 1 показывает, что во всех исследуемых нами аммиачных эмульсиях толщина кристаллов галоидного серебра значительно возрастает с увеличением их размеров.

Что касается влияния условий синтеза эмульсий на толщину кристаллов галоидного серебра, то измерения показали, что в пределах точности опыта толщина эмульсионных кристаллов данного размера не зависит от условий приготовления эмульсий, т. е. от состава дисперсионной фазы, концентрации компонентов, составляющих дисперсионную среду, и от режимов эмульсификации и созревания. Вместе с тем все эти факторы зна-

чительно изменяют размеры эмульсионных кристаллов, как это видно на рис. 5, где для некоторых исследованных аммиачных эмульсий построены кривые распределения эмульсионных кристаллов по размерам.

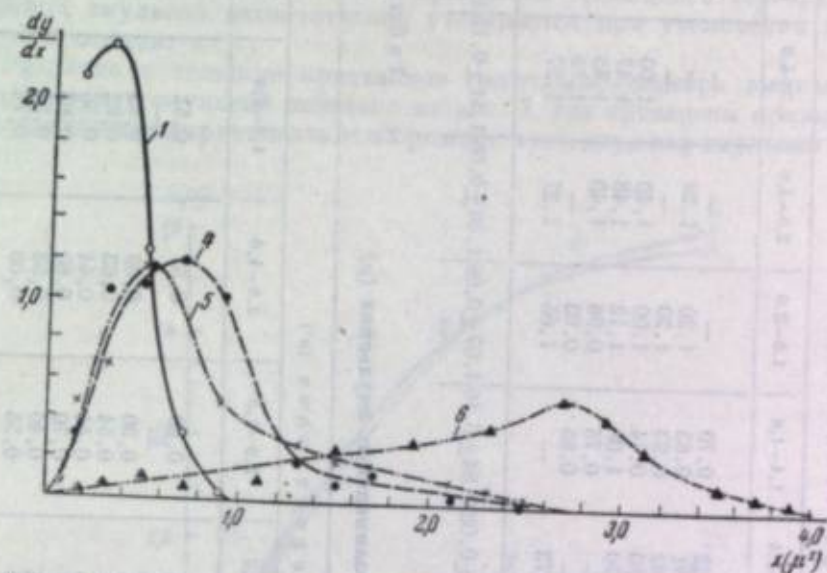


Рис. 5. Кривые распределения эмульсионных кристаллов по размерам в аммиачных эмульсиях.

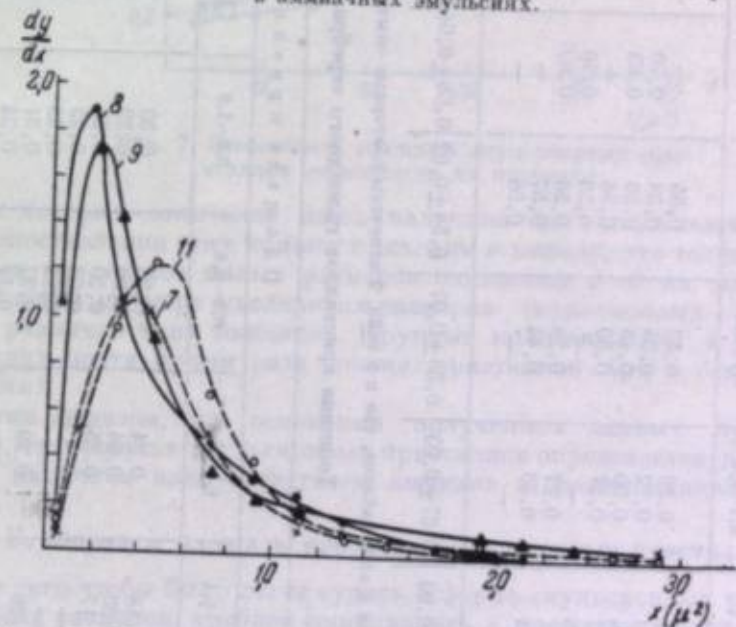


Рис. 6. Кривые распределения эмульсионных кристаллов по размерам в безаммиачных эмульсиях.

Безаммиачные эмульсии. Толщины эмульсионных кристаллов для серии безаммиачных эмульсий приведены в табл. 2. На рис. 6 представлены кривые распределения кристаллов галоидного серебра по размерам для некоторых из синтезированных нами безаммиачных эмульсий (см. табл. 2).

Таблица 1

Толщина кристаллов галогенного серебра в аммиачных эмульсиях (μ)

№ эмульсии	Площадь проекции кристаллов (μ^2)										
	0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,4	1,4-1,6	1,6-2,0	2,0-3,0	3,0-4,0	4,0-6,0
1	0,21	0,26	0,43	0,55	0,70	0,62	0,70	1,20	1,26	—	—
2	0,19	0,22	0,35	0,58	0,91	0,91	0,85	1,20	—	—	—
3	0,26	0,30	0,48	0,59	0,63	0,82	0,93	1,20	—	—	—
4	0,17	0,27	0,30	0,55	0,74	0,80	0,74	1,00	1,40	1,60	—
4а*	0,25	—	—	0,53	0,70	1,08	1,12	1,12	1,48	1,47	1,75
5	0,17	0,27	0,28	0,58	0,60	0,70	0,75	0,96	1,40	1,45	1,68
5а*	0,21	0,33	0,44	0,57	0,60	—	0,85	0,93	—	1,75	1,92
6	—	—	—	0,56	—	0,73	—	1,05	1,27	1,27	1,90
Среднее . .	0,21±0,03	0,27±0,03	0,38±0,07	0,56±0,02	0,66±0,04	0,76±0,08	0,84±0,10	1,07±0,09	1,36±0,08	1,51±0,13	1,74±0,10

* Буквой «а» даны в этой таблице, так и в табл. 2 отмечены повторные опыты.

Таблица 2

Толщина кристаллов галогенного серебра в безаммиачных эмульсиях (μ)

№ эмульсии	Площадь проекции кристаллов (μ^2)										
	0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	3,0-4,0	4,0-6,0	6,0-8,0		
7	0,18	0,24	0,26	0,30	0,33	0,40	0,37	0,52	—	—	
8	0,20	0,24	0,30	0,29	0,44	0,30	0,39	—	—	—	
9	0,17	0,25	0,28	0,21	0,24	0,54	0,63	0,45	—	—	
10	—	—	0,25	0,25	0,41	0,44	0,44	0,62	—	—	
11	—	—	0,25	0,25	0,40	0,44	0,44	0,56	—	—	
11а	0,26	0,29	0,37	0,31	0,47	0,70	0,60	0,83	0,71	—	
12	—	—	0,17	0,24	0,26	0,40	0,53	0,53	—	—	
12а	0,20	0,21	0,24	—	0,29	0,55	0,66	0,74	0,56	0,73	
Среднее . .	0,20±0,02	0,25±0,02	0,26±0,04	0,28±0,06	0,38±0,12	0,46±0,08	0,55±0,13	0,61±0,10	0,67±0,07	—	

Полученные результаты показывают, что и в данном случае условия синтеза эмульсий не оказывают существенного влияния на толщину образующихся кристаллов галогенного серебра.

Следует также отметить, что кристаллы галогенного серебра безаммиачных эмульсий незначительно утолщаются при увеличении их площади проекции.

Различие в толщине кристаллов галогенного серебра аммиачных и безаммиачных эмульсий показано на рис. 7, где приведены кривые зависимости толщины кристаллов от их размеров для двух пар эмульсий (I и II),

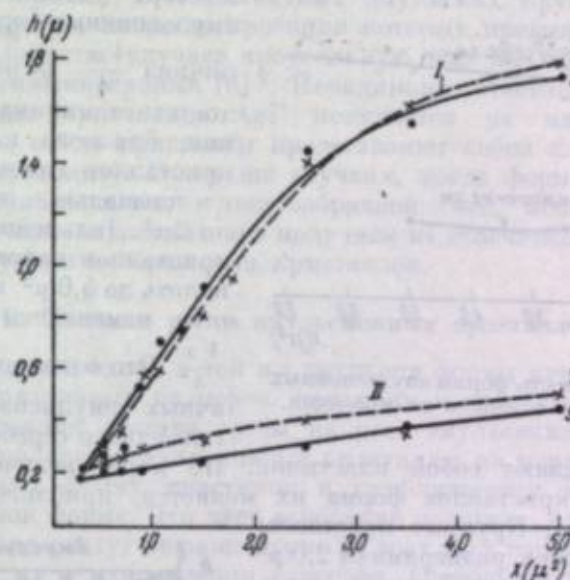


Рис. 7. Зависимость толщины эмульсионных кристаллов от площади их проекции.

синтез которых отличался лишь наличием или отсутствием аммиака. При сопоставлении этих кривых приходим к выводу, что толщины эмульсионных кристаллов малых размеров одинаковы в обоих типах эмульсий. Однако по мере увеличения размеров эмульсионных кристаллов растет различие в их толщинах. Крупные кристаллы AgI в аммиачных эмульсиях почти в три раза толще кристаллов AgI в безаммиачных эмульсиях.

Таким образом, на основании полученных данных приходим к выводу, что толщина эмульсионных кристаллов определяется, помимо размеров, наличием или отсутствием аммиака в дисперсионной среде.

Б. Форма и площадь проекции эмульсионных кристаллов

Для того чтобы было легче судить о форме эмульсионных кристаллов различных размеров, удобнее сопоставлять с площадью проекции (x) не толщину кристаллов (h), а отношение $\frac{V_x}{h}$, характеризующее форму кристалла. Чем ближе величина этого отношения к единице, тем больше форма кристалла галогенного серебра приближается к кубу или шару. Чем меньше толщина эмульсионного кристалла по сравнению с $\frac{V_x}{h}$, тем более пластинчатую форму имеет кристалл.

На рис. 8 приведены кривые зависимости $\frac{V_x}{h}$ от площади проекции кристаллов AgI в аммиачных и безаммиачных эмульсиях (усредненные данные). Как видно из кривых, величина $\frac{V_x}{h}$, а следовательно и форма эмульсионных кристаллов меняется не только при переходе от одного типа эмульсий к другому, но и в пределах одной и той же эмульсии при изменении размеров эмульсионных кристаллов.

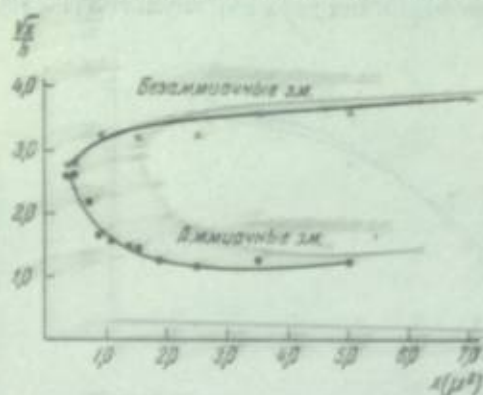


Рис. 8. Зависимость формы эмульсионных кристаллов от площади их проекции.

меров представляют собой пластинки. Эмульсионных кристаллов форма их меняется, приближаясь к форме шара или куба. Крупные кристаллы галогенного серебра, размерами от $2,0 \mu^2$ и выше, имеют форму, близкую к кубической или шарообразной, не меняющуюся при дальнейшем увеличении размеров кристаллов.

Совершенно другие закономерности наблюдаются в случае безаммиачных эмульсий. Здесь с увеличением размеров эмульсионных кристаллов происходит более или менее равномерное увеличение отношения $\frac{V_x}{h}$. Другими словами,

кристаллы галогенного серебра безаммиачных эмульсий, вне зависимости от их размеров, представляют собой пластинки, причем пластинки формы тетраэдра тем тоньше, чем крупнее эмульсионные кристаллы.

На рис. 9 схематически изображены кристаллы галогенного серебра различных размеров в эмульсиях аммиачного и безаммиачного типа. Эта схема наглядно демонстрирует, как меняется форма эмульсионных кристаллов от их размеров в этих эмульсиях.

Следует остановиться еще на одном существенном различии между формой эмульсионных кристаллов в аммиачных и безаммиачных эмульсиях. При увеличении размера кристаллов в аммиачных эмульсиях кристаллы по мере увеличения размера приближаются к шарообразной форме, тогда как в безаммиачных эмульсиях кристаллы по мере увеличения размера приближаются к пластинчатой форме. Это различие можно объяснить тем, что в аммиачных эмульсиях кристаллы галогенного серебра растут в направлении толщины, а в безаммиачных эмульсиях кристаллы галогенного серебра растут в аммиачной среде более или менее равномерно во всех трех направлениях.

Для аммиачных эмульсий по мере увеличения размеров эмульсионных кристаллов величина $\frac{V_x}{h}$ резко падает и достигает минимального значения, близкого к единице для кристаллов галогенного серебра с площадью проекции около $2 \mu^2$. Дальнейшее увеличение кристаллов галогенного серебра вплоть до $5,0 \mu^2$ не сопровождается изменением соотношения

$\frac{V_x}{h}$. Это означает, что в аммиачных эмульсиях кристаллы галогенного серебра малых раз-

меров представляют собой пластинки. По мере увеличения размеров эмульсионных кристаллов форма их меняется, приближаясь к форме шара или куба.

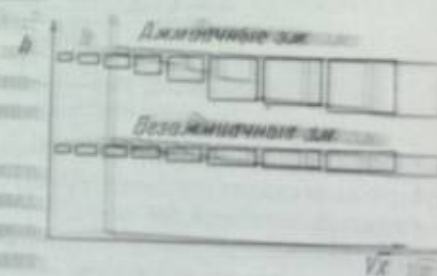


Рис. 9. Схематическое изображение кристаллов галогенного серебра различных размеров.

аммиачных и безаммиачных (рис. 3) показало, что на кристаллах эмульсий аммиачного типа (б) интерференционные линии изогнуты, а на кристаллах безаммиачных эмульсий (а) они располагаются параллельно линиям фона. Это указывает на неравномерность по толщине первых кристаллов, имеющих, по видимому, чечевицеобразную форму. Кристаллы же галогенного серебра безаммиачных эмульсий более или менее равномерны по толщине. Непосредственно с этим связан, вероятно, внешний вид изображений эмульсионных кристаллов, получающийся на микрофотографиях. Кристаллы аммиачных эмульсий имеют округлую форму с размытыми краями. В безаммиачных эмульсиях крупные кристаллы галогенного серебра, площадь проекции которых превышает $0,5-0,6 \mu^2$, имеют в большинстве случаев треугольную или шестиугольную форму с резко очерченными краями [6]¹. По видимому, отчетливая, правильная форма проекции кристаллов AgI получается на микрофотографиях в тех случаях, когда кристаллы представляют собой пластинки (в безаммиачных эмульсиях). В тех же случаях, когда форма эмульсионных кристаллов приближается к шарообразной, что, по видимому, имеет место в аммиачных эмульсиях, мы получаем на отпечатках плохо сформированные округлые изображения кристаллов.

В. Условия роста эмульсионных кристаллов

Сопоставляя для одной и той же эмульсии формы кристаллов галогенного серебра различных размеров, приходим к следующим выводам относительно влияния состава среды на рост эмульсионных кристаллов.

В аммиачной среде эмульсионные кристаллы по мере увеличения их размеров теряют форму пластинок и приближаются к шарообразной или кубической форме. Это дает основание полагать, что кристаллы галогенного серебра растут не равномерно во всех трех направлениях, а преобладает рост их в направлении толщины. Однако крупные кристаллы галогенного серебра растут в аммиачной среде более или менее равномерно во всех трех направлениях.

В безаммиачной среде пластинчатая форма кристаллов сохраняется даже для очень крупных кристаллов. Это показывает, что в данном случае рост кристаллов идет преимущественно в двух направлениях.

Г. Дисперсия эмульсионных кристаллов по размерам

Весьма существенное различие в условиях роста кристаллов галогенного серебра в аммиачных и безаммиачных эмульсиях должно непосредственно сказываться на величине дисперсии (σ), характеризующей разнообразие размеров эмульсионных кристаллов по величине. Естественно предположить, что при сравнении эмульсий, содержащих кристаллы галогенного серебра приблизительно одинакового среднего размера, величина дисперсии в безаммиачных эмульсиях должна быть значительно больше, чем в аммиачных.

Ниже, в табл. 3, приведены для всех исследованных нами аммиачных и безаммиачных эмульсий вычисленные значения дисперсии (σ) и средние размеры эмульсионных кристаллов (\bar{x}).

Как и следовало ожидать, приведенные в табл. 3 цифры показывают, что при приблизительно одинаковом размере средней площади проекции

¹ О форме получающихся на микрофотографиях кристаллов галогенного серебра малых площадей проекции нельзя сказать что-либо определенное, вследствие недостаточной разрешающей силы микроскопа.

Таблица 3

Вычисленные значения дисперсии σ и средние размеры эмульсионных кристаллов \bar{x} для аммиачных и безаммиачных эмульсий

Аммиачные эмульсии			Безаммиачные эмульсии		
№ эмульсии	\bar{x}	σ	№ эмульсии	\bar{x}	σ
1	0,35	0,16	7	0,76	0,91
2	0,97	0,48	8	0,77	0,84
3	1,00	0,66	9	0,86	0,96
4	0,90	0,65	10	0,99	0,89
5	0,89	0,65	11	1,21	1,37
6	2,72	1,20	12	1,26	1,32

эмульсионных кристаллов величины дисперсии у всех безаммиачных эмульсий значительно выше, чем у аммиачных.

ВЫВОДЫ

1. Для исследования толщины эмульсионных кристаллов был применен микроинтерферометр Линника с девятикратными объективами и специальным светофильтром. Этим методом можно определять толщины отдельных эмульсионных кристаллов с точностью до $0,05 \mu$, а также судить о кривизне поверхности кристалла по виду интерференционных линий.

Форму эмульсионных кристаллов можно характеризовать отношением линейных размеров кристаллов в плоскости слоя к их толщине.

2. Установлено существенное различие в толщине и форме кристаллов галоидного серебра в аммиачных и безаммиачных эмульсиях.

3. В аммиачных эмульсиях, вне зависимости от условий синтеза их, кристаллы галоидного серебра малых размеров представляют собой пластинки. По мере увеличения размеров кристаллов происходит значительный рост их в толщину, вследствие чего крупные кристаллы галоидного серебра в аммиачных эмульсиях приближаются к форме куба или шара.

4. При любых условиях синтеза безаммиачных эмульсий образующиеся кристаллы галоидного серебра как малых, так и больших размеров представляют собой пластинки, причем пластинчатая форма их выражена тем яснее, чем больше размер кристалла.

5. Существенное различие в условиях роста кристаллов аммиачных и безаммиачных эмульсий сказывается на величине дисперсии эмульсионных кристаллов по размерам. При приблизительно одинаковом среднем размере площади проекции эмульсионных кристаллов величина дисперсии у всех безаммиачных эмульсий значительно выше, чем у аммиачных.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. N. Trivelli, W. F. Smith. Phot. Journ., 79, 330, 1939.
2. П. В. Мейкляр. Журн. экп. теор. физ., 16, 928, 1946.
3. П. Х. Прусс, П. В. Мейкляр, Журн. техн. физ., 19, 1041, 1949.
4. В. П. Линник. ДАН СССР, I, 18, 1933.
5. С. В. Чердынец. Тр. ГОИ, 9, вып. 8, 3, 1933.
6. В. Л. Зелякман. Кинофотохим. пром., 11—12, 48, 1940.

К. С. ЛЯЛИКОВ

К ВОПРОСУ О МЕТОДЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ЭМУЛЬСИОННЫХ ЗЕРЕН¹

П. В. Мейкляр считает, что зерна типичной аммиачной эмульсии имеют толщину, значительно меньшую, чем диаметр. Для проверки этого утверждения мы применили следующий способ: эмульсия наносилась на тонкую стеклянную нить (диаметром $10-20 \mu$) и затем зерна рассматривались в микроскоп при различных положениях нити. Поворачивая нить на 90° , можно было каждое из зерен измерить в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Эти измерения показали, что в изученной П. В. Мейкляром аммиачной эмульсии зерна приблизительно одинаково развиты по всем направлениям. Позже П. В. Мейкляр согласился с тем, что в первой серии измерений вкрадывалась систематическая погрешность из-за недостатка увеличения объектива (применялся объектив с увеличением $40\times$).

Нам кажется, что в работе П. В. Мейкляра и др. имеет место та же систематическая ошибка — снижение толщины зерен; в соответствии с большим увеличением объектива ($90\times$) она наблюдается только при измерении малых зерен, которым по этой причине авторы приписывают плоскую форму.

По нашим наблюдениям малые зерна обычно имеют форму почти правильного шара. Это видно на тех электронных микрофотографиях, в том числе и на наших, на которых попадаются малые зерна, прилихшие к крупным, в которых мы, следовательно, на малое зерно смотрим сбоку.

Прежде всего надо подчеркнуть, что те малые зерна, толщину которых П. В. Мейкляр мог измерять, не настолько малы, чтобы их поперечник нельзя было довольно надежно измерить с помощью оптического микроскопа. Зерна с площадью проекции $0,2 \mu^2$ имеют диаметр (если считать их проекцию кругом) около $0,5 \mu$; $0,4 \mu^2$ — около $0,7 \mu$ и $0,6 \mu^2$ — около $0,8 \mu$. Таким образом даже самое меньшее из зерен имеет размеры, почти втрое превосходящие тот минимальный размер $0,2 \mu$, который считается еще видимым в оптический микроскоп на светлом поле.

На рис. 1 и 2 даны микрофотографии эмульсионных зерен типичной безаммиачной эмульсии при рассматривании их с разных сторон. В обоих случаях применялся объектив $120\times$ с апертурой 1,3. Увеличение на снимке $5000\times$.

На рис. 1 даны микрофотографии одного и того же крупного зерна, а — вид сверху и б — вид сбоку (поворот на 90°). Мы видим, что крупное

¹ По поводу статьи П. В. Мейкляра и др. «Влияние условий синтеза эмульсий на толщину и форму эмульсионных кристаллов», напечатанной в настоящем сборнике, стр. 60.

зерно действительно имеет толщину приблизительно втрое меньшую, чем поперечник. На рис. 2 даны снятые в тех же условиях микрофотографии ряда зерен из той же эмульсии. Даны микрофотографии, снятые при трех положениях зерен: *a* — вид сверху, *b* — под углом 45° и *в* — вид сбоку (поворот на 90°). Фокусировка производилась по зерну № 3. Хотя остальные зерна получились вследствие этого несколько нерезкими, все же ясно видно, что все зерна, кроме крупного (№ 4), имеют приблизительно одинаковый поперечник в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях.

Для сопоставления зерен на рисунке указан их размер, определявшийся в этом случае как наибольший поперечник на снимке *a*. В отношении зерна № 5, имеющего размеры около $0,2 \mu$, мы не можем судить по рисунку о его размерах, но в отношении зерен № 1, 2, 3, не говоря уже о больших, можно довольно уверенно говорить о размерах в обеих плоскостях.

У зерен № 3 и № 6 толщина оказывается несколько меньше, чем наибольший поперечник, определенный на снимке *a*, но она все же значительно больше его трети.

Надо сказать, что при визуальном наблюдении, когда мы имеем возможность слегка изменять фокусировку, мы можем получать изображения зерен, повернутых на 90° , более резкими, чем они получаются на снимке. Чтобы решить поставленный выше вопрос о том, являются ли малые зерна плоскими, даже нет надобности выполнять довольно кропотливую операцию поворачивания нити с непрерывным удерживанием в фокусе определенного зерна. Для этого достаточно рассматривать зерна изучаемой эмульсии при фокусировке на плоскость наибольшего сечения нити (соответственно снимку *b*). Нам кажется, что предлагаемый способ измерения толщины зерен, хотя и мало удобен и обладает точностью не большей, чем дают измерения с помощью оптического микроскопа, но совершенно свободен от каких-либо дополнительных источников ошибок. Высказанное предположение о том, что тонкая стеклянная нить может закручиваться, при работе не возникает, так как наблюдатель все время следит за поворотом зерна. Кроме того, легко убедиться, изменяя фокусировку в том, что данное зерно повернуто на 90° . Если поворот выполнен правильно, измеряемое зерно занимает положение наиболее удаленное от оси нити.

Мы вполне согласны с П. В. Мейкляром в том, что микроинтерференционный метод должен быть и точнее, и удобнее. Но предварительно надо изучить, какие источники ошибок могут возникнуть при его применении, и для этой цели предложенный нами способ, как более непосредственный, может быть полезен. Окончательное решение вопроса о точности и границах применимости обоих методов может быть проведено путем параллельных измерений зерен одной и той же эмульсии двумя способами.

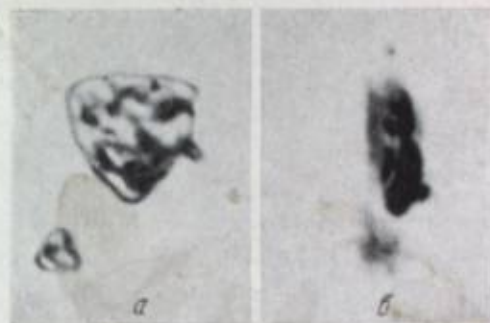


Рис. 1. Микрофотограммы крупного эмульсионного кристалла
(*a* — вид сверху; *b* — вид сбоку)

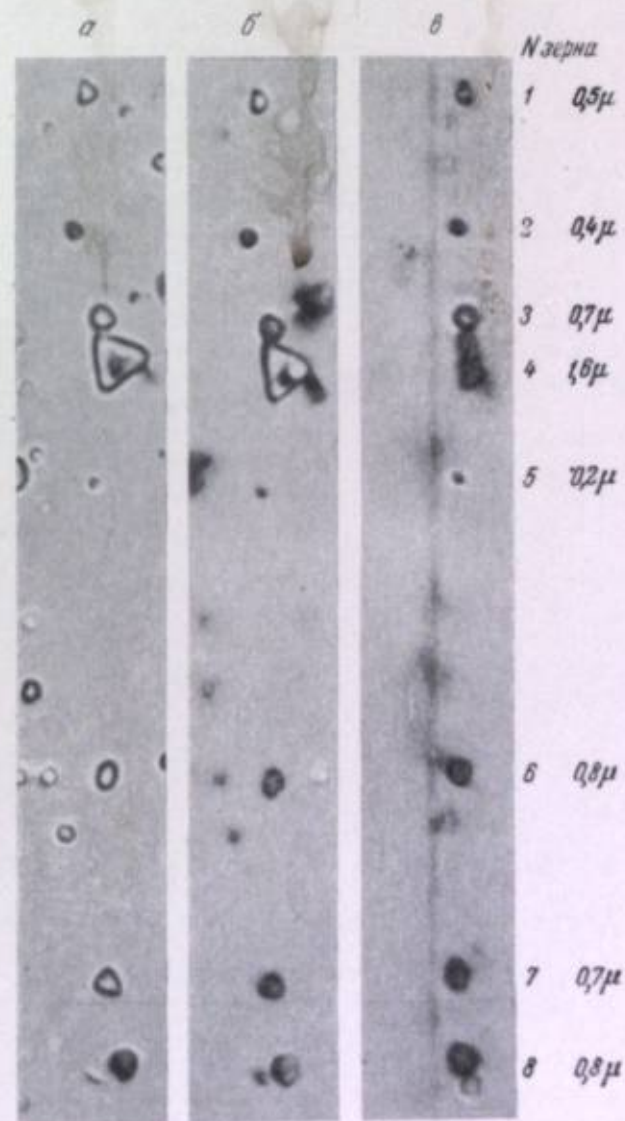


Рис. 2. Микрофотограммы ряда эмульсионных зерен
a — вид сверху; *b* — вид под углом 45° ; *в* — вид сбоку
(при повороте на 90°).

П. В. МЕЙКЛЯР

ОТВЕТ К. С. ЛЯЛИКОВУ¹

Нам кажется, что при наблюдении по способу, предлагаемому К. С. Ляликовым, едва ли можно получить правильное представление о форме эмульсионного кристалла.

Во-первых, из рассмотрения микрофотографий, приведенных в статье К. С. Ляликова, следует, что кристалл не поворачивается при переходе от одной микрофотографии к другой. В самом деле, асимметрия кристалла, видимая на первой микрофотографии, сохраняется и на последующих. Непонятно, почему при вращении кристалла наблюдаемый характер этой асимметрии не меняется.

Во-вторых, трудно понять, почему при повороте концов нити на 90° на этот же угол поворачивается и та часть нити, на которой расположены кристаллы. Ведь эта часть нити с кристаллами находится в вязкой иммерсии и естественно считать, что нить при вращении несколько закручивается, встречая сопротивление вязкой среды.

Что касается ошибок при наших измерениях, то, как указывалось в статье, все они были оценены.

¹ См. статью К. С. Ляликова «К вопросу о методе измерения толщины эмульсионных зерен», напечатанную в настоящем сборнике, стр. 74.

И. Р. ПРОТАС, В. В. ВОРОБЬЕВА, Ю. А. КРАКАУ и
П. Х. ПРУСС

СВЯЗЬ МЕЖДУ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ И МИКРОСТРУКТУРОЙ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Фотографическая техника по мере своего развития предъявляет все более и более высокие требования к фотохимической промышленности. Так, малоформатная фотография может широко применяться лишь в том случае, если фотохимическая промышленность будет выпускать высокочувствительные фотографические материалы с большой разрешающей способностью. Только тогда необходимое при съемках малоформатной аппаратурой последующее увеличение изображения будет приводить к снимкам удовлетворительного качества.

Однако получение высокочувствительных и вместе с тем хорошо разрешающих фотографических материалов связано с большими трудностями. Трудности эти вызваны тем, что чувствительность и разрешающая способность эмульсий различно зависят от степени дисперсности эмульсионных кристаллов. Именно, с увеличением размеров кристаллов галогенного серебра в эмульсии светочувствительность фотографического слоя обычно растет, а разрешающая способность падает. В иностранной литературе принято даже считать синонимами малые размеры эмульсионных кристаллов и хорошую разрешающую способность слоя [1].

Следует отметить, что в то время как вопросам зависимости светочувствительности фотографических материалов от условий синтеза эмульсий посвящено большое количество исследований, зависимость разрешающей способности эмульсионных слоев от этих условий изучена весьма мало.

Среди работ, посвященных этому последнему вопросу, следует упомянуть работы К. В. Чибисова и Н. В. Макарова [2], И. Р. Протас и П. М. Чулкова [3], И. М. Килинского [4] и Фалла [5]. Этими авторами было исследовано влияние на разрешающую способность эмульсионных слоев таких факторов, как скорости эмульсификации, концентрации желатин и бромистого и иодистого серебра, а также сверхэквивалентного избытка бромистого калия в процессе первого созревания, длительности процессов первого и второго созревания и др. Однако полученные различными исследователями экспериментальные данные в ряде случаев противоречат друг другу. Кроме того, во всех перечисленных выше работах не затрагивается вопрос о связи между размерами галогенно-серебряных кристаллов в эмульсии и разрешающей способностью слоя. Этому последнему вопросу была посвящена лишь работа Тривелли и Смита [6], в которой авторы показали, что увеличение среднего размера эмульсионных кристаллов, достигаемое удлинением времени эмульсификации, приводит

сначала к резкому, а затем более медленному падению разрешающей способности фотографического слоя.

Но, как известно, помимо скорости эмульсификации имеется и ряд других факторов, изменяющих в процессе первого созревания размеры эмульсионных кристаллов. Сюда, в первую очередь, следует отнести количество сверхэквивалентного избытка бромистого калия и, в случае аммиачных эмульсий, аммиака. С увеличением концентрации этих веществ в дисперсионной среде повышается растворимость галогенного серебра [7] и увеличиваются размеры эмульсионных кристаллов [8].

Следовательно, если существует зависимость между степенью дисперсности эмульсионных кристаллов и разрешающей способностью слоя, то с увеличением концентраций бромистого калия и аммиака в дисперсионной среде разрешающая способность слоя должна уменьшаться [9].

РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СЛОЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ ЭМУЛЬСИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

1. Нами было проведено исследование связи между разрешающей способностью слоя и размерами эмульсионных кристаллов, определенными по площади их проекции. Были изучены четыре серии эмульсий аммиачного и безаммиачного типа, отличающиеся друг от друга объемами дисперсионной среды в момент эмульсификации. Внутри каждой серии эмульсии различались концентрациями бромистого калия и аммиака в дисперсионной среде. Перед окончанием процесса первого созревания все эмульсии аммиачного и, соответственно, безаммиачного типа доводились до одинаковых концентраций галогенного серебра и желатин в них. Эмульсии поливались слоем одинаковой толщины.

Для характеристики дисперсионных свойств синтезируемых эмульсий был применен статистический метод анализа фотографических эмульсий в форме, разработанной С. В. Чердынцевым [10]. Величина среднего размера кристалла галогенного серебра данной эмульсии (\bar{x}) вычислялась по формуле

$$\bar{x} = \frac{\sum x \Delta y}{\sum \Delta y},$$

где x — средняя площадь проекции эмульсионных кристаллов данного класса, Δy — число эмульсионных кристаллов данного класса и $\sum \Delta y$ — общее число измеренных кристаллов.

Разрешающая способность определялась в резольвомetre ГОИ (ГОСТ 2819—45) [11]. Экспонированные пластинки проявлялись в метоловом проявителе А-12 при 20°.

Результаты произведенных опытов приведены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что разрешающая способность слоя не всегда определяется размерами эмульсионных кристаллов. В частности, разрешающая способность слоя не зависит от степени дисперсности эмульсионных кристаллов, если галогенное серебро осаждается в малых объемах дисперсионной среды (серии II и IV).

Отсюда следует, что существовавшая ранее точка зрения о связи между размерами эмульсионных кристаллов и разрешающей способностью слоя недостаточна для объяснения имеющихся в настоящее время экспериментальных данных.

Таблица 1

Разрешающая способность и средний размер эмульсионных кристаллов для различных эмульсий

Тип эмульсии	Серия	Объем эмульсии в первом созревании V (л/моль AgBr)	Концентрация KBr и NH ₃ в первом созревании		Состав эмульсии перед поливом		Средний размер эмульсионных кристаллов \bar{x} (μ ²)	Разрешающая способность $R_{\gamma} \sim 1/\bar{x}$ (мм ⁻¹)
			C _{KBr} (моль/л)	C _{NH₃} (моль/л)	AgBr (моль/л)	желатина (%)		
Аммиачный	I	13,33	0,0075	0,015	0,15	12,0	< 0,07	103
		13,33	0,075	0,15	0,15	12,0	0,15	82
		13,33	0,75	1,5	0,15	12,0	0,78	56
	II	1,33	0,0075	0,015	0,15	12,0	< 0,07	45
		1,33	0,075	0,15	0,15	12,0	0,20	55
		1,33	0,75	1,5	0,15	12,0	0,75	42
Галонидный	III	3,33	0,015	—	0,33	6,25	0,08	96
		3,33	0,075	—	0,33	6,25	0,18	79
		3,33	0,375	—	0,33	6,25	1,26	52
	IV	0,66	0,015	—	0,33	6,25	0,20	42
		0,66	0,075	—	0,33	6,25	0,30	42
		0,66	0,375	—	0,33	6,25	1,21	38

2. Следует, однако, отметить, что дисперсионные свойства эмульсий можно характеризовать не только средним размером эмульсионных кристаллов, но и величиной их дисперсии, определяющей разнообразие кристаллов галонидного серебра в эмульсии по размерам.

В связи с этим для ряда эмульсий были сопоставлены данные о разрешающей способности эмульсионных слоев с данными о дисперсии кристаллов по размерам (σ). Величина дисперсии, являющаяся средним квадратичным отклонением от среднего размера эмульсионных кристаллов, вычислялась по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2 \Delta y}{\sum \Delta y}} = \sqrt{\frac{\sum x^2 \Delta y}{\sum \Delta y} - \bar{x}^2}$$

В табл. 2 сопоставлены величины дисперсии и разрешающей способности для ряда эмульсий аммиачного и безаммиачного типа, обладающих различной степенью дисперсности.

Рассмотрение табл. 2 показывает, что не существует сколько-нибудь отчетливой связи между разнообразием размеров кристаллов в эмульсии и разрешающей способностью эмульсионных слоев.

3. Естественно было предположить, что если размеры эмульсионных кристаллов, определяемые по площади проекции, а также разнообразие их по размерам не определяют однозначно ту или иную величину разрешающей способности, то, может быть, последняя определяется толщиной и формой эмульсионных кристаллов. Для проверки этого предположения необходимо было приготовить ряд эмульсий, содержащих кристаллы галонидного серебра, различающиеся по толщине, но одинаковые по кривым распределения площадей проекции, и сопоставить разрешающую способность полученных эмульсионных слоев.

Таблица 2

Дисперсия и разрешающая способность для различных эмульсий

Тип эмульсии	Разрешающая способность R (мм ⁻¹)	Дисперсия σ (μ)	Средний размер эмульсионных кристаллов \bar{x} (μ ²)	
Безаммиачный	32	1,37	1,21	
	44	0,37	0,30	
	56	0,24	0,19	
	56	0,84	0,77	
	56	0,91	0,76	
	56	1,32	1,26	
	79	0,26	0,20	
	Аммиачный	56	0,18	0,15
		56	0,25	0,27
56		0,27	0,19	
56		0,36	0,37	
56		0,47	1,17	
56		0,80	1,14	
60		0,47	0,75	
76		0,55	0,77	
82		0,27	0,15	
82	0,16	0,17		
82	0,16	0,35		

Различие в толщине и форме эмульсионных кристаллов, как это было показано в одной из предыдущих работ [12], легко может быть достигнуто приготовлением эмульсий безаммиачного и аммиачного типа. В эмульсиях первого типа кристаллы галонидного серебра, вне зависимости от их размеров, представляют собой пластинки; в эмульсиях же аммиачного типа кристаллы приближаются по мере увеличения их размеров к форме шара или куба.

На основании этих данных были синтезированы эмульсии аммиачного и безаммиачного типа, содержащие кристаллы галонидного серебра приблизительно одинаковой степени дисперсности, но различной толщины. Последняя величина определялась с помощью микроинтерферометра Линника [13] по методу, предложенному П. В. Мейкляром [14] и усовершенствованному П. Х. Прусс и П. В. Мейкляром [15].

Средняя толщина кристаллов галонидного серебра в эмульсиях (\bar{h}) определялась по формуле:

$$\bar{h} = \frac{\sum h x \Delta y}{\sum x \Delta y}$$

где \bar{h} — средняя толщина кристаллов данного класса [16].

Результаты этих опытов представлены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 данные отчетливо показывают, что эмульсионные слои, содержащие кристаллы галонидного серебра с приблизительно одинаковыми дисперсионными характеристиками (как по размерам их площади проекции, так и по толщинам), могут обладать различной разрешающей способностью и, наоборот, значительная разница в толщине

эмульсионных кристаллов не означает еще различия в разрешающей способности слоя. Отсюда следует, что разрешающая способность эмульсионных слоев непосредственно не зависит от толщины эмульсионных кристаллов.

Таблица 3

Разрешающая способность и средняя толщина эмульсионных кристаллов для различных эмульсий

Тип эмульсий	Средний размер эмульсионных кристаллов \bar{x} (μ^2)	Средняя толщина эмульсионных кристаллов \bar{h} (μ)	Разрешающая способность $R_{\gamma \sim 0,1}$ (мм^{-1})
Аммиачный	0,90	0,73	79
	0,97	0,75	48
	1,04	0,77	55
	1,00	0,85	66
Безаммиачный	0,86	0,27	70
	0,76	0,31	56
	1,07	0,40	56
	1,02	0,46	28

4. Подводя итог приведенному экспериментальному материалу, мы приходим к выводу, что обнаруженное влияние условий осаждения галлоидного серебра на разрешающую способность эмульсионных слоев не связано ни со степенью дисперсности эмульсионных кристаллов, ни с разнообразием их размеров, ни с толщиной кристаллов.

Возникает вопрос, чем же обусловлено наблюдающееся в наших опытах изменение разрешающей способности эмульсионных слоев?

РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В СЛОЕ

1. Разрешающая способность эмульсионного слоя есть результат совместного действия различных факторов, среди которых существенная роль принадлежит рассеянию света в слое. При этом, чем меньше света рассеивает слой, тем выше будет его разрешающая способность.

Известно, что рассеяние света в слое в большой степени зависит от размеров и формы индивидуальных кристаллов, составляющих эмульсию. Однако существенную роль в рассеянии света слоем могут также играть такие факторы, как, например, ориентация эмульсионных кристаллов в слое. Чем лучше ориентированы кристаллы в плоскости, параллельной плоскости подложки, тем меньше такой слой должен рассеивать и тем выше должна быть его разрешающая способность. Совершенно очевидно, что слипание кристаллов друг с другом должно затруднить их ориентирование и тем самым понизить разрешающую способность слоя. С другой стороны, слипание эмульсионных кристаллов друг с другом создает условия, при которых комки кристаллов проявляется как единое целое, что также может привести к понижению разрешающей способности слоя.

Отсюда следует, что существенное влияние на разрешающую способность слоя должны оказывать не только размеры и форма индивидуальных эмульсионных кристаллов, но и распределение их в слое, т. е. микроструктура эмульсионного слоя.

С этой точки зрения можно подойти к полученным нами данным о влиянии объема дисперсионной среды при эмульсификации на разрешающую способность эмульсионного слоя. Естественно предположить, что чем меньше будет объем, в котором осаждается галлоидное серебро, тем больше вероятность того, что произойдет слипание эмульсионных кристаллов. Это последнее должно привести к неравномерному распределению кристаллов галлоидного серебра в слое, затруднить ориентирование их параллельно плоскости подложки и вызвать тем самым увеличение рассеяния в слое и соответственно понижение разрешающей способности эмульсионного слоя.

Если высказанное предположение правильно, то можно ожидать, что зависимость разрешающей способности эмульсионных слоев от размеров эмульсионных кристаллов не будет иметь место во всех тех случаях, когда синтез эмульсий проводится в условиях, способствующих слипанию кристаллов галлоидного серебра друг с другом.

2. Следует, однако, отметить, что обычно синтез фотографических эмульсий принято рассматривать с точки зрения процессов образования и роста эмульсионных кристаллов [17, 18]. Рассмотрение же синтеза эмульсий, как состоящего из процессов, способствующих слипанию эмульсионных кристаллов, либо диспергирующих слипающиеся в комки кристаллы галлоидного серебра, не принято в эмульсионной литературе и технологии. Тем не менее мы считаем, что в процессе эмульсификации должно происходить не только образование эмульсионных кристаллов, но и частичное слипание их друг с другом. Процесс же первого созревания следует отчасти рассматривать (в особенности в начальный его период) как процесс диспергационный, при котором, помимо роста кристаллов галлоидного серебра, происходит также разъединение слившихся в комки эмульсионных кристаллов¹.

Основываясь на этой точке зрения, можно предположить, что, помимо объема дисперсионной среды в момент эмульсификации, существенное влияние на разрешающую способность эмульсионного слоя может оказывать продолжительность первого созревания. Аналогичным образом, разрешающая способность слоя должна также зависеть от концентрации желативы в момент эмульсификации, так как известно, что в процессе образования эмульсий желатива играет роль защитного коллоида, предохраняющего эмульсионные кристаллы от коагуляции [18].

В соответствии с этим были поставлены две серии опытов. В первой серии² исследовалось влияние продолжительности процесса первого созревания эмульсий на разрешающую способность слоя. Во второй серии опытов было изучено влияние концентрации желативы в момент образования дисперсионной фазы на разрешающую способность слоя. В обеих сериях опытов, параллельно с исследованием разрешающей способности эмульсионных слоев, производилось определение среднего размера кристаллов галлоидного серебра в эмульсиях. Это давало возможность отделить влияние этого последнего фактора на разрешающую способ-

¹ Эта последняя точка зрения была высказана нами ранее при исследовании влияния ультразвуковых колебаний на фотографические эмульсии [19].

² Эта серия опытов была проведена с участием студентки-дипломницы Ленинградского института киноинженеров А. И. Виноградовой.

ность слоя от влияния предполагаемого нами слияния эмульсионных кристаллов в слое.

3. Первая серия опытов была поставлена на бромодистых эмульсиях аммиачного типа, различающихся только лишь температурой эмульсификации и первого созревания, а также на эмульсии того же состава, но безаммиачной.

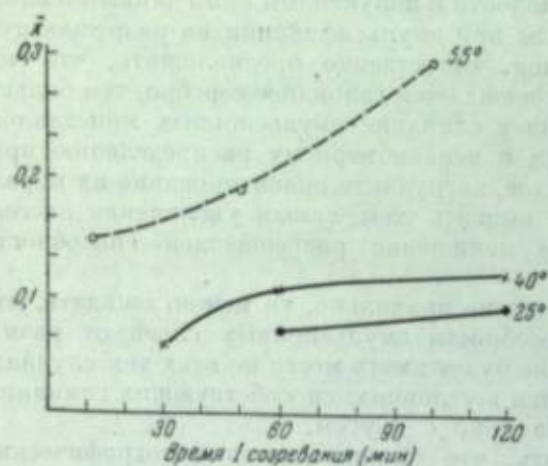


Рис. 1. Кривые зависимости среднего размера эмульсионных кристаллов от времени I созревания

● — серия I; × — серия II; ○ — серия III.

Результаты этого опыта, показывающие зависимость среднего размера эмульсионных кристаллов и разрешающей способности слоя от продолжительности первого созревания, представлены на рис. 1 и 2.

Кривые рис. 1 показывают, что при постоянном составе дисперсной фазы и дисперсионной среды в эмульсиях увеличение продолжительности первого созревания приводит к увеличению среднего размера эмульсионных кристаллов¹.

На рис. 2 приведены кривые зависимости разрешающей способности тех же фотографических слоев от продолжительности первого созревания. Мы видим, что в данном случае увеличение размеров эмульсионных кристаллов не сопровождается соответствующим понижением разрешающей способности слоя. Наоборот, разрешающая способность эмульсионного слоя вначале с увеличением длительности первого созревания растет, а затем, быстро достигнув максимума, падает.

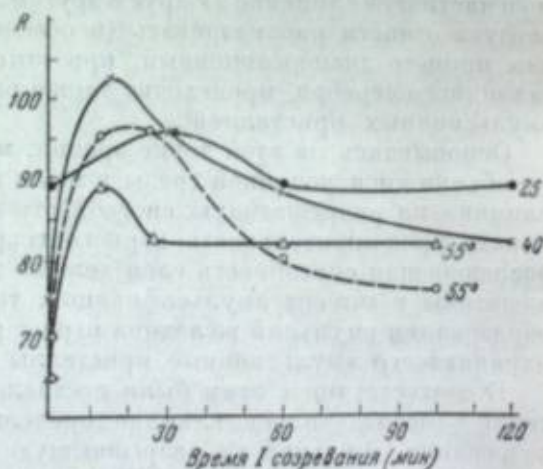


Рис. 2. Кривые зависимости разрешающей способности эмульсионного слоя от времени I созревания

● — серия I; × — серия II; ○ — серия III; △ — серия IV (безаммиачн.).

Таким образом на ряде эмульсий, различающихся продолжительностью первого созревания, было установлено отсутствие, в начальный период процесса первого созревания, параллелизма между степенью дисперсности эмульсионных кристаллов и разрешающей способностью слоя.

Эти результаты подтверждают, как нам кажется, высказанную точку зрения о диспергирующем значении процесса первого созревания и о влия-

¹ Размеры эмульсионных кристаллов, получаемых при нулевой продолжительности первого созревания, лежат за пределом разрешающей силы микроскопа.

нии распределения эмульсионных кристаллов в слое на его разрешающую способность. В самом деле, при осаждении галоидного серебра весьма возможно слияние мельчайших кристалликов друг с другом. Вследствие этого при поливе таких эмульсий образуется слой с пониженной разрешающей способностью, несмотря на высокую степень дисперсности отдельных эмульсионных кристаллов.

В начальной стадии процесса созревания наряду с ростом эмульсионных кристаллов происходит также и диспергирование слившихся во время эмульсификации комков. Этот последний процесс приводит к повышению разрешающей способности слоя, несмотря на одновременное увеличение размеров кристаллов галоидного серебра в эмульсии.

Наконец, дальнейший процесс первого созревания является в основном процессом роста эмульсионных кристаллов, и разрешающая способность слоя более или менее равномерно понижается с уменьшением степени дисперсности кристаллов галоидного серебра в эмульсии.

4. Вторая серия опытов была посвящена исследованию влияния концентрации желатины в начальный период синтеза эмульсий на разрешающую способность эмульсионного слоя и на размеры эмульсионных кристаллов. Следует отметить, что этот вопрос изучен весьма мало. Не существует работ, в которых оба упомянутых выше фактора были бы исследованы на одних и тех же эмульсионных слоях. Имеющиеся же в литературе данные [2, 3, 20] относятся к эмульсиям, содержащим слишком большие концентрации желатины в момент эмульсификации. Вместе с тем из работ К. С. Амелиной [21] известно, что в присутствии 0,01% желатины золь бромистого серебра приобретает заряд желатины и становится устойчивым.

Следовательно, для выяснения интересующего нас вопроса о существовании слияния эмульсионных кристаллов и о влиянии этого фактора на разрешающую способность слоя необходимо исследовать эмульсии, содержащие сравнительно малые количества желатины в момент эмульсификации.

Соответствующие опыты были поставлены на двух сериях аммиачных эмульсий различной степени дисперсности. Осаждение галоидного серебра в эмульсиях каждой серии производилось при различных концентрациях желатины. Однако в середине первого созревания во все эмульсии добавлялась желатина в таких количествах, чтобы общая концентрация ее во всех эмульсиях данной серии была бы одинакова.

Результаты опытов по влиянию концентрации желатины в начальный период синтеза эмульсий на разрешающую способность слоя представлены на рис. 3. Полученные данные отчетливо показывают, что разрешающая способность слоя вначале с увеличением концентрации желатины резко увеличивается, а затем в довольно большом интервале концентраций остается более или менее постоянной.

Сопоставление разрешающей способности этих эмульсий и среднего размера кристаллов галоидного серебра представлено в табл. 4.

Мы видим, что если возможно говорить о каком-либо изменении размеров эмульсионных кристаллов, то лишь при сравнении эмульсии, не содержащей желатины в начальный период синтеза, со всеми остальными эмульсиями. Средний размер кристаллов галоидного серебра в этих последних эмульсиях можно считать более или менее постоянным.

Следует отметить, что эти результаты находятся в противоречии с литературными данными, согласно которым можно значительно затормозить рост эмульсионных кристаллов путем увеличения концентрации желатины в эмульсии. Однако эта установившаяся в литературе точка

Таблица 4

Разрешающая способность эмульсий и средний размер эмульсионных кристаллов в зависимости от концентрации желатинны

Концентрация желатинны в начальный период синтеза (%)	Разрешающая способность $R_{\gamma \sim 0,5}$ (мм ⁻¹)	Средний размер эмульсионных кристаллов \bar{x} (μ ²)	Концентрация желатинны в начальный период синтеза (%)	Разрешающая способность $R_{\gamma \sim 0,5}$ (мм ⁻¹)	Средний размер эмульсионных кристаллов \bar{x} (μ ²)
0	46*	0,55	0,90	79	—
0,02	58	0,36	1,00	82	0,31
0,04	63	0,38	2,00	80	—
0,07	70	0,33	2,70	82	0,26
0,10	67	0,46	3,60	76	0,46
0,30	72	0,43	4,00	83	—
0,60	70	0,35	6,00	82	—
0,70	67	—	7,20	82	0,31
0,80	76	—			

* Приведенная в табл. 4 величина разрешающей способности для эмульсии с нулевым содержанием желатинны отвечает $\gamma = 0,5$.

зрения основана лишь на качественных кривых, опубликованных в 1921 г. Тривелди и Шенардом [22] и, повидимому, неверна.

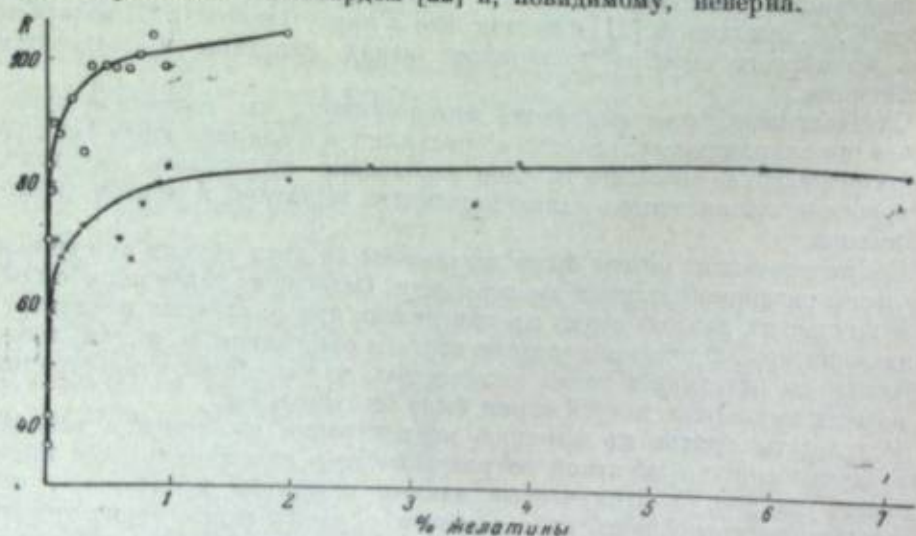


Рис. 3. Кривые зависимости разрешающей способности эмульсионного слоя от концентрации желатинны в начальный период синтеза.

○ — серия I; × — серия II.

Сопоставление данных по разрешающей способности слоев и среднему размеру эмульсионных кристаллов, представленных в табл. 4, показывает, что и в данной серии опытов отсутствует общепринятая закономерность между изменением этих двух величин. А именно, резкое повышение разрешающей способности слоев не связано с изменением степени дисперсности эмульсионных кристаллов. Мы считаем, согласно высказанной нами точке зрения, что при нулевом содержании желатинны и при малых ее количествах кристаллы галогенного серебра должны

слипаться друг с другом при эмульсификации. При этом образующиеся в этих условиях слипшиеся комки кристаллов, повидимому, настолько прочны, что в процессе первого созревания не происходит диспергирования. Вследствие этого разрешающая способность соответствующих эмульсионных слоев будет мала.

По мере увеличения количества желатинны в момент образования дисперсной фазы уменьшается количество слипшихся кристаллов галогенного серебра и соответственно повышается разрешающая способность эмульсионного слоя.

По достижении некоторой определенной концентрации желатинны, величина которой, вероятно, зависит от размеров эмульсионных кристаллов, от концентрации галогенного серебра в эмульсии, а также от защитного действия желатинны в слое, почти не остается слипшихся кристаллов. Соответственно, разрешающая способность такого слоя достигает оптимального значения.

Дальнейшее увеличение количества желатинны в начальный период синтеза эмульсий не должно уже влиять ни на распределение эмульсионных кристаллов в слое, ни на их размеры. Вследствие этого разрешающая способность слоя остается постоянной в широком интервале концентраций желатинны.

Суммируя все сказанное, приходим к выводу, что весь приведенный экспериментальный материал не только демонстрирует отсутствие, в ряде случаев, связи между размерами эмульсионных кристаллов и разрешающей способностью слоя, но и дает основание полагать, что существенное значение для разрешающей способности слоя приобретают все те факторы в процессе синтеза, которые предположительно могут способствовать либо слипанию эмульсионных кристаллов в комки, либо разрушению таких комков.

5. Для того чтобы убедиться в правильности высказанного предположения, необходимо исследовать непосредственно микроструктуру самого эмульсионного слоя и попытаться установить наличие или отсутствие связи между распределением эмульсионных кристаллов внутри слоя и его разрешающей способностью.

Среди всех синтезированных нами эмульсий наиболее подходящим объектом для этой цели оказались эмульсии, содержащие различные количества желатинны в начальный период синтеза. Для этих эмульсий были получены микрофотографии с непроявленных эмульсионных слоев нормальной толщины¹. На рис. 4 представлена микрофотография эмульсионного слоя, не содержащего желатинны в момент образования галогенного серебра. Здесь отчетливо видно большое количество слипшихся в комки эмульсионных кристаллов. Как мы уже отмечали, разрешающая способность такого слоя составляет около 46 линий на 1 мм.

На рис. 5 представлена микрофотография эмульсионного слоя, галогенное серебро которого осаждалось в 1%-ном растворе желатинны. Мы видим более или менее равномерное распределение эмульсионных кристаллов в слое. Соответственно, разрешающая способность такого слоя составляет 82 линии на 1 мм.

Таким образом высказанное нами ранее предположение о возможных причинах различия разрешающей способности эмульсионных слоев, содержащих приблизительно одинаковые по размерам эмульсионные

¹ При микрофотографировании применялся иммерсионный объектив 90× с апертурой 1,2 (масляная иммерсия), окуляр 25× и конденсор с апертурой 1,90. Источником света служила 12-вольтовая кинопроекторная лампа мощностью в 50 ватт.

кристаллы, качественно подтвердилось на представленных микрофотографиях.

6. На этой же серии эмульсий удалось установить зависимость разрешающей способности эмульсионных слоев от количества образующихся в результате слипания комков, состоящих из слипшихся кристаллов галондного серебра. Опыты показали, что в присутствии малых количеств желатины, слипшиеся кристаллы не удается разъединить даже при последующем большом разбавлении и сильном перемешивании эмульсии. Это обстоятельство было использовано для подсчета на однослойных препаратах, приготовленных из эмульсий, содержащих различные количества желатины в момент эмульсификации, числа комков, состоящих из слипшихся кристаллов галондного серебра, по отношению к числу единичных кристаллов.

В табл. 5 приведены полученные данные.

Таблица 5

Количество комков кристаллов и разрешающая способность

Отношение количества комков к количеству единичных кристаллов	Разрешающая способность $R_{\gamma_{\sim 0,5}}$ (мм^{-1})	Отношение количества комков к количеству единичных кристаллов	Разрешающая способность $R_{\gamma_{\sim 0,5}}$ (мм^{-1})
7,40	45	0,12	70
1,50	56	0,08	82
0,85	63	0,07	80
0,40	67	0,07	83
0,15	72	0,08	82

Рассмотрение табл. 5 показывает, что по мере уменьшения количества комков кристаллов в эмульсии разрешающая способность увеличивается и достигает некоторого оптимального постоянного значения, соответствующего минимальному слипанию эмульсионных кристаллов.

Таким образом экспериментально была подтверждена высказанная точка зрения о влиянии распределения эмульсионных кристаллов внутри слоя на разрешающую способность последнего.

ВЫВОДЫ

1. Исследование разрешающей способности эмульсионных слоев при различных условиях синтеза эмульсий показало, что, вопреки общепринятой точке зрения, в ряде случаев не наблюдается параллелизма между разрешающей способностью эмульсионных слоев и средним размером эмульсионных кристаллов, определяемым по площади их проекции.

2. Предположение о возможном влиянии на разрешающую способность слоя толщины и формы эмульсионных кристаллов, а также разнообразия их размеров, не подтвердилось экспериментально на ряде эмульсий аммиачного и безаммиачного типа.

3. Рассмотрен синтез эмульсий с точки зрения факторов, способствующих или препятствующих слипанию эмульсионных кристаллов друг с другом. Установлено, что все те факторы, которые предположи-

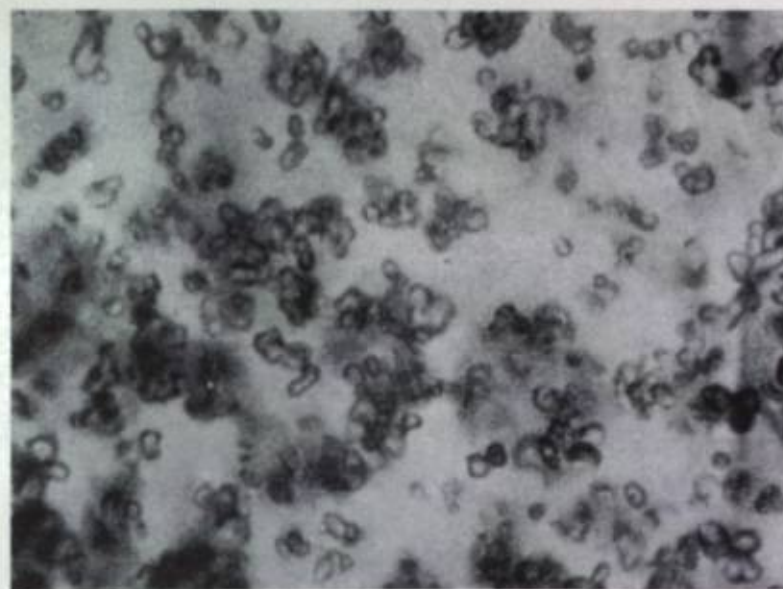


Рис. 4. Микрофотография неразбавленного эмульсионного слоя (галондное серебро осаждалось без желатины)

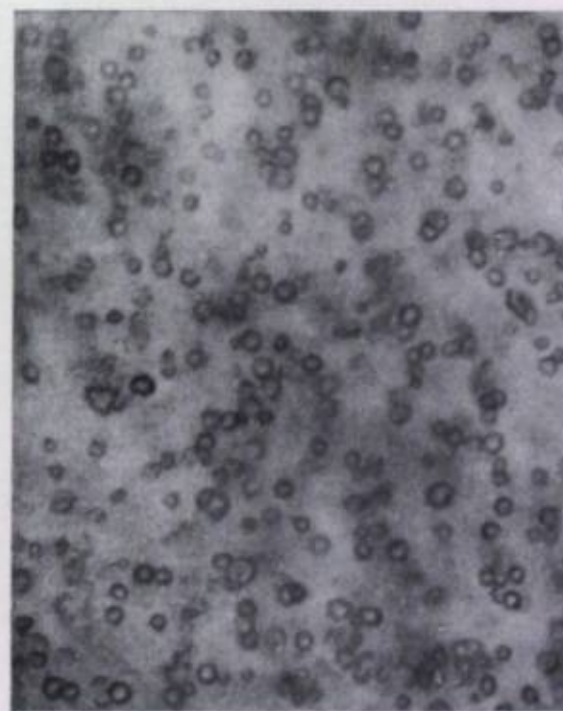


Рис. 5. Микрофотография неразбавленного эмульсионного слоя (галондное серебро осаждалось в 1%-ном растворе желатины)

тельно могут способствовать слипанию эмульсионных кристаллов, как, например, уменьшение объема дисперсионной среды и концентрации желатины в момент образования дисперсной фазы, а также доведение до минимума длительности первого созревания, приводят к понижению разрешающей способности слоя. При этом размеры эмульсионных кристаллов либо не изменяются, либо даже уменьшаются.

4. Зависимость разрешающей способности эмульсионных слоев от количества в них комков, состоящих из слипшихся эмульсионных кристаллов, подтверждена на серии эмульсий, содержащих различные количества желатины в начальный период их синтеза.

5. Проведенное исследование дает основание полагать, что неравномерность распределения эмульсионных кристаллов в слое оказывает столь же существенное влияние на разрешающую способность фотографических материалов, как и размеры эмульсионных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Миз. Теория фотографического процесса. Гостехиздат, 1949. — Т. Н. James, G. C. Higgins. Fundamentals of Phot. Theory. London, 1948.
2. К. В. Чибисов, Н. В. Макаров. Тр. НИКФИ, вып. 3, 30, 1935.
3. И. Р. Протас, П. М. Чулков. Журн. прикл. хим., 17, 635, 1944.
4. И. М. Килинский. Тр. НИКФИ, вып. 7, 69, 1944.
5. L. Falla. Sc. Ind. Phot. (2), 18, 294, 1947; Sc. Ind. Phot. (2), 19, 201, 1948.
6. A. P. H. Trivelli, W. F. Smith. Phot. Journ., 79, 630, 1939.
7. К. С. Ляликов, В. Н. Пискунова. Кинофотохим. пром., № 3, 24, 1934.
8. К. В. Чибисов, В. С. Чельнов, М. В. Крашенинникова. Тр. НИКФИ, 1, 70, 1932. — К. В. Чибисов, Н. В. Макаров. Тр. НИКФИ, 2, 70, 1934. — S. Sheppard, Lambert. Coll. symp. Monogr., 6, 265, 1928.
9. И. Р. Протас, Ю. А. Кракау, П. Х. Прусс. Журн. прикл. хим., 21, 824, 1948.
10. С. В. Чердынцев. Тр. ГОИ, 9, вып. 8, 3, 1933.
11. Ф. Л. Бурмистров. Журн. техн. физ., 6, 1731, 1936. — Ю. Н. Горюховский. Журн. техн. физ., 16, 55, 1946.
12. И. Р. Протас, П. Х. Прусс, Ю. А. Кракау. Журн. прикл. хим., 22, 823, 1949.
13. В. П. Линник. ДАН СССР, 1, 48, 1933.
14. П. В. Мейклар. Журн. эксп. теор. физ., 16, 928, 1946.
15. П. Х. Прусс, П. В. Мейклар. Журн. техн. физ., 19, 1041, 1948.
16. И. Р. Протас, П. Х. Прусс, Ю. А. Кракау. Журн. прикл. хим., 22, 978, 1949.
17. П. В. Козлов. Технология фотопленки, т. II. Изд. «Искусство», 1937.
18. К. С. Ляликов. Теория фотографических процессов, Госкиноиздат, 1948.
19. И. Р. Протас. Кинофотохим. пром., № 1, 38, 1940.
20. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова. Кинофотохим. пром., № 3, 24, 1937.
21. К. С. Амелина. Журн. физ. хим., 11, 100, 818, 1938.
22. A. P. H. Trivelli, S. E. Sheppard. The Silver Bromide Grain of Photogr. Emulsion., New York, 1921.

Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ и Т. М. ЛЕВЕНБЕРГ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОЯВЛЕННЫХ
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВI. ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЕКЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ
МАКРОЗЕРНИСТОСТИ ПОЧЕРНЕНИЙ

1. Состояние вопроса о методах измерения зернистости

Все фотографические материалы, будучи проявлены, в той или иной мере обладают зернистостью. Под последней понимают обнаруживаемую при увеличении неравномерность структуры почернения равномерно экспонированного фотографического слоя [1]. Для оценки этого вредного, отрицательно сказывающегося на качестве фотографического изображения свойства в разное время было предложено много различных методов. Все эти методы могут быть отнесены к следующим четырем группам:

- 1) визуальные проекционные методы,
- 2) фотографические проекционные методы,
- 3) микрофотометрические методы и
- 4) денситометрические методы.

Визуальные проекционные методы. К ним относятся три метода, в которых тем или иным образом осуществляется наблюдение за увеличенным изображением почернения, причем масштаб увеличения переменен. Старейшим из них является метод, предложенный Джонсом и Динем [2]. С помощью проекционного микроскопа получают на экране сильно увеличенное изображение исследуемого почернения. Специальное оптическое устройство экранирует половину поля зрения микроскопа и создает на экране границу, по одну сторону которой расположено изображение почернения, а по другую — равномерно освещенное поле сравнения; посредством серого клина яркость поля сравнения уравнивают с яркостью поля изображения. Плавно изменяя расстояние от экрана до наблюдателя, находят то минимальное расстояние L_x , с которого исчезает различие между обоими соприкасающимися полями. Это расстояние служит мерой зернистости: чем выше зернистость, тем оно больше. С целью устранения влияния различий в остроте зрения экспериментаторов это расстояние относят к аналогично определяемому расстоянию L_0 при наблюдении некоторого стандартизованного полутонового раstra. Таким образом зернистость равна $k \frac{L_x}{L_0}$.

Д. А. Сольский [3] в целях упрощения видоизменил этот метод, рассматривая не процированные на экран оптические изображения, а микрофотографическое изображение на бумаге исследуемого почернения

и, соответственно, служащую для сравнения сетку, начерченную на бумаге.

К описанному методу близок метод Лаури [4], свободный, однако, от принципиального недостатка первого метода, заключающегося в том, что чем выше плотность исследуемого почернения, тем ниже уровень яркости экрана, вследствие чего на результатах измерений сказывается влияние уровня яркости на остроту зрения наблюдателя. В приборе Лаури специальное внимание обращено на создание переменного освещения образца, а именно такого, чтобы яркость изображения почернения, вне зависимости от оптической плотности последнего, оставалась постоянной. Подвижная вдоль своей оси линза дает переменное по масштабу изображение почернения в плоскости постоянной диафрагмы, рассматриваемой через окуляр. Специальное устройство служит для создания границы в поле зрения прибора, по одну сторону которой расположено изображение почернения, а по другую — поле сравнения, равномерно освещенное и уравненное по яркости с помощью клина с первым полем. Плавно изменяя масштаб изображения, находят тот предельный масштаб, при котором исчезает различие между обоими соприкасающимися полями. Величина, обратная отношению масштабов для исследуемого почернения и для стандартизованного полутонового раstra, служит мерой зернистости. Ввиду возможности поддержания яркости поля зрения постоянной, отсутствия рассеивающего свет экрана (понижающего яркость изображения) и постоянства угловых размеров поля зрения, данный метод, в значительной мере свободный от влияния психофизиологических факторов на результаты оценки зернистости, дает иные, нежели первый метод, закономерности, более объективно характеризующие структуру фотографических почернений. Так, с ростом плотности почернения зернистость, определенная первым методом, проходит через максимум (при $D = 0,4-0,6$), а определенная вторым методом при достаточно больших яркостях систематически, почти линейно, возрастает. Хотя прямолинейность этой зависимости и трудно объяснить, однако сам монотонный характер изменения наблюдаемой таким образом зернистости представляется вполне отвечающим природе явления, так как чем больше плотность почернения, тем большее число зерен серебра ее образует и тем больше вероятность их скопления.

Третий визуальный проекционный метод, предложенный в одном варианте Ф. Л. Бурмистровым [5] и в другом Конклином [6], основан на использовании микроскопа сравнения. Ф. Л. Бурмистров предлагал сравнивать увеличенные изображения исследуемого почернения и участка дифференциального раstra сравнения с переменными в разных его частях размерами элементов, передвигаемого в поле зрения. Для сравнения служит специально сконструированный микроскоп сравнения, названный автором гранулиметром. Зернистость обратно пропорциональна частоте участка раstra и масштабу увеличения, применяемого при рассмотрении. Конклин применял для сравнения стандартное почернение и пользовался для наблюдения панкратической системой, оценивая зернистость по отношению масштабов увеличения, при которых сравниваемые поля воспринимаются, как имеющие одинаковую структуру.

Фотографические проекционные методы. К ним относится метод, предложенный Рейндерсом и Бейкерсом [7]. При испытании по этому методу на одном и том же материале с помощью обычной камеры фотографируют несколько раз равномерно освещенный серый ступенчатый клин. При этом получают последовательно ряд в различной мере уменьшенных изображений клина. Затем все негативы

печатают проекционным способом на одной и той же бумаге, меняя масштаб увеличения так, чтобы все результирующие отпечатки имели одинаковые размеры. Разные отпечатки в таком наборе обладают различной зернистой структурой — тем большей, чем больше масштаб увеличения при печати. Далее аналогичным образом получают отпечаток для исследуемого фотографического материала; в этом случае масштаб увеличения выбирается более или менее произвольно. Этот отпечаток сравнивают с отпечатками вышеописанного набора, являющегося стандартным. Отношение масштабов увеличения двух одинаковых по зернистости отпечатков служит мерой зернистости. Особенностью этого метода (равно как и последнего из описанных визуальных проекционных методов) является то, что здесь критерием при измерении зернистости служит не исчезновение картины последней, как то имеет место в двух первых описанных выше методах, а некоторая определенная, отчетливо видимая картина зернистости. Однако неясно, будут ли оба критерия давать одинаковые результаты.

Другим методом данной группы является метод, впервые предложенный и реализованный в 1940 г. одним из авторов настоящей статьи [8]. Этот метод, имеющий с точки зрения фотографической практики, по нашему мнению, особые преимущества перед остальными описываемыми здесь методами, будет специально изложен в настоящей статье, в основном этому методу и посвященной.

Микрофотометрические методы. К этой группе относится, во-первых, фотоэлектрический метод, предложенный Ван-Крефельдом [9]. На испытуемом почернении получают с помощью микроскопического объектива уменьшенное изображение светящегося тела ленточной лампы накаливания. Второй такой же объектив образует сильно увеличенное изображение малого освещенного участка почернения на двойной щели, позади которой расположены два фотоэлемента, включенные друг другу навстречу. При вращении почернения в своей плоскости освещенности на обеих щелях вследствие зернистости оказываются переменными во времени. Чем больше зернистость, тем больше разница в мгновенных значениях освещенности на обеих щелях и тем больше дифференциальный фототок, измеряемый после выпрямления баллистическим гальванометром. Мерой зернистости является вычисляемая из показаний гальванометра средняя флуктуация оптической плотности данного почернения.

К этой же группе принадлежит несколько предложенных в разное время методов оценки зернистости по результатам обработки микроденситометрических записей флуктуаций плотности исследуемого почернения. Во всех этих методах принципиально безразлично, как измеряются плотности; обычно пользуются регистрирующими фотоэлектрическими микрофотометрами, измеряющими очень малые участки почернения. Средняя флуктуация плотности тем больше, чем меньше площадь этого участка. Теоретически различия в результатах измерений на разных приборах могут быть устранены тем, что значения флуктуации плотности умножают на корень квадратный из площади измеряемого участка [10]; однако практически оказывается, что такой прием недостаточен для полного устранения различия в измерениях. Сущность обработки заключается в нахождении численных значений постоянной, входящей в уравнение, описывающее распределение вероятности отклонений коэффициента пропускания (или оптической плотности) от среднего значения; эта постоянная характеризует зернистость. Для ускорения этой трудоемкой работы были разработаны специальные интеграторы — приборы для обработки микроденситометрических записей.

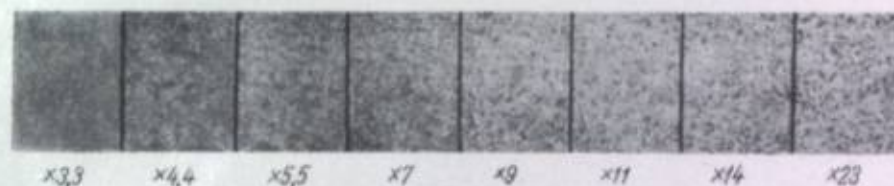


Рис. 1. Образец гранулограммы (натур. вел.)

Денситометрические методы. К этой группе принадлежит, собственно, один метод [11]. В основе метода лежит тот факт, что чем выше неоднородность почернения, тем больше рассеяние света последним. Мерой светорассеяния может служить известный коэффициент Калье — отношение регулярной плотности почернения к его диффузной плотности [1]. Было экспериментально показано, что существует линейная зависимость между логарифмом коэффициента Калье и средним диаметром серебряных зерен почернения, становящихся видимыми лишь при очень значительных увеличениях. Разработанные для этих измерений приборы сделали метод весьма быстрым и удобным. Однако невозможность теоретически интерпретировать указанную зависимость и то, что средний диаметр серебряных зерен почернения (его микрозернистость) не стоит в прямой связи с наблюдаемой в фотографической практике сравнительно грубой зернистой структурой почернения (его макрозернистостью) [12], в значительной мере обесценивает этот косвенный метод.

Все описанные выше методы настолько различны в самой своей сущности, что возникает сомнение в возможности сопоставления получаемых результатов. Соответствующая работа была проведена Джонсом и Хиггинсом [10]. Восемью методами была исследована для девяти весьма различающихся между собой фотографических материалов зависимость зернистости от плотности почернения. Полученные кривые имели столь различную форму, что авторы пришли к заключению о невозможности по результатам измерений каким-либо одним методом установить, какие результаты дали бы другие методы.

Действительно, различие масштабов увеличений, разнообразие способов оценки самой неравномерности почернения и различие условий наблюдения зернистости столь велики, что по существу разные методы характеризуют разные стороны сложного явления зернистости почернения, рассматривавшегося выше в статье Ю. Н. Гороховского [12]. Одни методы, применяющие высокие масштабы увеличения и микроденситометрические приемы определения неоднородности почернений, оценивают преимущественно низшую структуру — микрозернистость. Другие методы, применяющие небольшие масштабы увеличения и визуальные приемы оценки неоднородности почернений, измеряют преимущественно высшую структуру — макрозернистость. Однако ни один из этих методов не измеряет в чистом виде какую-либо одну из этих структур. Результатом является несопоставимость измерений зернистости почернений, производимых разными методами.

Естественным и единственным выходом из такого положения является использование в разных областях применения фотографии разных методов оценки зернистости. В каждом случае должен быть выбран метод, наиболее близкий к условиям практики.

Для большинства массовых применений фотографии — художественной, технической, репродукционной, для кинематографии и т. д., имеющих по преимуществу дело с макрозернистостью, все вышеназванные методы с только что сформулированной точки зрения мало удовлетворительны, хотя бы простота некоторых из них и представлялась заманчивой.

Сказанное побудило нас разработать описываемый ниже специальный метод, несколько более трудоемкий, чем некоторые иные, но зато более или менее строго воспроизводящий условия, в которых зернистость почернений наблюдается в практике упомянутых основных применений фотографии.

2. Новый метод измерения макрозернистости почернений

Многосторонность понятия зернистости фотографического почернения требует, как было показано выше, применения в различных случаях фотографической практики разных способов ее оценки и измерения. Мы поставили своей задачей рассмотреть проблему зернистости для случая негативно-позитивного процесса, при котором позитивное изображение печатается или рассматривается в увеличенном, по сравнению с негативом, виде. Этот случай отвечает наиболее распространенным областям фотографической практики: обычной статической фотографии изображений, когда получают увеличенные отпечатки на бумаге, и кинематографии, при которой малоформатное изображение подвергается большому увеличению путем оптической проекции. В обоих случаях мы имеем дело в более или менее чистом виде с явлением макрозернистости.

Для определения макрозернистости нами был применен описываемый ниже фотографический проекционный метод, впервые осуществленный одним из нас еще в 1940 г. [8]. Существенным в нашем методе является прежде всего то, что зернистая структура оценивается не в самом почернении, а в его увеличенном фотографическом изображении на бумаге, как раз и отвечает фотографической практике. Критерием зернистости является предельный допустимый масштаб увеличения, что отличает наш метод от описанного выше фотографического проекционного метода и также приближает его к требованиям практической фотографии, где зернистость определяет допустимые границы увеличения¹.

На исследуемом фотографическом материале, негативном или позитивном, применяя специальные предосторожности, имеющие целью устранение возможных механических повреждений пленки, получают в сенситометре ГОИ [13], а при желании в любом другом сенситометре, обычную сенситограмму. Эту сенситограмму подвергают далее сенситометрическому проявлению до достижения желаемого значения коэффициента контрастности, причем соблюдают аналогичные предосторожности в смысле механических повреждений. На сенситограмме выбирают поле с желаемой оптической плотностью. Затем сенситограмму помещают в описываемый ниже специальный фотографический увеличитель, с помощью которого выбранное поле сенситограммы печатают на соседних участках одного и того же места фотографической бумаги при различных масштабах увеличения, изменяющихся в широких пределах по закону геометрической прогрессии.

Увеличителем служит специально собранный прибор, состоящий из следующих частей, смонтированных на держателе, передвигающемся по вертикальной штанге:

- 1) низковольтной лампы котельного типа, питаемой стабилизированным током;
- 2) простой линзы с оптической силой +24 диоптрии, служащей конденсором, образующим изображение нити лампы в зрачке объектива;
- 3) препаратодержателя для сенситограммы, надежно и воспроизводимо фиксирующего положение пленки в приборе;

¹ В нашем методе мы отвлеклись от одной специфической особенности кинематографического процесса, заключающейся в том, что вследствие быстрой смены кинокадров при проекции картина зернистости находится в непрерывном движении. Этот вопрос требует, конечно, специального выяснения.

4) микроскопического объектива «Микротар», $f = 30$ мм, $1 : 4,5$, в винтовой оправе с лимбом, позволяющим устанавливать положение объектива вдоль оптической оси с точностью 0,025 мм.

У основания штанги в специальной горизонтальной плоской коробке с небольшим прямоугольным окном, симметричным оси прибора, помещается подвижная кассета для бумаги, в плоскости которой объектив образует резкое изображение исследуемого почернения.

На штанге нанесены деления соответственно выбранному ряду масштабов увеличения. Передвигая держатель по штанге снизу вверх от одного деления к другому и соответственно устанавливая по лимбу положение объектива, получают на полоске бумаги формата 3×13 см, в свою очередь передвигаемой в подвижной кассете относительно экспозиционного окна коробки, ряд изображений одного и того же поля сенситограммы. Такой набор примыкающих друг к другу изображений одного и того же почернения при различных масштабах увеличения мы назвали г р а н у л о г р а м м о й. На рис. 1 представлен в натуральную величину образец такой гранулограммы. При получении гранулограммы в качестве модуля геометрической прогрессии ряда масштабов увеличений было выбрано значение 1,3; опыт показал, что меньшие значения модуля, увеличивая объем работы, не повышают точности определения, увеличение же модуля понижает эту точность. Минимальный применявшийся нами масштаб увеличения составлял 2,2, а наибольший — 28.

Весьма существенно, чтобы все поля гранулограммы имели возможно более постоянную оптическую плотность. Это постоянство достигается, с одной стороны, изменением выдержек при печати, а с другой стороны, изменением напряжения, подаваемого на лампу¹. Непостоянство оптической плотности на отдельных полях гранулограммы является важным источником ошибок, так как при описываемой ниже визуальной оценке зернистости оно создает у экспериментатора неуверенность при сопоставлении структуры отдельных полей гранулограммы. Абсолютная величина плотности отпечатка выбиралась равной 0,4—0,5 по двум причинам: во-первых, эти плотности отвечают всегда средней, т. е. наиболее используемой части характеристической кривой бумаги, а во-вторых, в этом интервале плотностей отпечатка, как видно из приводимого ниже рис. 5, зернистость максимальна и в наименьшей степени меняется с плотностью. В этих пределах различие плотностей на р а з н ы х гранулограммах не отражается заметным образом на результатах измерений. В пределах же одной гранулограммы плотность должна поддерживаться, как уже указывалось выше, гораздо более постоянной.

Проявление гранулограмм следует, как показывает опыт, производить с тщательностью, соответствующей сенситометрическим требованиям.

Готовые гранулограммы оцениваются при определенных условиях освещения и рассматривания несколькими наблюдателями; каждый наблюдатель производит повторные оценки в разное время и из всех оценок находит среднюю. В наших опытах освещенность на гранулограмме была 450 люксов, а расстояние от глаза наблюдателя до гранулограммы 25 см. При оценке гранулограммы находят первое в порядке возрастания масштабов увеличения поле гранулограммы, на котором зернистость становится уже отчетливо заметной (мешающей). По среднему из всех оценок численному значению предельного масштаба увеличения $m_{пр}$

¹ Поскольку фотографические бумаги обычно не сенситизированы и, следовательно, при освещении лампой накаливания образуют изображение за счет довольно узкой коротковолновой зоны спектра, изменение режима питания лампы увеличителем не отражается на получаемой картине зернистости.

определяют фактор зернистости $G = \frac{100}{m_{np}}$, принятый нами за меру макрозернистости. Точность измерений составляет в среднем 14% (т. е. лежит в пределах \pm половины модуля гранулограммы).

Естественно ожидать, что свойства фотографической бумаги, применяемой в качестве своеобразного «детектора» макрозернистости, будут влиять на результаты измерений: чем более контрастна бумага, тем при меньших масштабах увеличения (на более близких к началу гранулограммы полях) будет обнаруживаться заметная на-глаз неоднородность фотографического почернения. Поэтому при определении фактора зернистости необходимо пользоваться фотографической бумагой с заранее выбранной степенью контрастности, характеризуемой, например, средним градиентом бумаги \bar{g} [8]. О точности, с которой нужно придерживаться этого заранее выбранного значения, будет сказано ниже.

В известном смысле наш фотографический метод сходен с визуальным методом Лаури [4]. Подобно тому, как в этом последнем стабилизирован уровень яркости рассматриваемого оптического изображения исследуемого почернения, в нашем методе стабилизирована плотность полей гранулограммы. Таким образом, в обоих методах устранено влияние психофизиологических факторов на оценку физически объективной структуры различных по плотности почернений.

Мы полагаем, однако, что наш метод имеет значительные преимущества перед вышеупомянутым методом Лаури. Эти преимущества заключаются в большем приближении метода оценки к условиям фотографической практики (при сохранении достаточной объективности оценки) и в документальности метода.

3. Результаты исследования некоторых фотографических материалов

Описанным выше методом была исследована макрозернистость ряда фотографических материалов, в основном негативных. Это исследование проводилось в нескольких направлениях. С одной стороны, исследовалось, как меняется фактор зернистости с плотностью почернения при постоянной степени проявленности фотографического материала (т. е. от одного поля сенситограммы к другому), а также как он меняется при данной плотности почернения в зависимости от степени проявленности (т. е. на разных сенситограммах с различным коэффициентом контрастности γ). С другой стороны, изучалось влияние фотографических свойств применяемой в качестве детектора бумаги на получающиеся значения фактора зернистости исследуемого материала. Наконец, с целью сопоставления макрозернистости ряда фотографических материалов, были определены факторы зернистости 17 разнородных по характеру применения фотографических материалов при определенных, допускающих сравнение условиях.

А. Зависимость фактора зернистости от плотности почернения и от степени проявленности фотографического материала

Объектами исследования являлись 4 киноплёночных материала: кинонегатив тип «А» и соответствующий ему кинопозитив 2, кинонегатив Суперпан и соответствующая ему плёнка Позитив нитро. Сенситограммы экспонировались на сенситометре ГОИ. Кинонегатив тип «А» проявлялся в проявителе D-76, кинопозитив 2 в проявителе D-16, Суперпан в проявителе А-12, Позитив нитро — в позитивном проявителе НИКФИ-1.

Сенситограммы проявлялись до разных значений коэффициента контрастности γ с тем, чтобы среднее из них примерно соответствовало

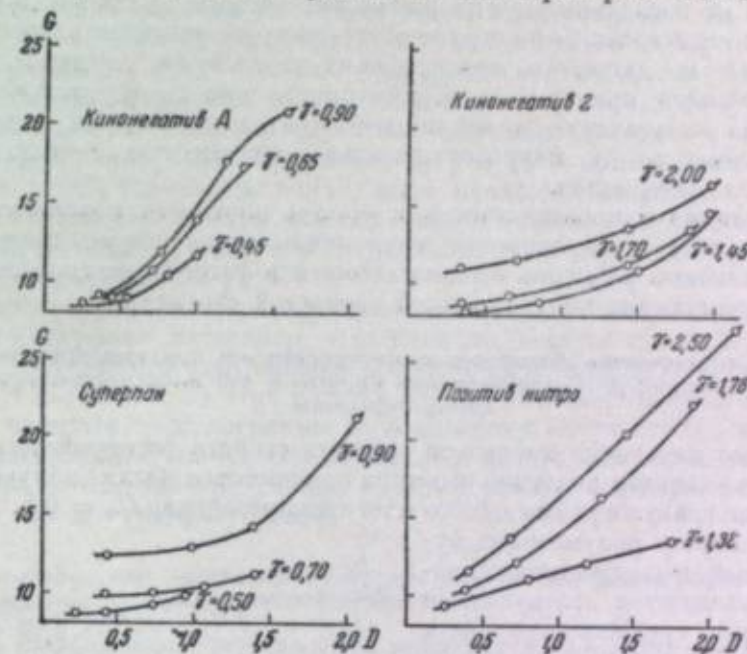


Рис. 2. Зависимость фактора зернистости G от оптической плотности D при различных значениях коэффициента контрастности γ .

применяемому на практике и рекомендуемому ГОСТ 2817-45. Последовательно определялась зернистость ряда полей. Гранулограммы печатались на одной и той же нормальной полуматовой бумаге со средним градиентом $\bar{g} = 1,2$.

Результаты измерений представлены на рис. 2 в виде кривых зависимости фактора зернистости от оптической плотности при различных значениях γ и на рис. 3 в виде кривых зависимости фактора зернистости от коэффициента контрастности при постоянном значении диффузной плотности почернения $D_+ = 0,5^1$. Из этих данных видно, что макрозернистость непрерывно растет с ростом плотности почернения, причем обычно крутизна кривой увеличивается по мере роста плотности. Такая закономерность в корне расходится с визуальными наблюдениями Харди и Джонса [14], согласно опытам

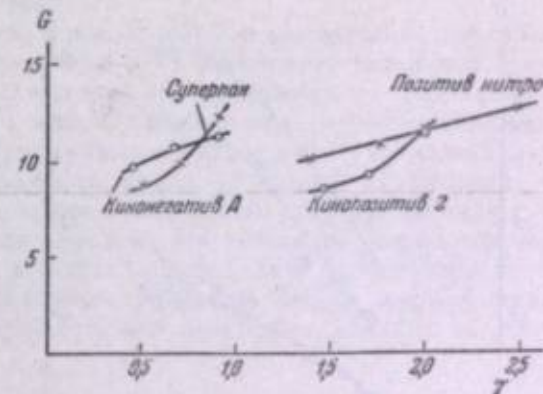


Рис. 3. Зависимость фактора зернистости G от коэффициента контрастности γ при постоянной диффузной плотности почернения $D_+ = 0,5$.

¹ Выбор плотности $D_+ = 0,5$ в нашем исследовании не имеет принципиального значения; была выбрана точка, обычно расположенная в начале прямолинейного участка характеристической кривой.

которых зернистость проходит через максимум при $D = 0,4-0,6$. В то же время она близка к результатам опытов Лаури хотя и отличается несколько от последних, где по причинам, которые остаются для нас совершенно неясными, были получены строго прямолинейные зависимости.

Оказывается далее, что при условиях проявления, соответствующих фотографической практике (т. е. при проявлении до рекомендованных ГОСТ 2817-45 значений коэффициента контрастности), нет существенной разницы между макрозернистостью современных негативных и позитивных материалов.

Возрастание макрозернистости с ростом плотности почернения и с ростом степени проявленности слоя объясняется двумя причинами: ростом линейных размеров неоднородностей в фотографическом почернении и возрастанием контраста всей зернистой структуры.

Б. Зависимость фактора зернистости от контрастности применяемой фотографической бумаги и от плотности полей гранулограммы

С целью выяснения характера влияния свойств фотографической бумаги на численные значения фактора зернистости были получены на ряде бумаг гранулограммы одного и того же почернения $D_+ = 0,5$. Применялось 5 сортов полуматовых бумаг различной контрастности, характеризовавшихся следующими значениями среднего градиента \bar{g} : 0,9, 1,1, 1,3, 1,6 и 1,9. Такие опыты были проделаны для кинонегативной пленки Суперпан при различных значениях коэффициента контрастности. Результаты

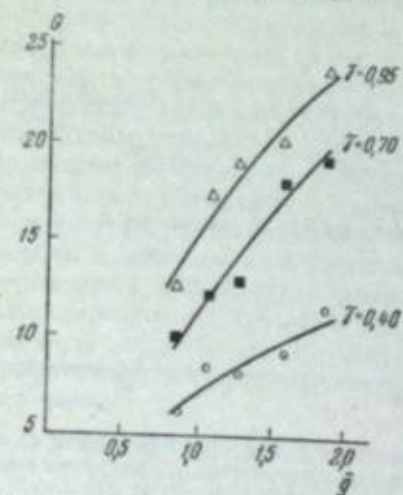


Рис. 4. Зависимость фактора зернистости G негативной пленки от среднего значения градиента бумаги \bar{g} при различных значениях коэффициента контрастности γ .

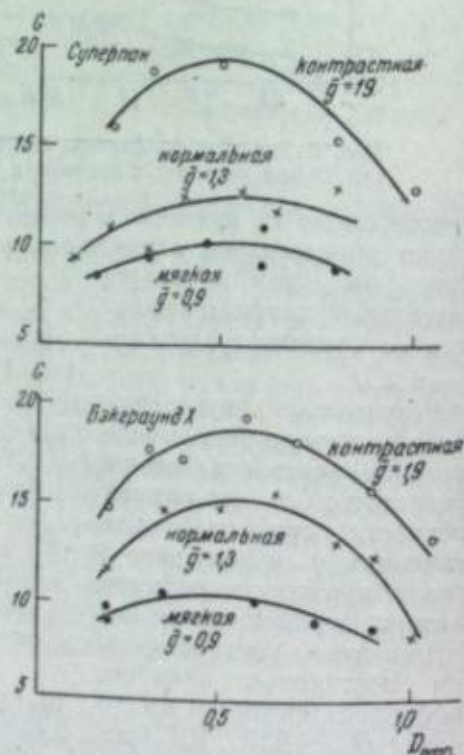


Рис. 5. Зависимость фактора зернистости G негативных кинопленок от плотности полей гранулограммы $D_{отп}$ при различных значениях градиента бумаги \bar{g} .

приведены на рис. 4. Из этих кривых видно, что фактор зернистости изменяется почти линейно с изменением среднего градиента бумаги.

Позднее те же опыты были проделаны с другими негативными материалами; результаты получились такие же [15].

Исследование влияния плотности полей гранулограммы на значение фактора зернистости заключалось в том, что с одного и того же поля сенситограммы на трех бумагах различной контрастности печатались гранулограммы, плотность полей которых менялась от 0,1 до 1,0. Сенситограммы были изготовлены на том же материале Суперпан и на пленке Бэкраунд-Х: они были проявлены до $\gamma = 0,8$ и на них были выбраны поля с $D_+ = 0,5$. Результаты этих опытов представлены на рис. 5. Оказалось, что макрозернистость наиболее сильно проявляется тогда, когда отпечаток обладает плотностью около 0,5. Чем контрастнее бумага, тем этот максимум выражен резче.

Все эти результаты характеризуют, очевидно, не самую макрозернистость исследуемого материала, а то влияние, которое оказывают на численные значения фактора зернистости условия печати на детектирующей бумаге. В частности, из этих данных следует, что методически наиболее выгодно печатать гранулограммы до достижения плотности 0,5 и что чем контрастнее бумага, на которой проводится печать, тем менее допустимы колебания плотностей для разных гранулограмм и особенно в пределах одной и той же гранулограммы.

В. Сопоставление макрозернистости различных фотографических материалов

Было произведено сопоставление разнородных по областям применения, фотографическим свойствам и месту изготовления в основном негативных материалов. Для этого были получены на сенситометре ГОИ сенситограммы, проявленные затем согласно ГОСТ 2817-45 до достижения рекомендуемого значения коэффициента контрастности. Для поля с $D_+ = 0,5$ печатались гранулограммы на трех бумагах различной контрастности. Результаты сведены в табл. 1.

Из этих данных мы видим, что в исследованном чрезвычайно широком диапазоне фотографических материалов — от высокочувствительных грубозернистых до низкочувствительных высокоразрешающих — фактор зернистости меняется в 5 раз, от 25 до 5, в то время как другой важнейший параметр, характеризующий структурные свойства фотографических материалов, — разрешающая способность меняется только в три раза — от 50 до 140 мм^{-1} . При этом между обеими величинами не наблюдается почти никакого соответствия. Равным образом нет никакого параллелизма между макрозернистостью и светочувствительностью фотографического слоя, например, нет систематического различия между зернистостью негативных и позитивных материалов, что видно как из табл. 1, так и из рис. 2 и 3¹.

ВЫВОДЫ

Рассмотрение основных описанных в литературе методов измерения зернистости почернений приводит к заключению, что ни один из этих методов не является достаточно удовлетворительным с точки зрения практической фотографии. Для последней предложен, разработан и исследован новый фотографический проекционный метод измерения макрозерни-

¹ Авторы выражают свою признательность Н. Н. Жижинной и М. М. Мадженич, принимавшим, в качестве студентов-дипломантов Ленинградского института киноинженеров, участие в данной работе.

Таблица 1

Макрозернистость различных фотографических материалов

№ п/п	Материал	γ	Фактор зернистости при среднем градиенте бумаги:			Разрешающая способность (мм ⁻¹)
			$\bar{g} = 0,9$	$\bar{g} = 1,4$	$\bar{g} = 2,3$	
Кинонегативные пленки:						
1	А	0,65	7	12	75	
2	Б	0,65	7	10	75	
3	В	0,65		9		
4	Г	0,70	10	13	70	
5	Д	0,80	10	15	65	
6	Е	0,65	10	13	65	
7	Ж	0,65	7	11	55	
8	Кинопозитивная пленка . . .	1,8		10	11	
9	Пленка для поперечной звукозаписи	2,0		9	12	
Фотографические панхроматические пленки:						
10	А	1,8	10	13	100	
11	Б	1,8	12	18	24	
12	В	1,7	8	13	60	
13	Г	1,7	10	13	55	
14	Д	1,7	20	25	48	
15	Малоформатная негативная фотографическая пленка . . .	0,70	9	13		
Пластинки фототехнические						
16	А	1,8		5	6	
17	Б	2,0		13	18	

стости почернений, использующий фотографическую бумагу в качестве детектора зернистости. С помощью этого метода была изучена для четырех фотографических слоев зависимость фактора зернистости от плотности почернения и степени проявленности слоя и исследована зависимость фактора зернистости от контрастности бумаги и плотности полей граулограммы. Измерены факторы зернистости 17 разнообразных фотографических слоев и установлено, что между фактором зернистости, с одной стороны, и разрешающей способностью и светочувствительностью, с другой стороны, нет отчетливой связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 2653-44. «Основные понятия и величины фотографической сенситометрии».
2. L. Jones, N. Deisch, J. Frankl. Inst., 190, 657—683, 1920.
3. Д. А. Сольский, В. И. Шеберстов. Практическая сенситометрия, стр. 245—252. Изд. «Искусство», 1937.
4. E. Lowry. J. Opt. Soc. Am., 26, 65—72, 1936.
5. Ф. Л. Бурмистров. Точная фотография, стр. 306—307. Оборонгиз, 1939.
6. O. Concllin. J. Soc. Mot. Pict. Eng., 16, 159—167, 1931.
7. W. Reinders, M. C. F. Beukers. Phot. Journ., 78, 192—196, 1938.

8. Ю. Н. Гороховский. Методы фотографической сенситометрии, стр. 80, 88. Госкиноиздат, 1948.
9. A. van Kreveld. C. R. IX Congr. int. fotogr., 263—268. Paris, 1935.
10. L. A. Jones, G. C. Higgins. J. Opt. Soc. Am., 35, 435—457, 1945.
11. J. Eggert, A. Küster. Wiss. Veröff. Agfa, 4, 49—57, 1935.
12. Ю. Н. Гороховский. Настоящий сборник, стр. 23.
13. М. В. Савостьянова, И. Н. Черный. Кинофотохим. пром, 6, вып. 3, 26—31, 1940.
14. A. C. Hardy, L. A. Jones. Trans. Soc. Mot. Pict. Eng., № 14, 107—119, 1922.
15. Ю. Н. Гороховский, Т. М. Левенберг. Настоящий сборник, стр. 98.

ОПЕЧАТКИ

На стр. 96 в табл. 1 в гр. 4-й столбик цифр: 10, 12, 8, 10, 20 и в гр. 7-й — 100, 65, 60, 55, 48 сдвинуты на 1 строку вниз.

Успехи научной фотографии, т. I

Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ и Т. М. ЛЕВЕНБЕРГ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОЯВЛЕННЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

II. ЗЕРНИСТОСТЬ ПОЗИТИВНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

1. Общие соображения о зернистости позитивных фотографических изображений

Как известно, фотографический процесс является процессом двухступенным (негатив — позитив). Поэтому знание зернистости, равно как и других структурных свойств, негативного и позитивного материалов в отдельности не позволяет составить однозначного суждения об этих свойствах в результирующем изображении.

Для получения хорошего, с точки зрения воспроизведения тонов, фотографического изображения необходимо, чтобы контрастности применяемых негативного и позитивного материалов находились в определенном соотношении, а именно, удовлетворялось бы известное правило Гольдберга [1]. Согласно последнему, при фотографическом процессе, использующем лишь прямолинейные участки характеристических кривых (например, в кинематографии), выбор негативного и позитивного материалов и условий их проявления должен быть таким, чтобы произведение коэффициентов контрастности обоих материалов было равным некоторой постоянной, заранее заданной величине:

$$\gamma_{\text{neg}} \cdot \gamma_{\text{poz}} = \text{const.}$$

В случае же фотографического процесса, использующего и криволинейные участки характеристических кривых материалов (например, в статической фотографии изображений, пслучаемых на бумаге), должно соблюдаться аналогичное соотношение для градиентов этих кривых в точках, отвечающих плотностям сопряженных почернений негатива и позитива:

$$g_{\text{neg}} \cdot g_{\text{poz}} = \text{const.}$$

Чем больше γ_{poz} (или, соответственно, g_{poz}) отличается от единицы (и чем, соответственно, больше отличается значение γ_{neg} или g_{neg} от значения постоянной), тем больше будет отличаться контраст позитивного изображения от контраста негативного изображения.

С ростом выбранного значения постоянной в вышеприведенных уравнениях пропорционально возрастает контраст результирующего позитивного изображения.

Можно думать, что повышающее или понижающее контраст влияние позитивного процесса будет проявляться не только в отношении самого основного фотографического изображения, но и в отношении зернистой

структуры почернения. Если это действительно так, то будут возможны следующие случаи:

1. Если макрозернистость [2] *позитивного материала* мала по сравнению с макрозернистостью негативного материала (независимо от причин — собственных свойств применяемых материалов или выбора соответствующих условий их проявления), то макрозернистость *позитивного изображения* будет определяться только зернистостью негативного материала и контрастностью позитивного материала. Так будет, в частности, при получении отпечатков на бумаге. По мнению Фризера и Горнунга [3] визуально определяемый фактор зернистости позитивного изображения на бумаге $G_{\text{отп}}$ линейно связан с фактором зернистости негативного материала G_{neg} и со средним градиентом фотографической бумаги \bar{g} ¹:

$$G_{\text{отп}} = k \bar{g} G_{\text{neg}}.$$

2. Если макрозернистость *позитивного материала* соизмерима с макрозернистостью негативного материала, то зернистость *позитивного изображения* будет определяться не только вышеупомянутыми двумя величинами, но и фактором зернистости позитивного материала. Так будет, в частности, при печати киноизображений.

3. Особое место занимает случай проекционной печати на пленку со сколько-нибудь значительным увеличением; в этом случае и с к у с т в е н н о г о изменения зернистости негативного материала по сравнению с зернистостью позитивного материала этой последней можно пренебречь, так же как и в первом рассматривавшемся нами случае.

Вопрос о роли сенситометрических факторов в образовании зернистости позитивного изображения хотя и был предметом некоторых исследований, но продолжает оставаться далеко не ясным, на что со справедливостью указывает при рассмотрении этой проблемы Миз [4]. Между тем эта проблема имеет немалое практическое значение. В особенности это относится к области кинотехники, где, в значительной мере на основании результатов работы Крэдтри и Швингела [5] о зернистости киноизображений, повсеместно установилась практика проявления основного и дубли-негативов до низкого значения коэффициента контрастности ($\gamma \cong 0,65$) и, соответственно, проявления кинопозитивов до высокого значения коэффициента контрастности ($\gamma = 1,60-1,80$).

Настоящее исследование было предпринято с целью дальнейшего выяснения той роли, которую играют сенситометрические факторы, характеризующие качество воспроизведения тонов в результирующем позитивном фотографическом изображении, при образовании зернистой структуры этого изображения. Исследование было произведено в единых условиях для обоих упомянутых выше принципиально различных случаев получения позитивного изображения.

В качестве метода исследования применялся разработанный нами фотографический проекционный метод [2].

2. Исследование зернистости позитивных фотографических изображений на бумаге

Эта часть исследования относится к первому рассматривавшемуся нами случаю: макрозернистость позитивного материала мала по сравнению с макрозернистостью негативного материала.

Работа заключалась в том, что определялись значения фактора зернистости позитивных изображений на бумаге (отпечатков) при различных

¹ Мы применяем здесь терминологию, принятую в [2].

соотношениях контрастности негативного материала и бумаги, но при сохранении неизменным значения постоянной в уравнении Гольдберга. Изменение контраста негативного материала достигалось варьированием продолжительности проявления, а различный контраст бумаги получали тем, что применяли различные по контрасту типы ее, при одинаковом характере подложки и поверхности. В этом случае фотографическая бумага несла двойную функцию; она была одновременно и одним из компонентов изучаемого фотографического процесса и детектором зернистости, так как по отпечатку (гранулограмме), полученному с негатива, непосредственно, определялся фактор зернистости.

Объектами исследования являлись:

- три негативных материала: кионегативная пленка Суперпан, кионегативная пленка Бэкграунд-Х и авиопленка Аэропанфильм;
- пять полуматовых бумаг, характеризовавшихся определенными значениями среднего градиента \bar{g} . При исследовании Аэропанфильма применялись бумаги с градиентами 0,9; 1,1; 1,6; 1,9 и 2,4. При исследовании остальных материалов применялись бумаги с градиентами 0,9; 1,1; 1,3; 1,6 и 1,9.

На сенситометре ГОИ экспонировались сенситограммы всех указанных негативных материалов, которые подвергались проявлению до достижения разных значений $\gamma_{\text{нег}}$: Суперпан и Бэкграунд-Х проявлялись в проявителе А-12 до достижения γ , равной 0,40; 0,70 и 0,95 и соответственно, 0,50; 0,80 и 1,10; Аэропанфильм проявлялся в проявителе Чибисова до γ , равной 0,35; 0,70; 1,00; 1,20 и 1,40.

На всех сенситограммах выбирались поля с плотностью около $D_{\text{ф}}=0,5$ и с каждого из них на всех бумагах описанным ранее образом [2] печатались гранулограммы. Результаты оценок этих гранулограмм в виде значений фактора зернистости G позволили построить три семейства кривых $G_{\text{отп}} = f(\gamma)$ при разных \bar{g} и три семейства кривых $G_{\text{отп}} = f(\bar{g})$ при разных γ .

Из этих семейств первые три приведены на рис. 1. Интерполяцией находили по кривым значения фактора зернистости, отвечающие определенному значению постоянной Гольдберга C при разных соотношениях $\gamma_{\text{нег}}$ и \bar{g} . Значения постоянной выбирались разными в широком интервале — от 0,7 до 2,0. Результаты, полученные таким образом, приведены на рис. 2 в координатах G, \bar{g} для разных значений C и на рис. 3 в виде кривых $G_{\text{отп}} = f(C)$. Из рис. 2 мы видим, что для значений фактора зернистости, соответствующих одному и тому же значению C при разных соотношениях сомножителей $\gamma_{\text{нег}}$ и \bar{g} , характерен настолько большой разброс, что нельзя говорить о какой-либо закономерной зависимости G от \bar{g} . Можно лишь сказать, в каких границах лежит фактор зернистости при данном C ; максимальные отклонения в различных случаях составляли от 5 до 27%.

В то же время из рис. 3 мы видим, что зависимость фактора зернистости от самой постоянной C , несмотря на большой разброс точек, выступает достаточно отчетливо: для всех негативных материалов фактор зернистости возрастает почти линейно с ростом C . Этот результат вполне согласуется с упомянутым общим положением, что контраст результирующего позитивного изображения пропорционален постоянной уравнения Гольдберга.

Тот факт, что зависимость $G = f(\gamma)$ при заданном значении C не носит отчетливо выраженного характера, не дает еще основания утверждать, что правило Гольдберга плохо соблюдается для зернистой картины почернения. Этот факт может объясниться тем, что в построении позитивного

изображения зернистой структуры негатива, обладающей лишь небольшим контрастом, участвует не вся характеристическая кривая бумаги, а только некоторый ее участок вблизи той плотности, которую имеют поля гранулограммы. Если это так, то зернистость отпечатка должна

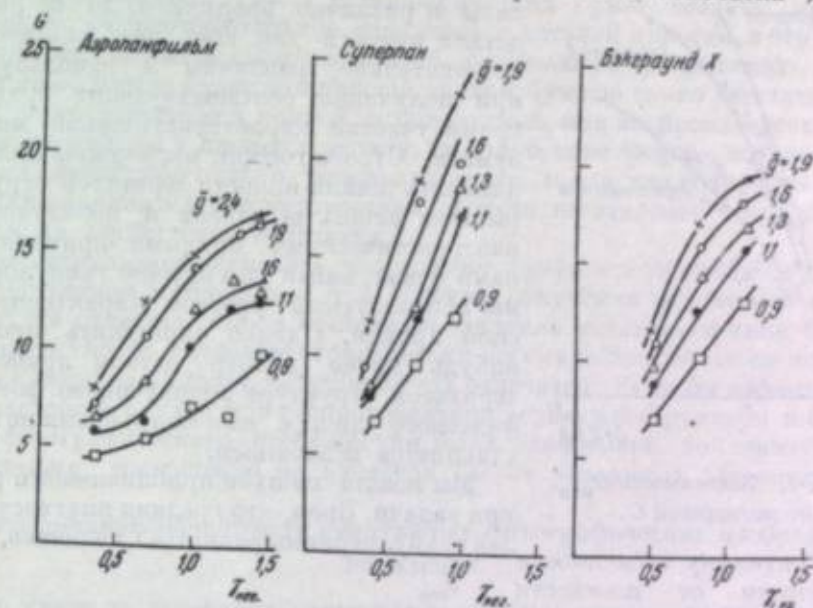


Рис. 1. Зависимость фактора зернистости позитивного отпечатка $G_{\text{отп}}$ от коэффициента контрастности $\gamma_{\text{нег}}$ при различных значениях градиента бумаги \bar{g} .

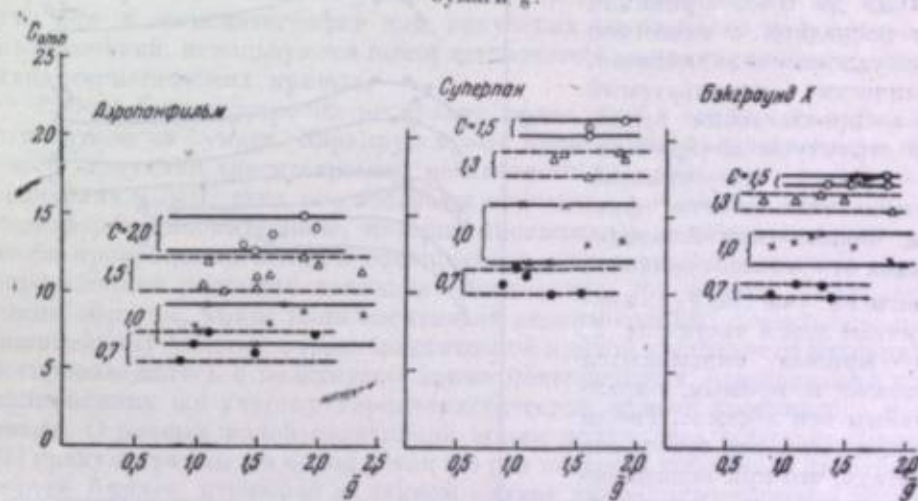


Рис. 2. Зависимость $G_{\text{отп}}$ от \bar{g} при различных значениях постоянной Гольдберга C .

зависеть не от полного среднего градиента характеристической кривой, взятого во всем интервале полезных экспозиций бумаги, а от среднего градиента в том ограниченном участке характеристической кривой бумаги, который используется при воспроизведении зернистой структуры негатива.

Для данной бумаги границы этого участка определяются размером детали яркости $\Delta \lg B$ в зернистой структуре негатива. Размер детали

яркости меняется в зависимости от экспозиции, полученной негативным слоем, и от степени его проявленности. Поскольку все исследуемые нами



Рис. 3. Зависимость $G_{отп}$ от постоянной C .

к оптимальности зависимости зернистости от плотности отпечатка [2], мы определили средний градиент каждой из бумаг в диапазоне плотностей от 0,35 до 0,55, принимая этот последний с известной долей условности за диапазон, фактически используемый при воспроизведении зернистой структуры почернения. На рис. 4 представлены кривые зависимости фактора зернистости Аэропанфильма от среднего градиента бумаги на участке $g_{\Delta D}$, аналогичные левой части рис. 2. Эти кривые оказываются близкими к прямым, параллельным оси абсцисс. Таким образом есть все основания полагать, что при подстановке в уравнение Гольдберга величин, действительно характеризующих используемую степень контрастности бумаги, это уравнение окажется соблюдающимся и для случая воспроизведения зернистой структуры.

Некоторая непрямолинейность кривых рис. 4 объясняется, по видимому, тем, что мы недостаточно точно выбрали используемый диапазон

в качестве негативов поля сенситограмм с плотностью $D_+ = 0,5$ различно экспонированы и различно проявлены, то и размер детали яркости для всех них различен, а следовательно, различны и используемые при получении соответствующих гранулограмм участки характеристической кривой бумаги. Строго говоря, мы должны были бы измерить детали яркости зернистой структуры всех наших негативов и, пользуясь характеристическими кривыми применяемых нами бумаг, найти для каждой гранулограммы используемый участок характеристической кривой. Однако определить сколь-нибудь точно размер детали яркости в зернистой структуре проявленного фотографического слоя в настоящее время не представляется возможным.

Мы пошли по пути приближенного решения задачи. Зная, что средняя плотность полей гранулограммы равна 0,45, величине, близ-

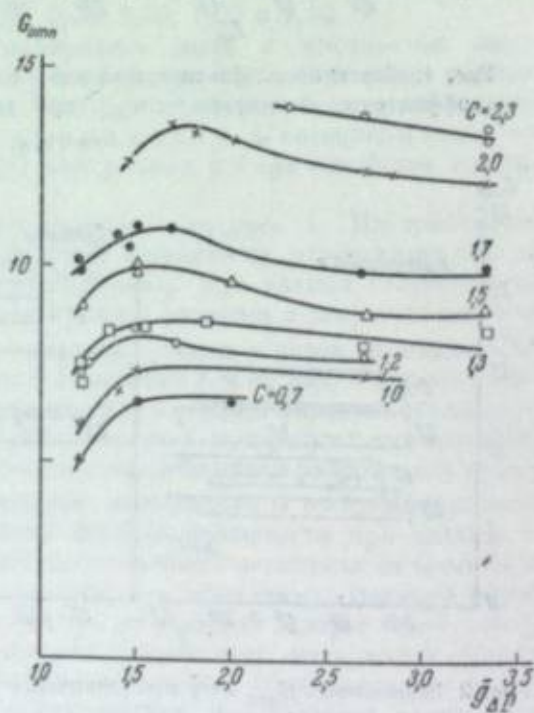


Рис. 4. Зависимость $G_{отп}$ от $g_{\Delta D}$ при различных значениях постоянной C .

плотности бумаги. Что касается кионегативных пленок, то этот диапазон плотностей оказался выбранным довольно неудачно, так что не удалось устранить разброс точек, который имеет место на рис. 2. Фотометрическое разнообразие зернистых структур почернений и непрямолинейность характеристических кривых фотографических бумаг создают немалые трудности. Экспериментальное определение деталей яркости в структуре почернений негативов остается задачей, подлежащей разрешению. Лишь после этого можно будет для каждой данной бумаги точно оценить участок характеристической кривой, используемый при воспроизведении зернистой структуры в процессе печати, и, на основе этого, пользоваться теорией фотографического воспроизведения тонов для точной характеристики влияния сенситометрических свойств негативного материала и бумаги на зернистость отпечатка.

Резюмируя, можно сказать, что при фотографическом процессе на данном негативном материале и при условии получения отпечатков одного и того же качества, выбор степени проявления негатива и типа бумаги по контрастности оказывает практически весьма малое, почти не поддающееся контролю влияние на зернистость отпечатка. Если бы эффективная контрастность бумаги при воспроизведении зернистой структуры и основного фотографического изображения была одинаковой, то зернистость, по видимому, совершенно не зависела бы от указанных обстоятельств.

3. Исследование зернистости позитивных фотографических изображений на пленке

Эта часть исследования относится к случаю, когда макрозернистость негативного и позитивного материалов соизмерима [2]. Работа проводилась на кинопленках, что значительно упрощало задачу по сравнению с рассмотренным выше случаем позитивного изображения на бумаге, так как в кинематографии для получения негативного и позитивного изображений используются почти исключительно прямолинейные участки характеристических кривых.

Работа была построена несколько иначе, чем в случае исследования отпечатков на бумаге. Варьируя время проявления при негативном процессе, получали сенситограммы негативного киноматериала при разных значениях $\gamma_{нег}$. С этих сенситограмм контактом печатались отпечатки на позитивном киноматериале, которые проявлялись до таких значений $\gamma_{поз}$, чтобы произведение обоих коэффициентов контрастности равнялось строго определенной заданной величине. Экспозиции при печати подбирались таким образом, чтобы поля негативной сенситограммы, отвечающие прямолинейному участку характеристической кривой негативного материала, воспроизводились в позитивной копии почернениями, отвечающими прямолинейному же участку характеристической кривой позитивного материала. С разных полей позитивной копии получались обычным образом [2] гранулограммы на одной и той же раз навсегда выбранной фотографической бумаге, игравшей в данном случае лишь роль детектора зернистости. Гранулограммы оценивались также обычным образом и по ним определялся фактор зернистости копии $G_{коп}$.

Объектами исследования являлись кионегативная пленка Суперпан и кинопозитивная пленка Позитив нитро. Первая из них проявлялась в проявителе А-12 до достижения γ , равной 0,5; 0,7 и 0,9, а вторая — в позитивном проявителе НИКФИ соответственно до γ , равной 2,50; 1,76 и 1,38. Средние из этих величин приняты в технологии обработки кинопленки. Таким образом постоянная уравнения Гольдберга равнялась

примерно 1,23, что также близко к принятому в практике кинопроизводства. Особое внимание было уделено соблюдению того условия, чтобы использо-

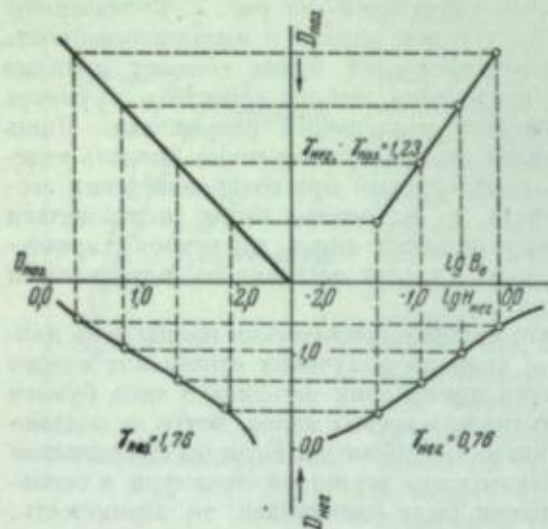


Рис. 5. Диаграмма воспроизведения тонов (точки обозначают экспериментально полученные плотности).

валось сопряженные точки на прямолинейных участках характеристических кривых, что контролировалось по диаграммам воспроизведения тонов; одна из таких диаграмм дана на рис. 5 (точками на этом рисунке обозначены плотности экспериментально полученных почернений).

На рис. 6 представлено семейство кривых $G_{\text{коп}} = f(D_{\text{поз}})$ для трех вышеприведенных соотношений $\gamma_{\text{нег}}$ и $\gamma_{\text{поз}}$ при постоянном значении их произведения. Из рисунка видно, что изменение соотношения между $\gamma_{\text{нег}}$ и $\gamma_{\text{поз}}$ почти совершенно не влияет на макрозернистость позитивного изображения. Если и

имеется очень малое различие, то оно направлено в сторону, противоположную результатам работы Крэбтри и Швингела [5]: фактор зернистости несколько уменьшается с ростом γ негатива. Аналогичные результаты были получены в старой работе Харди и Джонса [6]. Здесь с различно проявленных негативов получали одинаковые по внешнему виду позитивные изображения на пленке, достигая этого варированием времени проявления позитивной пленки, но не прибегая к сенситометрическому контролю, которым мы пользовались в нашей работе. Оценка зернистости производилась визуальным проекционным методом, опять-таки существенно отличным от принятого нами метода. Совпадение результатов в обоих случаях позволяет нам считать наши результаты тем более убедительными и возражать против выводов, содержащихся в работе Крэбтри и Швингела [5].

Мы считаем доказанным, что зернистость позитивных изображений на пленке зависит не от численных значений коэффициентов контрастности негативного и позитивного материалов, а лишь от характера применяе-

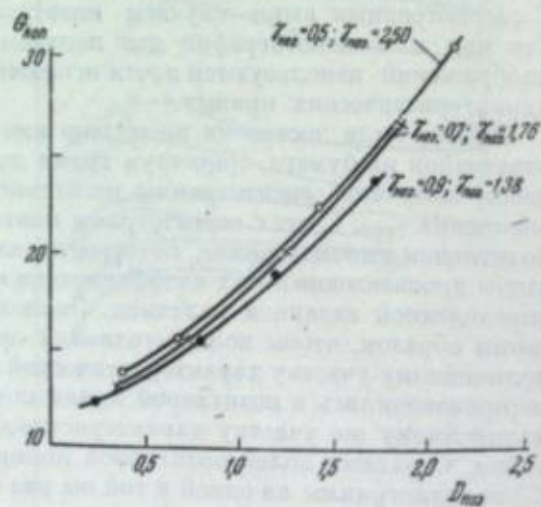


Рис. 6. Зависимость фактора зернистости копии на прозрачной подложке $G_{\text{коп}}$ от оптической плотности $D_{\text{поз}}$ при постоянстве произведения $\gamma_{\text{нег}} \cdot \gamma_{\text{поз}}$.

мых фотографических материалов и от выбранного значения произведения этих коэффициентов¹.

ВЫВОДЫ

Исследование макрозернистости позитивных изображений, полученных на бумаге и на пленке с различно проявленных негативов, показало, что в обоих случаях при условии соблюдения требований теории фотографического воспроизведения тонов макрозернистость не зависит от соотношения контрастностей негативного и позитивного материалов, будучи лишь пропорциональной произведению их численных величин для используемых участков характеристических кривых. Оказывается, что наблюдающееся с ростом $\gamma_{\text{нег}}$ возрастание макрозернистости негатива [2], обусловленное увеличением числа и линейных размеров неоднородностей почернения и ростом контраста последних, практически полностью компенсируется уменьшением контраста этих неоднородностей в позитивном изображении вследствие уменьшения сопряженного значения $\gamma_{\text{поз}}$ или, соответственно, $\bar{g}_{\text{бум}}$.

Указанная закономерность достаточно строго соблюдается для случая позитивных копий на кинопленке, где используются прямолинейные участки характеристических кривых обоих материалов, и менее строго — для отпечатков на бумаге, что в значительной мере объясняется непрямолинейностью характеристических кривых большинства современных фотографических бумаг.

Таким образом распространенная до сих пор точка зрения, что проявление негативов до низких значений коэффициента контрастности приводит к уменьшению зернистости позитивного изображения, не имеет под собой оснований, а принятые в кинотехнологии нормы проявления кинопленок с точки зрения зернистости не имеют преимуществ перед всякими иными, если только постоянная Гольдберга имеет заданное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Гольдберг. Образование фотографического изображения, Москва, 1929.
2. Ю. Н. Гороховский, Т. М. Левенберг. Настоящий сборник, стр. 86.
3. H. Frieser, W. Hornung. Zst. wiss. Photogr., 40, 88, 1947.
4. К. Миз. Теория фотографического процесса, стр. 609. Гостехиздат, 1949.
5. J. I. Grabtree, C. H. Schwingel. J. Soc. Mot. Pict. Eng., 19, 891—908, 1932.
6. A. C. Hardy, L. A. Jones. Trans. Soc. Mot. Pict. Eng., № 14, 107—119, 1922.

¹ В данной работе принимала участие студентка-дипломантка Ленинградского института киноинженеров М. М. Мащевич, которой авторы выражают свою признательность.

Г. С. БАРАНОВ

ЭФФЕКТ СВЕТОРАССЕЯНИЯ В ЭМУЛЬСИОННОМ СЛОЕ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ВЕЛИЧИНУ ПОЧЕРНЕНИЯ

Вызванная зернами галогенного серебра мутность фотографического слоя определяет перераспределение света внутри слоя, в результате чего происходит искажение почернений, размеров и границ фотографических изображений. Эти искажения накладываются на искажения, обусловленные зернистой структурой проявленного фотографического изображения. На величину почернения оказывает влияние не только свет, упавший на данный участок поверхности светочувствительного слоя, но и свет, упавший на соседние участки; геометрические размеры и форма снимаемых объектов также влияют на величину почернения.

Для наглядной иллюстрации влияния светорассеяния в эмульсионном слое на величину почернения, образующегося в месте изображения объекта, и зависимости почернения от размера объекта, был поставлен следующий качественный опыт.

Оптический клин размером 9×12 см был разрезан вдоль на две части и одна половина его была в свою очередь разрезана на полосы шириной 1, 2, 3 и 4 мм. Эти полосы были расположены на стекле на одинаковых расстояниях друг от друга, равных приблизительно 1 см. Другая половина была закрыта черной маской, на которой через такие же промежутки были сделаны продольные вырезы шириной 1, 2, 3 и 4 мм. Все это было смонтировано в одной копировальной рамке. Оптические плотности вдоль поперечных сечений смонтированного таким образом составного клина сохранились постоянными. Плоскости всех частей составного клина приводились в непосредственный контакт с плоскостью светочувствительного слоя. Экспонирование производилось в пучке направленного света. После экспонирования на каждом образце светочувствительного слоя был получен ряд сенситограмм, на каждой из которых экспозиции менялись по одному и тому же закону. Разница между сенситограммами заключалась только в их различной ширине и фоне, которым они окружены.

Сенситограммы, полученные за расположенными на стекле полосками клина, окружены фоном от общей засветки, происходящей во время экспонирования. Другая половина узких сенситограмм, полученных за клином, закрытым черной маской со щелевыми вырезами, расположена на фоне вуали. В том случае, если бы эффекты, связанные с рассеянием света в слое, и пограничные явления проявления не оказывали заметного влияния на конечный фотографический эффект, мы получили бы равные оптические плотности на всех полосках сенситограмм в участках, расположенных по линиям поперечного сечения составной сенситограммы.

При экспонировании составных сенситограмм общая экспозиция подбиралась с таким расчетом, чтобы получить потемнение, соответствующее

началу «плеча» характеристической кривой. Эта экспозиция будет соответствовать фону общей засветки для сенситограмм, полученных под полосками оптического клина, расположенными на стекле. Очевидно, что сенситограммы, полученные под всеми полосками составного клина, должны иметь потемнения от вуали до плотности начала «плеча» характеристической кривой.

На рис. 1 приведена одна из кривых, полученных при измерении на саморегистрирующем микрофотометре поперечных сечений наших составных сенситограмм. Нижняя прямая линия рисунка соответствует 100%-ному пропусканию света ($T = 1,0$), упавшего на измеряемый участок (отсутствие почернения). Верхняя прямая линия отвечает полному

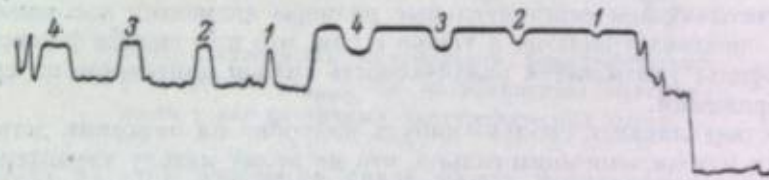


Рис. 1. Кривая, полученная при измерении на саморегистрирующем микрофотометре поперечных сечений составных сенситограмм.

поглощению света измеряемого потемнения ($T = 0$). Промежуточное положение регистрирующей линии пропорционально прозрачности измеряемого потемнения: чем больше отклонение линии от наивысшего положения, тем больше прозрачность или тем меньше оптическая плотность.

На рис. 1 цифрами 1, 2, 3 и 4 отмечена ширина (в мм) отдельных сенситометрических полосок. Левая половина рисунка соответствует сенситометрическим полоскам, пропечатанным на фоне вуали. Правая половина рисунка соответствует сенситометрическим полоскам, пропечатанным на фоне общей засветки. Почернения приведенных на рисунке сенситометрических полосок соответствуют экспозиции, дающей на широкой сенситограмме оптическую плотность, равную 0,92. Однако такие оптические плотности имеют место только для сенситометрических полосок достаточной большой ширины. Для полосок шириной 1 и 2 мм, отпечатанных на фоне общей засветки (правая половина рисунка), отклонение действительного значения почернения от этого предельного значения чрезвычайно существенно. Это отклонение заметно также и для полоски шириной 3 мм. Очевидно, что почернения этих полосок увеличены за счет света, отраженного от эмульсионных зерен окружающего фона. Для полосок, отпечатанных на фоне вуали, явление изменения почернения заметно менее резко, но и для них можно заметить, что оптическая плотность полоски шириной 1 мм отличается от остальных, а именно — она несколько меньше. Это также можно объяснить потерей света вследствие рассеяния его от зерен, причем эта потеря не скомпенсирована рассеянным светом от зерен окружающего фона.

Указанное явление было отмечено на всех испытанных нами таким способом эмульсиях. Следует отметить, однако, что для различных эмульсий эффект светорассеяния имеет существенно различную величину. Существуют эмульсии с очень большой прозрачностью, для которых отмеченный эффект едва заметен. Все же можно констатировать, что в общем случае действительное почернение в месте изображения объекта будет определяться не только количеством света, непосредственно упавшим на данное место, но и окружением этого участка.

Следствием перераспределения света внутри эмульсионного слоя является различие между зависимостью почернений от экспозиций на обычных сенситограммах и на конкретных фотографических изображениях, которые представляют собой мозаику малых по геометрическому размеру потемнений, расположенных в самых различных сочетаниях. Эти искажения не зависят от условий, внешних по отношению к фотографическому слою (оптика фотокамеры и проч.), а обусловлены внутренними свойствами, присущими самому слою. Благодаря этим свойствам, действительный контраст изображения будет отличаться от контраста, ожидаемого на основании характеристической кривой.

Непосредственную оценку передачи контрастов дает деталиметрический метод. Особенность этого метода заключается в способе модуляции света, учитывающем действительные размеры элементов изображения и влияние соседних участков, а также в том, что при оценке фотографического эффекта учитывается различимость глазом контрастов почернений на изображении.

Не останавливаясь сколько-нибудь подробно на описании деталиметрического метода, напомним только, что по этому методу характеристики фотографических свойств выводятся на основании построения кривых фотографических деталей яркости.

Фотографической деталью яркости (Δ_ϕ) называется десятичный логарифм наименьшего отношения двух таких соседних яркостей объекта съемки, которые при данной экспозиции могут быть переданы на изображении при помощи различаемых друг от друга глазом почернений. Кривые фотографических деталей яркости изображают зависимость величин Δ_ϕ от десятичного логарифма действующей на фотографический слой экспозиции H и являются вогнутыми к оси $\lg H$. Величина Δ_ϕ определяет контраст яркостей объекта, могущий быть переданным фотографическим слоем при данной экспозиции.

Для получения деталиметрической характеристики фотографического слоя применяется специальный модулятор света, так называемый деталиметр, в котором рядом друг с другом расположены все возможные в объекте съемки комбинации яркостей, с той только разницей, что в деталиметре каждая комбинация встречается только один раз и в закономерном распределении. Размеры участков деталиметра, воспроизводящих различные комбинации освещенностей в фокальной плоскости камеры, соизмеримы с размерами элементов фотографического изображения. Оценка фотографического эффекта на деталиграммах производится визуально.

Поскольку передачу на изображении контрастов яркостей объекта съемки обычно связывают с градиентом используемой части обычной характеристической кривой, то возникает вопрос о связи между градиентом характеристической кривой g и фотографической деталью яркости Δ_ϕ .

На основании классических представлений можно ожидать, что эта связь выразится простым равенством:

$$\Delta_\phi = \frac{m}{g}, \quad (1)$$

где m — разность оптических плотностей на изображении, соответствующая порогу контрастной чувствительности глаза.

Однако еще работами Гольдберга было показано, что в воспроизведенном на фотографии интервале яркостей объекта неизменно обнаруживается известная убыль деталей даже для тех случаев, когда наклон кривой почернений равен или даже больше единицы. Исследовавшие этот вопрос

авторы, не объясняя причин указанного явления, утверждали, что мерой передачи контрастов яркостей объекта является не непосредственно градиент характеристической кривой g , а произведение $K \cdot g$, где K — константа, определяющаяся природой использованного фотографического слоя.

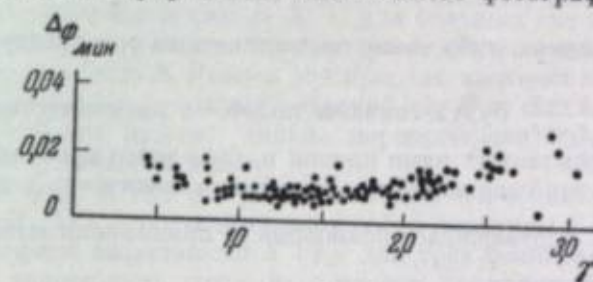


Рис. 2. Зависимость минимальной фотографической детали яркости $\Delta_{\phi_{\min}}$ от коэффициентов контрастности γ для различных фотографических слоев.

Исходя из этих воззрений, связь между фотографической деталью яркости и градиентом характеристической кривой следует выразить при помощи уравнения:

$$\Delta_\phi = \frac{m}{K \cdot g}. \quad (2)$$

В нашей работе сравнивались между собой, во-первых, отвечающие одним и тем же значениям экспозиции величины фотографической детали

яркости Δ_ϕ с градиентами характеристической кривой g и, во-вторых, величины минимальных фотографических деталей яркости $\Delta_{\phi_{\min}}$, определяемые по минимуму кривой деталей, с коэффициентами контрастности γ , соответствующими прямолинейным участкам кривых почернений. На рис. 2 приведены экспериментальные точки, соответствующие зависимости $\Delta_{\phi_{\min}}$ от γ для различных испытанных нами фотографических слоев при проявлении их в течение различных сроков различными проявителями. Среди испытанных находились материалы как отечественного производства, так и импортные. Общий ход указанной зависимости $\Delta_{\phi_{\min}}$ от γ оказалось возможным выразить при помощи эмпирической функции:

$$\Delta_\phi = \frac{1}{a + b\gamma - c\gamma^2}. \quad (3)$$

Этому уравнению достаточно хорошо подчинялись величины $\Delta_{\phi_{\min}}$ и γ , отвечающие отдельным пленкам при изменении условий их обработки.

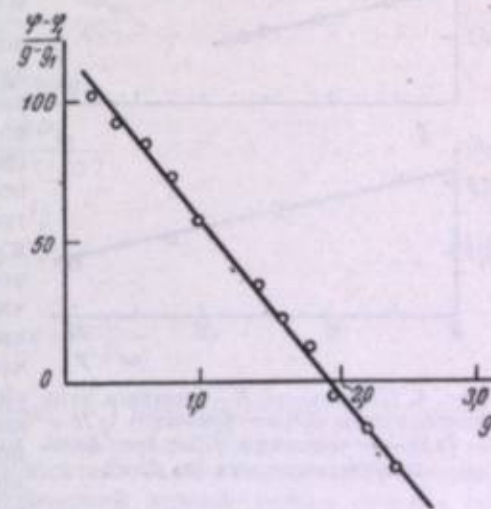


Рис. 3. Зависимость $\frac{g - g_1}{g - g_2}$ от g для одной из испытанных пленок.

Зависимость Δ_ϕ от g для каждой пары кривых фотографических деталей и почернений также могла быть выражена при помощи аналогичного уравнения.

Легко показать, что если на кривой нашей экспериментальной зависимости выбрать какую-либо точку с координатами g_1 и φ_1 (где $\varphi_1 = \frac{1}{\Delta_\phi}$), то переменные g и $\frac{\varphi - \varphi_1}{g - g_1}$ будут связаны линейной зависимостью. На рис. 3 для одной из испытанных нами пленок и для одного времени ее проявления дан график этой зависимости. Линейная зависимость между переменными g и $\frac{\varphi - \varphi_1}{g - g_1}$ подтверждает возможность применения выбранной нами эмпирической функции.

Для практической проверки найденной закономерности был изготовлен специальный тест-объект, состоящий из ряда фонов с различными коэффициентами яркости, на каждом из которых были расположены фигуры небольшого размера. Коэффициенты яркости фигур на всех фонах были одинаковыми. Таким образом на тест-объекте имелись различные контрасты яркостей фигур и фонов, т. е. различные детали яркости нашего объекта съемки от большой $\Delta = 1,4$ до малой $\Delta = 0,07$.

Этот тест-объект снимался при помощи обычного фотоаппарата. Полученные негативы проявлялись до различного контраста, определяемого по сенситограмме, проявляемой вместе с негативами. Оптические плотности фонов на сравниваемых негативах были подобраны одинаковыми и равными приблизительно 1, что во всех случаях соответствовало нижней части прямолинейных участков кривых почернений. Измерив на полученных негативах величины оптических плотностей, отвечающих изображению фигур и фонов, можно было по имеющейся характеристической кривой определить разность логарифмов экспозиций $\vartheta \lg H$, соответствующую измеренным оптическим плотностям. Величины $\vartheta \lg H$ должны были бы отвечать разностям освещенностей в фокальной плоскости камеры и находиться в определенном отношении к деталям яркости объекта съемки. Оказалось, что имеет место систематическое расхождение между практически получаемой величиной $\vartheta \lg H$ и ожидаемой величиной Δ , отвечающей деталям яркости фигуры и фона, имеющимся на оптическом изображении тест-объекта в фокальной плоскости камеры. Как уже было сказано, для большей надежности получаемых результатов принимались во внимание только те негативы, изображение фигур на которых воспроизводилось в области пропорциональной передачи характеристической кривой.

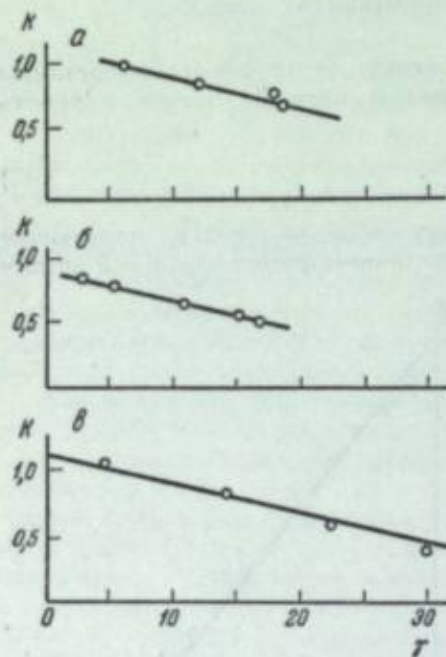


Рис. 4. Зависимость K — тангенса угла наклона к оси абсцисс прямых $\vartheta \lg H = f(\Delta)$ — от величины γ для трех фотографических слоев (а, б, в).

Оказалось, что имеет место систематическое расхождение между практически получаемой величиной $\vartheta \lg H$ и ожидаемой величиной Δ , отвечающей деталям яркости фигуры и фона, имеющимся на оптическом изображении тест-объекта в фокальной плоскости камеры. Как уже было сказано, для большей надежности получаемых результатов принимались во внимание только те негативы, изображение фигур на которых воспроизводилось в области пропорциональной передачи характеристической кривой.

Можно было ожидать совпадения между величинами $\vartheta \lg H$ и Δ . Однако оказалось, что расхождение между практически найденными величинами $\vartheta \lg H$ и ожидаемыми Δ тем больше, чем больше величина γ . Если для мало-контрастных негативов найденное значение $\vartheta \lg H$ можно считать практически равным ожидаемой величине Δ , то для больших значений γ это расхождение достигает очень значительных размеров, и величина $\vartheta \lg H$ оказывается всегда меньше Δ . Наносим для каждого негатива на график зависимость практически полученных значений $\vartheta \lg H$ от соответствующих им величин Δ , получим прямые линии, пересекающие ось абсцисс не под углом 45° , а под меньшим углом.

Обозначим через K тангенс угла наклона к оси абсцисс прямых зависимости ($\vartheta \lg H$, Δ) и сопоставим между собой величины K и γ . На рис. 4 приведены графики зависимости K от γ для трех фотографических слоев (а, б, в). Эта зависимость, хотя бы в первом приближении, может быть выражена посредством уравнения прямой линии:

$$K = B - C\gamma. \quad (4)$$

В нашем случае $K = \frac{\vartheta \lg H}{\Delta}$ и $\vartheta \lg H = \frac{\vartheta D_{на}}{\gamma}$, где $\vartheta D_{на}$ — измеренная на негативе разность оптических плотностей, отвечающих изображению фона и фигуры. Величина K не равна единице только потому, что измеренная на негативе разность оптических плотностей $\vartheta D_{на}$ не соответствует разности оптических плотностей $\vartheta D_{х.пр.}$, которая должна была бы быть на идеальном негативе, на котором $\Delta = \gamma \cdot \vartheta D_{х.пр.}$

Таким образом

$$\Delta = \frac{\vartheta \lg H}{K} = \frac{\vartheta D_{на}}{K \cdot \gamma}. \quad (5)$$

Принимая во внимание (4), получим:

$$\Delta = \frac{\vartheta D_{на}}{(B - C\gamma)\gamma} \quad (5')$$

или

$$\Delta = \frac{1}{b\gamma - c\gamma^2}, \quad (5'')$$

где

$$b = \frac{B}{\vartheta D_{на}} \quad \text{и} \quad c = \frac{C}{\vartheta D_{на}}.$$

Следует иметь в виду, что уравнение (5'') получено для случая, когда изображение расположено в области линейной зависимости между D и $\lg H$. В тех случаях, когда контраст яркостей объекта съемки мал, отрезки соответствующих частей характеристической кривой можно считать за прямые линии, и, заменяя для этого случая коэффициент контрастности γ на градиент плотности g , получим:

$$\Delta = \frac{1}{bg - cg^2}. \quad (6)$$

Параллельно уменьшению Δ , мы будем уменьшать и величину $\vartheta D_{на}$ и дойдем до такого ее значения, при котором это различие будет едва восприниматься глазом, т. е. до величины порога контрастной чувствительности глаза. В этом случае деталь яркости объекта съемки может быть отождествлена с фотографической деталью яркости, и уравнения (5) и (6)

можно сравнить с первоначальной эмпирической функцией (3). При сравнении эмпирических коэффициентов названных уравнений можно отметить их полную соизмеримость.

Попробуем теперь дать физическую интерпретацию явлений, происходящих в фотографическом слое при действии света. Допустим, что мы имеем дискретное изображение объекта (или геометрической детали объекта), расположенное на некотором фоне. Как вытекает из изложенного выше, при достаточно малой величине объекта, благодаря наличию светорассеяния в слое, количество света, действующего в месте оптического изображения объекта, не будет равно количеству света, упавшему непосредственно на данный участок слоя, а будет или увеличено за счет света,

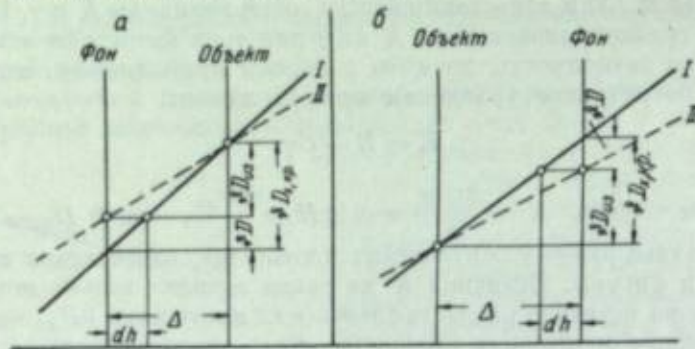


Рис. 5. Изменение плотности на изображении рассеянным светом:
а — объект темнее фона; б — объект светлее фона.

рассеянного от фона (если яркость фона больше, чем яркость объекта), или уменьшено за счет потери света, рассеянного на фон (если яркость фона меньше яркости объекта).

В действительности падение освещенности на краю изображения происходит по показательному закону, вследствие чего действительное распределение рассеянного света не будет равномерным. Однако для объектов малого размера допускается в первом приближении, что рассеянный свет распределяется равномерно в месте изображения объекта, если последний темнее фона, или же равномерно убывает, если объект светлее фона.

Рис. 5 иллюстрирует изменение плотности на изображении рассеянным светом: а — относится к объекту темнее фона, б — к объекту светлее фона. Прямые I обоих рисунков изображают отрезки полученных сенситометрически обычных характеристических кривых. В случае достаточно малой величины детали яркости объекта Δ , или при работе в области экспозиций, соответствующих прямолинейному участку характеристической кривой, представление зависимости в виде прямой линии вполне допустимо.

Обозначим через $\partial D_{\text{х.кр}}$ разность оптических плотностей, соответствующую по характеристической кривой I детали яркости снимаемого объекта Δ . Пусть dh будет изменением логарифма экспозиции в месте изображения объекта, происшедшим благодаря наличию рассеянного света; тогда δD будет изменением оптической плотности изображения, происходящим благодаря наличию рассеянного света. Очевидно, что:

$$\partial D_{\text{х.кр}} = \partial D_{\text{из}} + \delta D,$$

где $\partial D_{\text{из}}$ — разность оптических плотностей, получившаяся на изображении в месте изображения объекта и фона.

Из рис. 5 следует для коэффициента контрастности γ_c , определяемого по характеристической кривой

$$\delta D = dh \cdot \gamma_c, \quad (7)$$

т. е. изменение рассеянным светом оптической плотности изображения прямо пропорционально характеристике светорассеяния эмульсионного слоя и коэффициенту контрастности (фактору проявления).

Далее предполагается, что изменение оптической плотности изображения имеется только в месте изображения объекта. Благодаря большей площади фона изменение на нем оптической плотности будет настолько малым, что им можно пренебречь. Поэтому зависимость оптической плотности на изображении от логарифма количества освещения, действовавшего на фотографический слой, можно изобразить на рисунке прямой II, обозначенной пунктиром.

Если в пограничном слое фона экспозиция будет также заметно изменена благодаря светорассеянию (изменение в этом случае произойдет в сторону, обратную изменению в месте изображения объекта), то, обозначив изменение логарифма экспозиции в месте изображения объекта и края фона через dh_1 и dh_2 , можем написать:

$$\delta D_1 = dh_1 \cdot \gamma_c \quad \text{и} \quad \delta D_2 = dh_2 \cdot \gamma_c.$$

В этом случае общее изменение плотности δD будет равно:

$$\delta D = \delta D_1 + \delta D_2 = (dh_1 + dh_2) \cdot \gamma_c$$

или

$$\delta D = dh \cdot \gamma_c,$$

где

$$dh = dh_1 + dh_2.$$

Следующий ход рассуждений остается неизменным как для случая, когда рассеянный свет не изменяет оптической плотности фона, так и для обратного случая.

Для константы Гольдберга K справедливо выражение:

$$K = \frac{\partial \lg H}{\Delta} = \frac{\partial D_{\text{из}}}{\partial D_{\text{х.кр}}} = \frac{\partial D_{\text{из}}}{\partial D_{\text{из}} + \delta D} \quad (8)$$

или

$$K = \frac{\partial D_{\text{из}}}{\partial D_{\text{из}} + dh \cdot \gamma_c}.$$

Имея в виду, что, кроме того, $K = \frac{\gamma_{\text{из}}}{\gamma_c}$, для действительной контрастности изображения $\gamma_{\text{из}}$ получим:

$$\gamma_{\text{из}} = K \cdot \gamma_c.$$

Отсюда и из геометрического построения рис. 5 следует

$$\Delta = \frac{\partial D_{\text{из}}}{\gamma_{\text{из}}} = \frac{\partial D_{\text{из}}}{K \gamma_c}. \quad (9)$$

Из (8) и (9) получим:

$$\Delta = \frac{\partial D_{\text{из}} + dh \cdot \gamma_c}{\gamma_c}. \quad (10)$$

Величина dh характеризует эффективность рассеянного света в смысле образования дополнительного почернения. Если предположить, что dH — величина, характеризующая общее светорассеяние, то она будет зависеть как от формы зерен, так и от их концентрации. dh будет меньше dH , так как не весь рассеянный свет будет эффективным в смысле образования почернений. Для слоя с определенным строением зерен dh будет также увеличиваться с увеличением концентрации реагирующих на свет зерен, приближаясь к пределу dH .

Так как с увеличением контрастности в единице объема слоя увеличивается количество зерен, реагирующих на свет определенного интервала экспозиций, то для этого интервала экспозиций будет увеличиваться и характеризующая величиной dh эффективность рассеянного света, т. е.

$$dh = k \cdot \gamma_c \quad (11)$$

где k — некоторый коэффициент пропорциональности.

Чем выше контраст, тем однороднее по светочувствительности зерна, т. е. тем эффективнее в смысле повышения почернений для некоторого интервала экспозиций свет, в том числе и рассеянный.

Подобное же явление будет иметь место и тогда, когда увеличивается общее количество действующего освещения, так как в этом случае будет также повышаться общее количество реагирующих на свет зерен.

Имея в виду, что

$$\gamma_c = \frac{\delta D_{\text{на}} + \delta D}{\Delta}, \quad \delta D = dh \cdot \gamma_c \text{ и } dh = k \cdot \gamma_c$$

можно написать:

$$\delta D = k \cdot \gamma_c^2 \quad (12)$$

и после простых преобразований получим:

$$\delta D_{\text{на}} = \Delta \gamma_c - k \gamma_c^2$$

Как было показано, $K = \frac{\delta \lg H}{\Delta}$, а на основании геометрического построения рис. 5 $\Delta = \delta \lg H + dh$, откуда после преобразований имеем:

$$dh = (1 - K) \Delta \quad (13)$$

Из уравнений (11) и (13) следует:

$$K = 1 - \frac{k}{\Delta} \gamma_c \quad (14)$$

или, подставляя в (14) значения $k = \frac{dh}{\gamma_c}$ и $\Delta = \frac{\delta D_{\text{х.вр}}}{\gamma_c}$, имеем:

$$\frac{k}{\Delta} = \frac{dh}{\delta D_{\text{х.вр}}}, \text{ и (14) переищется в форме:}$$

$$K = 1 - \frac{dh}{\delta D_{\text{х.вр}}} \quad (14')$$

При сопоставлении (9) с (14) и (14') получим:

$$\Delta = \frac{\delta D_{\text{на}}}{\left(1 - \frac{K}{\Delta} \gamma_c\right) \gamma_c} = \frac{\delta D_{\text{на}}}{\left(1 - \frac{dh}{\delta D_{\text{х.вр}}} \cdot \gamma_c\right) \gamma_c}$$

или

$$\Delta = \frac{1}{\frac{1}{\delta D_{\text{на}}} \cdot \gamma_c - \frac{dh}{\delta D_{\text{на}} \cdot \delta D_{\text{х.вр}}} \cdot \gamma_c^2} \quad (15)$$

Так как едва различимая величина $\delta D_{\text{на}}$ будет определяться разностным порогом раздражения глаза, который в известном интервале яркостей можно считать постоянной величиной, то и величину $\frac{1}{\delta D_{\text{на}}}$ можем также принять за постоянную и написать:

$$\frac{1}{\delta D_{\text{на}}} = b.$$

В этом случае и величину детали яркости объекта съемки можно отождествить с фотографической деталью яркости, т. е. положить, что

$$\Delta = \Delta_{\phi}.$$

Характеристика светорассеяния для заданного фотографического слоя и условий проявления также будет постоянной величиной. Постоянной величиной можно считать и ожидаемую для данной детали яркости величину $\delta D_{\text{х.вр}}$. Таким образом можно считать:

$$\frac{dh}{\delta D_{\text{на}} \cdot \delta D_{\text{х.вр}}} = c.$$

Окончательно уравнение (15) имеет вид:

$$\Delta_{\phi} = \frac{1}{b \gamma_c - c \gamma_c^2} \quad (15')$$

Сравнив уравнение (15') с эмпирическими функциями (3) и (5''), можем отметить их достаточно близкое совпадение с той только разницей, что в функциях (3) и (5'') отсутствует коэффициент a .

Вид функции (Δ_{ϕ}, g) или (Δ_{ϕ}, γ) определяет наличие оптимального значения сейситометрического контраста, соответствующего наименьшему значению фотографической детали яркости, т. е. наименьшему значению контраста объекта, который может быть передан на фотографическом изображении.

$$\gamma_{\text{опт}} = -\frac{b}{2c} \quad (16)$$

Для большинства испытанных нами материалов оптимальная величина коэффициента контрастности колебалась около значения 1,5.

В эмпирической функции (3) для величин меньших единицы, членом $c \gamma^2$ можно в первом приближении пренебречь, так же как и величиной a , которая практически имеет всегда весьма малую величину. В этом случае уравнение (3) можно будет считать идентичным уравнению (2), которое можно будет считать применимым для материалов малого контраста.

Так как получение негатива является лишь промежуточной ступенью в процессе получения позитивного фотографического изображения, то возникает вопрос о связи между экспозициями, действующими на негативный материал, и величинами фотографических деталей яркости, воспроизведенными на позитивном отпечатке.

Изучение этой зависимости мы экспериментально осуществляли, печатая негативную детализацию на позитивном материале. После обычной обработки такой позитивной детализации на график наносилась кривая зависимости фотографической детали яркости, переданной на позитивном отпечатке, от логарифмов экспозиций, действовавших на негатив.

В отличие от известных способов измерения передачи деталей на позитивном отпечатке, когда испытание производится непосредственно на детализации, мы применяли печать негативной детализации, так как только в этом случае можно оценить в целом весь фотографический комплекс, а не отдельные его звенья в виде оторванных друг от друга частей.

На основании имевшихся представлений о фотографической передаче, можно было ожидать, что передаваемая позитивным материалом минимальная деталь яркости объекта съемки будет тем меньшей, чем больше, с одной стороны, градиент кривой почернений негативного материала, а с другой стороны — чем больше тот же градиент позитивного материала.

Выше мы показали, что повышение градиента кривой почернений негативного материала только до известного предела приводит к уменьшению детали яркости, передаваемой слоем посредством разницы почернений, различаемой глазом. Выше этого оптимального контраста наступало ухудшение передачи малых деталей яркости объекта, т. е. увеличение фотографических деталей яркости.

Однако можно было ожидать, что детали яркости объекта съемки, меньше этой минимально различаемой на негативе величины, все же запечатлены на негативе различными, хотя и неотличимыми глазом, почернениями и что печать на достаточно контрастном позитивном материале может сделать различимой на позитиве эту неразличимую на негативе разницу почернений. Таким образом для надлежаще выбранного позитивного материала кривая деталей фотографической передачи должна была бы опуститься ниже соответствующих кривых деталей негатива. Наряду с этим и остальные детали яркости объекта должны быть переданы более четко и раздельно.

В нашей работе был взят ряд негативных детализаций различных негативных материалов. Каждая негативная детализация была напечатана на фотобумагах, обладающих различными контрастами, поверхностями и проч. Контрасты взятых фотобумаг колебались в пределах 0,5—5,0. Печать каждой негативной детализации на каждом сорте фотобумаги производилась с применением различных выдержек при печати и различных условий проявления отпечатков.

В результате просмотра всего полученного материала было установлено, что печать на фотобумаге с недостаточным контрастом ведет к получению кривой фотографической передачи, расположенной выше кривой деталей негатива. Увеличение контраста позитива ведет к понижению кривой деталей фотографической передачи, но лишь до тех пор, пока эта кривая не дойдет до кривой деталей негатива. Дальнейшее увеличение контраста фотобумаги не приводит к понижению кривой деталей фотографической передачи ниже этой границы.

Изменение времени копировки ведет, как и следовало ожидать, к перемещению кривой фотографической передачи вдоль оси логарифмов, действующих на негатив экспозиций. Для надлежаще выбранных фотогра-

фической бумаги и условий печати и проявления, кривые детали фотографической передачи своими ветвями могут описать кривую негатива. Кривая деталей негатива является границей для кривых фотографической передачи; последние могут достигнуть кривой негатива, но не перейти ее. В дальнейшем этот же результат был получен и на позитивных слоях, нанесенных на прозрачную подложку.

На рис. 6 нанесена кривая фотографических деталей яркости ортохроматической пластинки, проявленной до $\gamma = 1,5$. На этом же графике даны кривые фотографической передачи различных позитивных отпечатков, полученных с различными выдержками и различными продолжительностями проявления. В данном случае в качестве позитивного материала была взята особо контрастная глиняная фотобумага.

Практическим следствием изложенного является то, что на обычных фотоотпечатках детали изображения не могут быть переданы более полно, чем они переданы на негативе. Печать даже на самых контрастных позитивных материалах не может улучшить по сравнению с негативом качества передачи малых деталей яркости объекта съемки, но в случае неудачного выбора условий позитивного процесса может привести к их исчезновению. При этом, однако, из-за потери в изображении малых деталей яркости фотографический снимок в целом может выглядеть очень контрастным.

Резюмируя сказанное, можно сказать, что для позитивного процесса действует тот же закон, определяющий связь кривой почернений и кривой фотографических деталей яркости, но что, кроме того, совмещение негатива с позитивом обуславливает новые явления, характерные для этого соединения.

В последнее время появились эмульсии с очень малым внутренним светорассеянием, для которых оптимальное значение контраста может достигнуть больших величин и для которых печать на подобных же позитивных материалах может делать различимыми на позитиве детали и невидимые на негативе. Для нормальных эмульсий названные выше ограничения следует иметь в виду.

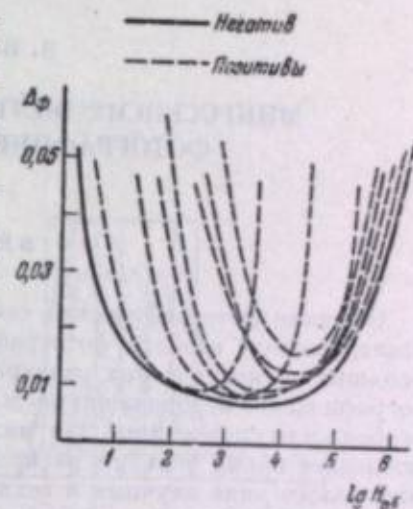


Рис. 6. Кривая фотографических деталей яркости ортохроматического слоя (проявленного до $\gamma = 1,5$) и кривые фотографической передачи различных позитивных материалов.

Н. И. БРЕЙДО

МИКРОСЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Обычная фотографическая сенситометрия занимается количественным исследованием свойств фотографических материалов при сравнительно больших геометрических размерах экспонируемого поля. Между тем фотографическое изображение часто состоит из весьма мелких деталей. Это в особенности справедливо для малоформатной фотографии, получившей за последнее время большое распространение. С другой стороны, для решения целого ряда научных и технических задач часто приходится применять метод фотографической фотометрии к изображениям весьма малого размера. Так, например, в количественном спектральном анализе повседневно применяется фотографическое фотометрирование изображений спектральных линий; то же приходится делать в спектроскопии при измерении относительной интенсивности спектральных линий у различных источников света; в астрофотометрии при оценке яркости и спектрального распределения в излучении звезд и т. д.

Возникает естественный вопрос, законно ли во всех этих случаях применять данные обычной сенситометрии, или же фотографические материалы в случае весьма малых размеров экспонированного поля ведут себя иначе, нежели в случае больших полей, и тогда имеется потребность в применении микросенситометрии, т. е. раздела фотографической сенситометрии, занимающегося количественным исследованием свойств фотографических материалов при малых размерах экспонируемого поля. Для ответа на этот вопрос необходимо изучить, как изменяются сенситометрические свойства фотографических слоев с уменьшением линейных размеров фотографического изображения. Этой задаче и посвящена настоящая работа.

Разберем прежде всего причины, по которым сенситометрические свойства фотографического слоя при экспонировании полей малых размеров могут отличаться от свойств слоя при экспонировании больших полей. Здесь следует рассмотреть две группы явлений: 1) пограничный эффект рассеяния света, т. е. влияние рассеяния света в непроявленном фотографическом слое на границе между сильно освещенными и неосвещенными (или мало освещенными) местами на величину плотности почернения, полученную после проявления, и 2) пограничные эффекты проявления, т. е. аномалии проявления, возникающие на границе между сильно освещенными и мало освещенными местами.

Пограничный эффект рассеяния света

Вследствие рассеяния света в фотографическом слое, вызванного отражением, преломлением и дифракцией света микрочастицами галогенного серебра в эмульсии, фотографическое изображение выходит за границы оптического изображения, распространяясь в область геометрической тени, и образует диффузный ореол. Очевидно, что такое распространение света за пределы геометрической границы изображения должно одновременно вызывать уменьшение освещенности внутри изображения.

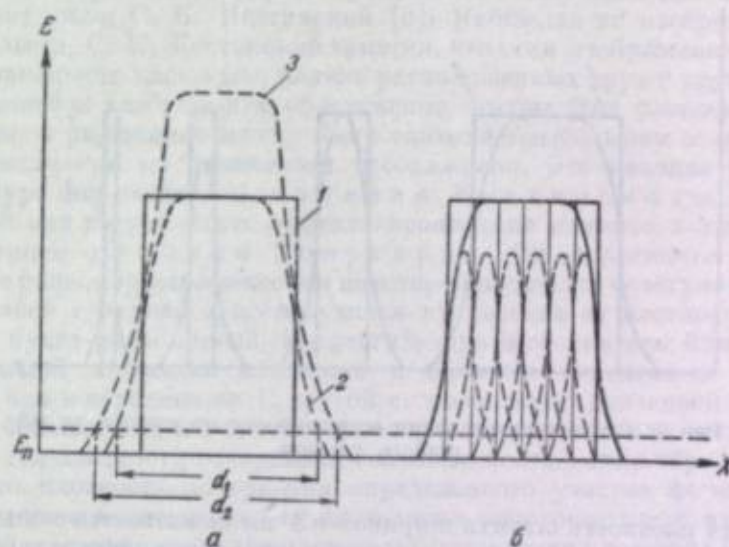


Рис. 1. Схема распределения освещенности в эмульсионном слое по ширине щели.

Пусть фотографический слой закрыт экраном с равномерно освещаемой прорезанной щелью. Покажем, что вследствие рассеяния света фотографическим слоем распределение освещенности E по ширине щели внутри слоя изобразится не кривой (1) (рис. 1, а), как это было бы в отсутствие рассеяния, а кривой (2). Мысленно разобьем широкую щель на большое число узких (рис. 1, б). Пучок света внутри каждой узкой щели будет распространяться за пределы своей геометрической тени, и освещенность в средней части узкой щели будет уменьшаться. Однако это уменьшение будет компенсироваться светом, рассеянным в соседних узких щелях, и поэтому освещенность в средней части широкой щели останется неизменной (рис. 1, б). Этой компенсации не будет только для узких щелей, лежащих на краю; в результате освещенность широкой щели будет меняться по кривой (2) (рис. 1, а.) Этот факт приводит к весьма важным последствиям. Разберем некоторые из них.

Как следует из рис. 1, рассеяние света в фотографическом слое за пределы геометрической границы изображения щели не скажется на оптической плотности почернения на большей части изображения в том случае, если ширина щели велика. При малой же ширине щели (например, для отдельно взятой узкой щели, рис. 1, б) рассеянный свет ничем компенсироваться не будет, что и вызовет общее уменьшение освещенности узкой щели. Это уменьшение освещенности и, соответственно, оптической плотности фотографического изображения должно становиться все более

и более значительным по мере уменьшения ширины щели (рис. 2), так как площадь кривой (2) всегда должна оставаться равной площади кривой (1). Поэтому следует ожидать, что, начиная с некоторой определенной ширины, плотность фотографического изображения узкой щели должна уменьшаться с уменьшением ширины щели.

В литературе отсутствуют строгие количественные данные по исследованию этого явления. Г. С. Баранов [1], касаясь вопроса о зависимости плотности почернения от ширины штриха, приводит данные о том, что

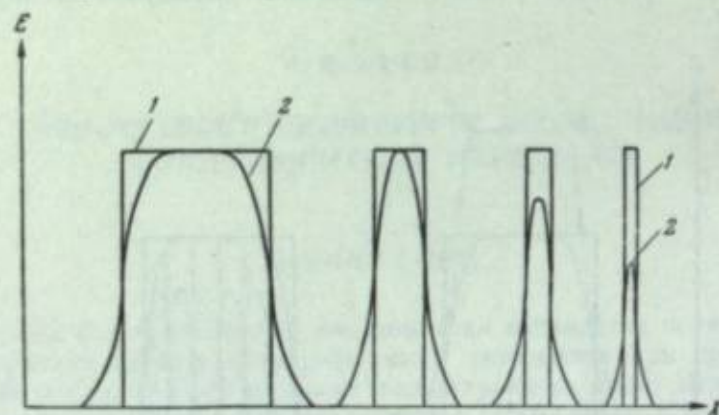


Рис. 2. Схема распределения освещенности по ширине щелей разного размера

оптическая плотность штриха шириной в 1 мм оказывается меньше плотности штриха в 3 мм. Как мы увидим ниже, по нашим данным зависимость плотности от ширины штриха наблюдается лишь для значительно более узких штрихов шириной меньше 0,1 мм¹.

Другое важное следствие разбираемого явления заключается в том, что в большинстве случаев фотографическое изображение оказывается более широким, чем находящаяся в контакте со слоем щель (диффузный ореол). Это имеет место тогда, когда количество освещения (экспозиция) в слое за пределами геометрической границы щели при данном времени освещения оказывается выше экспозиции, соответствующей порогу почернения для данного слоя. На рис. 1 горизонтальной пунктирной линией указана освещенность E_n , которая соответствует порогу почернения при некотором времени освещения t . С увеличением освещенности ширина фотографического изображения, как видно из рис. 1, растет ($d_2 > d_1$); освещенность в этом случае будет меняться по кривой (3). Явление увеличения ширины фотографического изображения звезды с ростом экспозиции (так называемый «закон диаметров») известно уже очень давно и исследовалось многочисленными авторами [2]. Начиная с 90-х годов прошлого столетия это явление легло в основу фотографической астрофотометрии, в которой яркость звезды определяют по диаметру ее фотографического изображения.

Исходя из схемы рис. 1а, можно представить себе и такие условия, при которых ширина фотографического изображения будет меньше ширины щели. Действительно, при малых экспозициях, когда плотность почер-

¹ В самое последнее время появилась работа бельгийского физика Фалла [11], посвященная этому же вопросу.

нения на изображении щели близка к порогу почернения, уменьшение освещенности вблизи границы щели, вызванное рассеянием света, может привести к тому, что количество освещения у краев изображения будет недостаточным для образования после проявления заметного почернения. В результате фотографическое изображение окажется более узким, чем сама щель.

Пограничные эффекты проявления

Впервые пограничный эффект проявления обнаружил еще в 1906 г. русский астроном С. К. Костинский [3]. Наблюдая за изображениями двойных звезд, С. К. Костинский заметил, что если изображение состоит из двух маленьких площадок, близко расположенных друг к другу, то на фотографическом изображении эффективные центры этих площадок часто смещаются, и расстояние между ними оказывается большим соответствующего расстояния на оптическом изображении. Это явление известно в литературе под названием явления Костинского.

Другой вид пограничного эффекта проявления известен в литературе под названием явления Эбергарда. Он заключается в следующем: при равномерном освещении некоторой площадки фотографического слоя с резкой границей и последующем проявлении ее плотность почернения не будет равномерной, как этого можно было ожидать; близ границы освещаемой площадки плотность почернения оказывается заметно большей, чем в середине ее. С другой стороны, при одинаковой засветке малого и большого полей плотность почернения малого поля оказывается большей, чем плотность почернения большого поля. Таким образом получается, что плотность почернения определенного участка фотографического слоя зависит не только от экспозиции непосредственно на данном участке, но и от распределения плотностей почернения в соседних участках фотографического слоя.

Эбергард [4] выдвинул предположение, что причина этих явлений заключается в накоплении по мере проявления внутри эмульсионного слоя продуктов реакции восстановления галонидного серебра и окисления проявителя, которое ведет к замедлению дальнейшего роста оптических плотностей. При проявлении изображений очень малого размера в слое и близ поверхности его продуктов реакции образуется мало, проявление не замедляется, в результате чего оптическая плотность почернения оказывается более высокой, чем при проявлении больших площадок изображения, когда продуктов реакции образуется много и затруднена боковая диффузия свежего проявителя. Аналогичной причиной объясняется и большая плотность почернения вдоль границы равномерно освещенного резко очерченного поля, по сравнению с его серединой: в этом случае происходит боковая диффузия к экспонированным местам фотографического слоя от соседних участков неэкспонированного фона.

Пограничные эффекты проявления тем сильнее, чем больше контраст изображения; поэтому их действия можно опасаться в тех случаях, когда контраст изображения велик, например в астро- или в спектрофотометрии. В кинематографии пограничные эффекты могут вызвать крайне нежелательные искажения звукозаписи, в связи с процессом многократного контрастирования кинофильмов.

Наиболее подробное исследование пограничных эффектов проявления принадлежит Н. Н. Валенкову [5]. Получая на регистрирующем микрофотометре микросенситометрические записи распределения оптической плотности почернения вдоль равномерно экспонированного поля,

Н. Н. Валенков убедился, что в ряде случаев оптическая плотность у краев заметно больше, чем в центре изображения, причем это явление сильно зависит от резкости края изображения. Н. Н. Валенков подробно исследовал пограничный эффект проявления в зависимости от формы изображения, рода проявителя, уровня освещенности и типа фотографического материала. Он заключил, что от первых трех факторов эффект проявления не зависит, а для крупнозернистых материалов он сильнее выражен, чем для мелкозернистых. Окончательный вывод Н. Н. Валенкова заключался в том, что пограничный эффект проявления ведет к сравнительно небольшим изменениям оптической плотности (лишь в редких случаях изменение плотности достигает 0,1) и что в спектрофотометрии и астрофотометрии их можно не учитывать.

Влияние условий проявления и состава проявителя на пограничный эффект проявления при многократном контрастировании исследовал Ю. И. Букин [6]. Он пришел к выводу, что величина пограничного эффекта проявления зависит от состава проявителя, а также от условий перемешивания проявителя во время проявления. Так, при проявлении с ватным тампоном эффект практически не наблюдается, при покачивании кюветы он выражен слабо, между тем как при вертикальном проявлении без перемешивания он значителен.

Наша задача заключалась в том, чтобы исследовать практическую значимость вышперечисленных эффектов, а также факторы, ведущие к их усилению или ослаблению. На основе результатов такого исследования мы стремились установить границы геометрических размеров изображений, при которых можно применять выводы макросенситометрии, а также величины поправок, которые необходимо вводить при переходе к полям малого размера.

С самого начала следует оговорить, что, основываясь на данных Н. Н. Валенкова о независимости пограничного эффекта проявления от формы изображения [5], мы в нашей работе ограничились случаем щели или штриха, т. е. изображений прямоугольной формы значительной длины (5—10 мм) и малой ширины, менявшейся в широких пределах. Это ограничение сильно облегчило фотометрирование оптических плотностей почернения на изображении, однако сделало выводы работы менее общими.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения эффектов рассеяния и проявления необходимо рассмотреть величину и геометрическое распределение оптической плотности почернения в фотографических изображениях щели разных линейных размеров. Последние, очевидно, можно получить двумя способами: а) проектируя на фотографическом слое с помощью какой-либо оптической системы изображение щели переменной ширины и б) копируя на фотографическом слое контактным способом узкие щели различной ширины со специально изготовленной миры.

Мы уже указывали, что пограничные явления сильно зависят от резкости края изображения. Поэтому распределение оптической плотности вдоль фотографического изображения щели при проекционном способе будет зависеть от свойств применяемой оптической системы, точнее говоря, от диаметра кружка рассеяния, которым передается светящаяся точка. При контактном способе результат будет зависеть от характера светового

пучка, освещающего слой (диффузный или параллельный пучок), а при освещении диффузным пучком — еще и от степени контакта между миры и слоем.

Проекционный способ осуществлялся путем изображения на фотографическом слое щели переменной ширины с помощью микрофотографического объектива резольвометра ГОИ [7] (микропланар $f=23,9$ мм; относительное отверстие 1 : 4,5). Ширина изображения щели менялась от 1,8 до 0,02 мм. Принимая во внимание задачи спектрального анализа и спектроскопии, мы, кроме того, получали фотографические изображения линий ртутного спектра в кварцевом спектрографе при различной ширине входной щели.

Контактный способ, исключающий из рассмотрения всякую оптическую систему, применялся нами в большей части опытов. Он осуществлялся путем копирования специальной миры, состоящей из прямоугольных прозрачных штрихов разной ширины на непрозрачном фоне. Были изготовлены две миры; штрихи различной ширины нарезались на делительной машине по слою серебра толщиной около 4 м, нанесенному на зеркальные стекла. Мира № 1 содержала 10 штрихов толщиной от 5 до 0,01 мм, с расстоянием между ними 5—10 мм, а мира № 2—11 штрихов толщиной от 0,5 до 0,006 мм. Мира вместе с исследуемым фотографическим материалом закладывалась в копировальную рамку особой конструкции, обеспечивающей достаточно хороший прижим миры к слою. Копирование миры на фотографический материал производилось двумя способами: при диффузном освещении — на копировальном станке с молочным стеклом, и в параллельном пучке света, образованном с помощью коллиматора, щель которого была освещена точечным источником света.

Для исследования зависимости формы характеристической кривой фотографического слоя от толщины штриха получали ряд контактных изображений миры при разных временах освещения (шкала времени).

Проявление. Как мы уже указывали во введении, неравномерность плотности почернения на равномерно экспонированном поле связана с тем, что образующиеся в процессе проявления в фотографическом слое продукты окисления проявителя и бромид тормозят дальнейший ход проявления. Поэтому естественно допустить, что хорошее перемешивание проявителя во время проявления должно уменьшать пограничные эффекты проявления. Для проверки этого предположения мы исследовали пограничные эффекты при различных условиях перемешивания проявителя, а именно при проявлении: 1) в проявительном приборе ГОИ [8], в котором перемешивание проявителя достигается путем вращения вертикального барабана с укрепленными на его поверхности фотографическими пластинками; 2) в горизонтальной кювете при непрерывном перемешивании проявителя с помощью резиновой кисти и 3) в кювете без всякого перемешивания проявителя. В наших опытах мы применяли метолгидрохиноновый проявитель № 1 по ГОСТ 2817—45 [8]. Все фотографические материалы проявлялись до коэффициента контрастности $\gamma = 1$. Температура проявителя всегда была $+20^\circ$. Остановка проявителя осуществлялась погружением в 1—2%-ный раствор уксусной кислоты; фиксирование производилось в кислом фиксаже.

Микрофотометрирование. С целью изучения распределения оптической плотности на изображениях штрихов миры на регистрирующем микрофотометре получались микроденситограммы с отпечатков миры. Масштаб увеличения при микрофотометрировании выбирался $10\times$, рабочая ширина щели фотоэлемента 0,02 мм, соотношение скоростей перемещения измеряемой и регистрирующей пластинок при записи 1 : 30,

т. е. 1 мм измеряемой пластинки изображался отрезком в 30 мм микроденситограммы. Примеры таких микроденситограмм приводятся ниже, на рис. 3 и 4. При рассмотрении микроденситограммы надо иметь в виду:

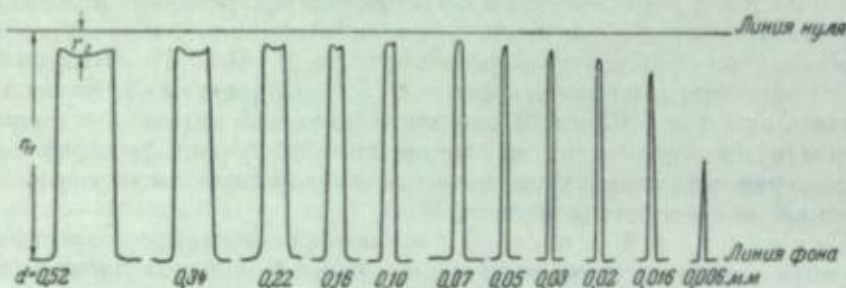


Рис. 3. Микроденситограмма Ц1 с пластинки, экспонированной в параллельном пучке.

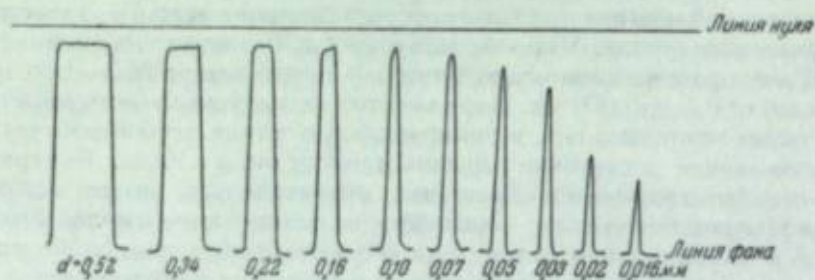


Рис. 4. Микроденситограмма Ц4 с пластинки, экспонированной в диффузном свете.

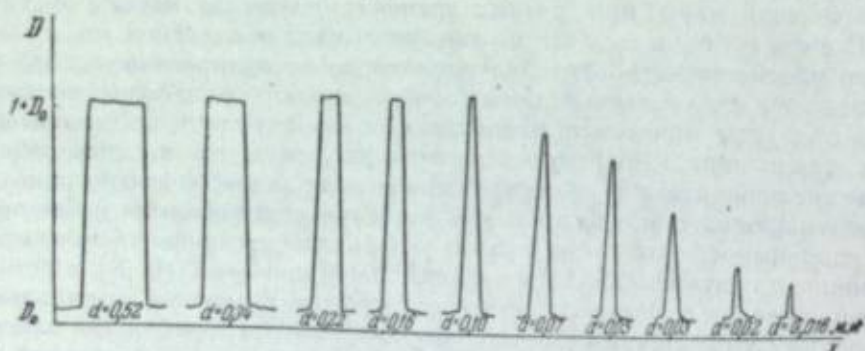


Рис. 5. Кривые распределения оптической плотности по ширине штриха (получены расчетом на микроденситограммы Ц4)

что регистрируемые отклонения гальванометра пропорциональны интенсивностям света, падающего на фотозлемент. Поэтому, чтобы перейти от микроденситограммы к кривой, характеризующей геометрическое распределение оптической плотности почернения D по полю, надо определить D по формуле $D = \lg \frac{r_1}{r_2}$, где r_1 — расстояние от нулевой линии записи до линии фона, а r_2 — расстояние от нулевой линии до линии записи в месте почернения (рис. 3, 4). Таким образом мы получаем значение оптической плотности над плотностью вуали. Такие пересчитанные кривые приведены на рис. 5.

Для каждой из этих микроденситограмм определялись величины $\Delta D = D_{\text{макс}} - D_{\text{мин}}$, т. е. разность оптических плотностей почернения у края и середины изображения для штрихов разной толщины.

Часть измерений производилась не на регистрирующем микрофотомере, а на объективном микрофотомере с прямым отсчетом МФ-2 при увеличении $20\times$ и рабочей ширине щели 0,15 мм. Специальными измерениями было проверено, что получаемые результаты не изменяются при уменьшении ширины щели и, следовательно, применяемая щель является достаточно узкой. Плотность изображения штриха измерялась 3 раза — у краев и в центре изображения. При ширине штриха $< 0,1$ мм измерялась только максимальная плотность в середине изображения.

По результатам измерений ряда изображений мира, получаемых контактным способом при разных временах освещения, строились характеристические кривые по шкале времени для разной ширины штриха. Кроме того, строились кривые зависимости плотности почернения от ширины штриха.

2. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПОЧЕРНЕНИЯХ РАЗНЫХ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ

Рассмотрение большого числа (более 70) микроденситограмм, подобных приведенным на рис. 3 и 4, привело к заключению, что геометрическое распределение плотности почернения поперек изображения штрихов разной ширины может быть двойного рода, в зависимости от условий экспонирования и обработки фотографического материала. В одних случаях (см., например, рис. 3) плотность почернения на краю изображения штриха оказывается заметно большей, чем в середине. По мере уменьшения ширины штриха зона постоянной плотности, лежащая в средней части изображения, постепенно уменьшается и приблизительно при ширине штриха $d = 0,3$ мм вовсе исчезает; при этом $D_{\text{мин}}$ растет. Начиная примерно с $d = 0,07$ мм плотность узкого штриха оказывается значительно больше плотности широкого. Как мы уже говорили, это увеличение плотности на краю штриха по сравнению с его серединой, а также преувеличенное значение плотности узких штрихов по сравнению с широкими являются выражениями пограничного эффекта проявления. При дальнейшем уменьшении ширины штриха ниже 0,07 мм плотность почернения начинает падать сначала медленно, а затем быстро. Это уменьшение плотности является выражением пограничного эффекта рассеяния.

В других случаях (см., например, рис. 4) плотность почернения у краев штриха и в его середине одинакова. Очевидно, в этих случаях пограничный эффект проявления отсутствует. Начиная приблизительно с $d = 0,07$ мм плотность изображения штриха уменьшается, как и в первом случае, по мере уменьшения ширины штриха, т. е. пограничный эффект рассеяния имеет место и во втором случае.

В нижеследующих таблицах приведены следующие данные для разных условий экспонирования и проявления, характеризующие геометрическое распределение плотности в фотографическом изображении штриха: величина $D_{\text{макс}}$ (у края изображения), $D_{\text{мин}}$ (в середине изображения) и разность $\Delta D = D_{\text{макс}} - D_{\text{мин}}$ для каждого штриха. Эти данные получены путем обработки микроденситограмм, а также из измерений отпечатков мира на объективном микроденситометре с прямым отсчетом.

Таблица 1

Освещение диффузным пучком
(несенсибилизированные спектральные пластинки)

№ пластины	Условия проявления	Ширина штриха мкм	D_{\max}	D_{\min}	ΔD
23	2 минуты без перемешивания проявителя	5,04	0,70	0,60	0,10
		2,93	0,70	0,60	0,10
		1,00	0,67	0,58	0,09
		0,50	0,67	0,59	0,08
		0,31	0,63	0,59	0,04
		0,11*	0,70		
40	То же	5,04	1,00	0,90	0,10
		2,93	1,00	0,90	0,10
		1,00	1,00	0,95	0,05
		0,50	1,00	0,95	0,05
		0,31	1,05	1,00	0,05
38	»	2,93	0,27	0,27	0
		1,00	0,27	0,27	0
		0,50	0,27	0,27	0
		0,31	0,26	0,26	0
19	»	5,04	0,68	0,62	0,06
		2,93	0,70	0,65	0,05
		1,00	0,68	0,64	0,04
		0,50	0,68	0,64	0,04
		0,31	0,68	0,64	0,04
32	2 минуты при перемешивании проявителя кистью	2,93	0,85	0,85	0
		1,00	0,84	0,84	0
		0,50	0,85	0,85	0
		0,31	0,83	0,83	0
7	То же	0,52	1,02	1,02	0
		0,34	1,00	1,00	0
		0,22	0,98	0,98	0
		0,16	1,01	1,01	0
12	»	0,52	0,74	0,74	0
		0,34	0,74	0,74	0
		0,22	0,73	0,73	0
		0,16	0,72	0,72	0

* Мы не приводим данных для штрихов шириной $< 0,1$ мкм, так как в этих случаях плотность всегда максимальна в середине штриха и, следовательно, пограничный эффект проявления не может быть охарактеризован величиной ΔD .

Из рассмотрения экспериментальных данных, небольшая часть которых приведена в табл. 1 и 2, мы приходим к следующим выводам.

1. Пограничный эффект проявления очень сильно зависит от условий экспонирования фотографического материала. Если граница освещенного поля на фотографическом материале достаточно резка (у нас — случай копирования микры в параллельном пучке), пограничный эффект проявления может вызвать весьма значительное увеличение плотности на краю поля, достигающее в некоторых случаях до $\Delta D = 0,2$. При уменьшении резкости границы освещенного поля (у нас — случай копирования микры

Таблица 2

Освещение параллельным пучком
(несенсибилизированные спектральные пластинки)

№ пластины	Условия проявления	Ширина штриха мкм	D_{\max}	D_{\min}	ΔD
159	2 минуты без перемешивания проявителя	0,52	0,88	0,70	0,18
		0,34	0,86	0,76	0,10
		0,22	0,87	0,77	0,10
		0,16	0,87	0,82	0,05
		0,10*	0,84	0,82	0,02
112	То же	0,52	0,90	0,67	0,23
		0,34	0,90	0,71	0,19
		0,22	0,87	0,80	0,07
		0,16	0,92	0,86	0,06
		0,10	0,83	0,79	0,04
93	»	0,52	1,34	1,12	0,22
		0,34	1,32	1,12	0,20
		0,22	1,30	1,17	0,13
		0,16	1,30	1,17	0,13
		0,10	1,30	1,26	0,04
108	2 минуты при перемешивании проявителя кистью	0,52	1,12	0,99	0,13
		0,34	1,12	0,99	0,13
		0,22	1,22	1,11	0,11
		0,16	1,28	1,23	0,05
		0,10	1,26	1,23	0,03
162	То же	0,52	0,65	0,53	0,12
		0,34	0,63	0,56	0,07
		0,22	0,65	0,56	0,09
		0,16	0,65	0,60	0,05
		0,10	0,65	0,60	0,05
159	2 минуты в проявителем приборе	0,52	0,88	0,70	0,18
		0,34	0,86	0,76	0,10
		0,22	0,87	0,77	0,10
		0,16	0,87	0,82	0,05
		0,10	0,84	0,82	0,02

* Так же, как и в табл. 1, и по той же причине мы не приводим данных для штрихов шириной $< 0,1$ мкм.

в диффузном пучке) пограничный эффект проявления значительно слабее и лишь для некоторых крайних случаев ΔD может достигать 0,1.

2. Весьма эффективным средством для понижения, а во многих случаях — полного устранения пограничного эффекта проявления, является тщательное перемешивание проявителя (путем проявления с кистью или в проявителем приборе ГОИ).

3. Величина пограничного эффекта проявления зависит от плотности почернения. При малых плотностях ($D < 0,3$) пограничный эффект незначителен.

В табл. 3 собраны данные о величинах D_{\max} , D_{\min} , ΔD для двух высокочувствительных панхроматических пленок, условно обозначаемых А и Б. Пленка Б характеризуется более крупными размерами эмульсионных кристаллов, чем пленка А.

Таблица 3

Освещение параллельным пучком

№ пленки	Фотогр. материал	Условия проявления	Ширина штриха d (мм)	D_{max}	D_{min}	ΔD
15	Пленка А	4 минуты без перемешивания проявителя	0,52	1,28	1,08	0,20
			0,34	1,22	1,06	0,14
			0,22	1,28	1,28	0
			0,16	1,28	1,28	0
			0,10	1,33	1,33	0
14	То же	То же	0,52	1,12	1,02	0,10
			0,34	1,10	1,02	0,08
			0,22	1,02	1,02	0
			0,16	1,04	1,04	0
			0,10	1,04	1,04	0
9	"	4 минуты при перемешивании проявителя кистью	0,52	1,02	1,02	0
			0,34	1,04	1,04	0
			0,22	1,00	1,00	0
			0,16	1,02	1,02	0
2	"	4 минуты в проявительном приборе	0,52	0,63	0,63	0
			0,34	0,61	0,61	0
			0,22	0,64	0,64	0
			0,16	0,65	0,65	0
7	Пленка Б	4 минуты без перемешивания проявителя	0,52	0,40	0,40	0
			0,34	0,44	0,44	0
			0,22	0,48	0,48	0
			0,16	0,46	0,46	0
16	То же	4 минуты с перемешиванием проявителя кистью	0,52	1,20	1,20	0
			0,34	1,20	1,14	0,06
			0,22	1,15	1,15	0
			0,16	1,16	1,16	0
34	"	4 минуты в проявительном приборе	0,52	0,78	0,78	0
			0,34	0,83	0,83	0
			0,22	0,81	0,81	0
			0,16	0,80	0,80	0

Из табл. 3, видно, что для разных фотографических материалов величина пограничного эффекта проявления оказывается различной: у мелкозернистого материала (спектральные пластинки) она более значительна, чем у высокочувствительных пленок. У пленки Б рассматриваемый эффект почти полностью отсутствует. В этом пункте наши результаты расходятся с данными Н. Н. Валенкова [5]. Объяснить полученные результаты, как нам кажется, можно тем, что при сильном рассеянии света в слое, имеющем место у высокочувствительных материалов с крупными эмульсионными кристаллами, изображение штриха оказывается менее резким, что и вызывает ослабление пограничного эффекта.

До сих пор мы излагали результаты для изображений штрихов разной толщины, полученных контактным способом. Аналогичные исследования были нами проведены для изображений штрихов разной толщины, полученных проекционным способом с помощью микрофотогра-

фического объектива резольвометра ГОИ. В этом случае некоторый пограничный эффект проявления имел место лишь при условиях проявления пластинок без перемешивания. Путем перемешивания проявителя этот эффект полностью устранялся. Пограничный эффект рассеяния, напротив, имел место во всех исследованных случаях.

3. ЗАВИСИМОСТЬ СУММАРНОЙ ПЛОТНОСТИ ПОЧЕРНЕНИЯ И ФОРМЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ОТ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Рассмотрим теперь более подробно зависимость величины суммарной плотности фотографического почернения от линейных размеров последнего. Обработка описанных выше микроденситограмм, а также дополнительные измерения на микрофотометре МФ-2 плотностей изображений отдельных штрихов на отпечатках миры дали нам возможность построить кривые зависимости плотности D от логарифма ширины штриха ($\lg d$) для разных фотографических материалов, условий экспонирования и обработки.

Рассмотрим сначала результаты, полученные при таких условиях, когда пограничные эффекты проявления не наблюдаются (диффузное освещение слоя при копировании миры, проявление с перемешиванием проявителя).

На рис. 6 приведен для примера ряд кривых зависимости D от $\lg d$. Каждая кривая является результатом измерения одной пластинки с изображением миры, полученным при определенном времени экспонирования. Видно, что при любом времени экспонирования плотность изображения штриха остается постоянной при уменьшении его ширины приблизительно до 0,1 мм. При дальнейшем уменьшении ширины штриха плотность почернения начинает заметно уменьшаться; это уменьшение плотности, как было упомянуто выше, можно объяснить эффектом рассеяния света в слое.

На рис. 7 приведены характеристические кривые (по шкале времени) для штрихов разной ширины, соответствующие кривым рис. 8. Как видно из рис. 7, для штрихов шириной 0,50; 0,34; 0,22; 0,16 и 0,10 мм характеристические кривые совпадают. При $d = 0,07$ мм впервые наблюдается уменьшение плотностей почернений для всех экспозиций, и характеристическая кривая перемещается вправо приблизительно параллельно самой себе. Это приводит к кажущемуся уменьшению светочувствительности фотографического материала. При дальнейшем уменьшении ширины штриха характеристическая кривая перемещается все сильнее, т. е. светочувствительность фотографического материала как бы продолжает падать. Аналогичная картина наблюдалась нами во всех случаях, когда отсутствовал погра-

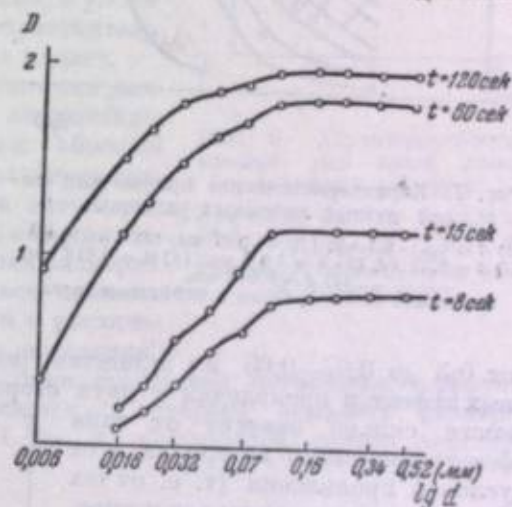


Рис. 6. Зависимость плотности почернения от логарифма ширины штриха. Пластинки экспонированы в диффузном свете.

ничный эффект проявления. Кажущееся падение светочувствительности фотографического материала при экспонировании на нем штрихов весьма малой ширины, вызванное наличием пограничного эффекта рассеяния, очень велико. Так, в среднем

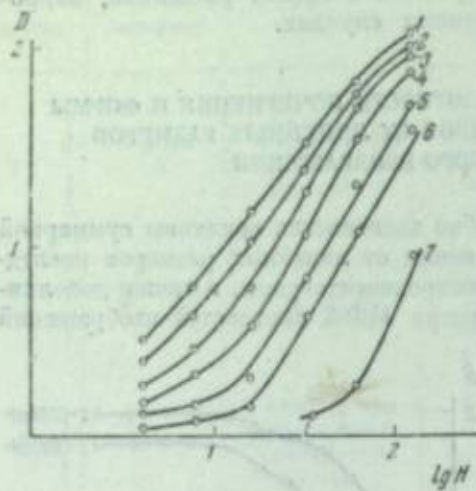


Рис. 7. Характеристические кривые для полей разных линейных размеров:

(1) $d = 0,5 - 0,1$ мм; (2) $d = 0,07$ мм; (3) $d = 0,05$ мм; (4) $d = 0,03$ мм; (5) $d = 0,02$ мм; (6) $d = 0,016$ мм; (7) $d = 0,006$ мм.
Пластины экспонированы в диффузном свете.

от 0,3 до 0,07—0,05 мм вследствие взаимного перекрывания пограничных эффектов проявления с двух сторон штриха. Это возрастание плотности сильно зависит от типа

фотографического материала и от условий проявления (т. е. от тех факторов, которые как раз и определяют величину пограничного эффекта проявления) и в некоторых случаях может быть весьма значительным. Начиная с ширины штриха $d = 0,07 - 0,05$ мм появляется обратная тенденция — уменьшение плотности, вызванное эффектом рассеяния света, роль которого возрастает с уменьшением ширины штриха. Такой ход изменения плотности с шириной штриха приводится на рис. 8. В этом случае (несенсибилизированные спектральные пластины, экспонированные в параллельном пучке и проявленные без перемешивания проявителя) пограничный эффект проявления велик и поэтому возрастание плотности весьма значительно. Кривые зависимости D от $\lg d$ были получены и для других материалов и условий проявления. Для пайхроматических пленок А и Б возрастание плотности для штрихов шириной от 0,3 до 0,07 мм невелико или отсутствует вовсе, так как для них погра-

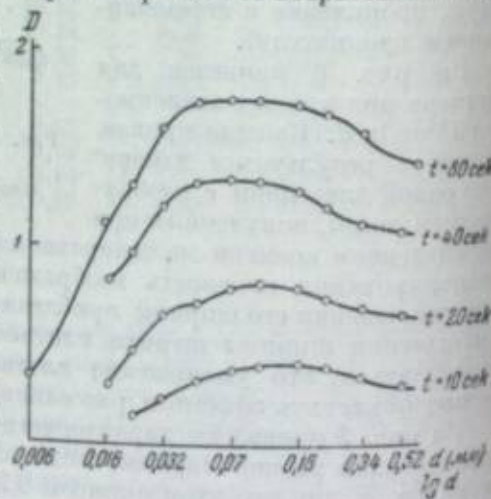


Рис. 8. Зависимость плотности почернения от логарифма ширины штриха. Пластины экспонированы в параллельном пучке.

ничный эффект проявления велик и поэтому возрастание плотности весьма значительно. Кривые зависимости D от $\lg d$ были получены и для других материалов и условий проявления. Для пайхроматических пленок А и Б возрастание плотности для штрихов шириной от 0,3 до 0,07 мм невелико или отсутствует вовсе, так как для них погра-

ничный эффект проявления выражен гораздо слабее. Уменьшение плотности на изображениях штрихов шириной $d < 0,07 - 0,05$ мм, вызванное эффектом рассеяния, имеет место для всех исследованных фотографических материалов.

На рис. 9 приведены характеристические кривые для штрихов разной ширины, соответствующие кривым рис. 8. Мы видим, что с уменьшением ширины штриха характеристическая кривая перемещается сначала влево, соответственно общему повышению плотности, вызванному преобладающим влиянием микроэффекта проявления, а затем вправо, соответственно уменьшению плотности, вызванному преобладающим влиянием эффекта рассеяния. Следовательно, с уменьшением ширины штриха светочувствительность сначала растет, а затем падает.

Из приведенных экспериментальных данных можно сделать следующее заключение: граница применимости выводов обычной сенситометрии к случаю малых размеров экспонируемого поля при наличии значительного пограничного эффекта проявления лежит около 0,5—0,3 мм; при меньших размерах начинает существенно сказываться сначала эффект проявления, приводящий к увеличению плотности, а затем эффект рассеяния, приводящий к ее уменьшению. При отсутствии пограничного эффекта проявления эта граница смещается в сторону меньших размеров изображения примерно до 0,1 мм и обусловлена только эффектом рассеяния.

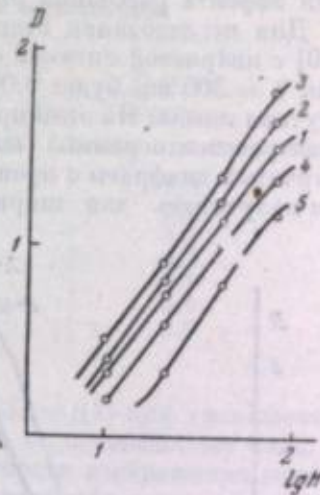


Рис. 9. Характеристические кривые для полей разных линейных размеров:

(1) $d = 0,50$ мм; (2) $d = 0,22$ мм; (3) $d = 0,10$ мм; (4) $d = 0,022$ мм; (5) $d = 0,016$ мм.
Пластины экспонированы в параллельном пучке.

4. ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ И ПОЛОЖЕНИЯ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ, ПОЛУЧЕННОЙ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОГРАФА, ОТ ШИРИНЫ ЩЕЛИ ПОСЛЕДНЕГО

Как мы уже указывали во введении, фотографическая фотометрия малых полей особенно часто применяется в спектроскопии и спектральном анализе. Поэтому представляет интерес специально рассмотреть зависимость формы и положения монохроматической характеристической кривой от ширины щели спектрографа.

Известно, что для линейчатого спектра монохроматическая освещенность в фокальной плоскости спектрографа не зависит от ширины его входной щели. Это справедливо до тех пор, пока не становятся существенными явления дифракции, т. е. до ширины щели, близкой к так называемой «нормальной ширине» щели, определяемой как $d_{\text{норм}} = \lambda \frac{f}{D}$, где f — фокусное расстояние, D — диаметр объектива коллиматора [9]. Отсюда следует, что для ширины щели, превышающей «нормальную»¹ в 4—5 раз,

¹ Заметим, что «нормальная ширина» щели составляет обычно тысячные доли миллиметра.

плотность почернения на фотографическом изображении линии не должна была бы зависеть от ширины входной щели. Однако вследствие существования эффекта рассеяния это оказывается не так.

Для исследования этого вопроса мы применили спектросенситометр [10] с кварцевой оптикой со светосилой 1 : 5. Нормальная ширина щели для $\lambda = 300 \text{ м}\mu$ будет 0,0015 мм. Источником света служила кварцевая ртутная лампа. На этом приборе по шкале освещенности экспонировались спектросенситограммы; шкала освещенности осуществлялась набором дырчатых диафрагм с пропусканием от 100 до 0,4%. Спектросенситограммы получались для ширины входной щели 1; 0,3; 0,07 и 0,02 мм.

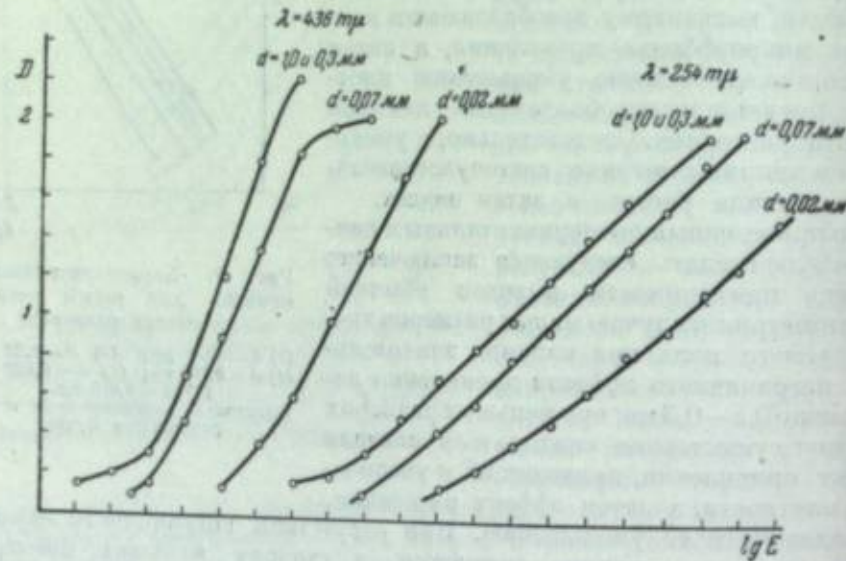


Рис. 10. Монохроматические характеристические кривые при различной ширине входной щели спектрографа.

Плотности почернения полей спектросенситограммы измерялись на объективном микрофотометре с прямым отсчетом. Монохроматические характеристические кривые строились для длин волн $\lambda = 436, 404, 365, 334, 300, 280$ и $254 \text{ м}\mu$.

На рис. 10 изображены группы монохроматических характеристических кривых при разной ширине входной щели спектрографа для линий $\lambda = 436$ и $254 \text{ м}\mu$. Из рисунка видно, что при ширине щели $d = 0,07 \text{ мм}$ плотности изображений линий оказываются меньшими по сравнению с плотностями при ширине щели 0,3 и 1,0 мм и монохроматическая характеристическая кривая перемещается в сторону больших экспозиций, т. е. светочувствительность как бы уменьшается. Это смещение характеристической кривой является прямым следствием эффекта рассеяния. При уменьшении ширины щели до 0,02 мм плотности убывают еще сильнее. В табл. 4 приведены данные о смещении характеристических кривых ($\Delta \lg H_\lambda$) при уменьшении ширины щели от 1 до 0,07 мм и от 1 до 0,02 мм для 7 длин волн. В последнем столбце указано, во сколько раз «упала» светочувствительность при ширине щели в 0,02 мм, по сравнению со щелью шириной 1,0 мм.

Можно считать, что в пределах погрешности опыта падение светочувствительности для всех длин волн одинаково, т. е. что кривая энергии

Таблица 4

Смещение характеристических кривых ($\Delta \lg H_\lambda$) при уменьшении ширины входной щели спектрографа

$\lambda \text{ м}\mu$	1—0,07 мм $\Delta \lg H_\lambda$	1—0,02 мм $\Delta \lg H_\lambda$	S_λ	
			(1 мм)	(0,02 мм)
436	0,20	0,80		6,3
404	0,22	0,77		5,9
365	0,30	0,70		5,0
334	0,40	0,80		6,3
300	0,30	0,76		5,8
280	0,32	0,74		5,5
254	0,24	0,84		6,9

ческой спектральной светочувствительности $\lg S_\lambda = f(\lambda)$ при уменьшении ширины щели от 1 до 0,02 мм сохраняет форму, но перемещается вниз.

Полученные результаты о зависимости плотности изображения спектральных линий от ширины входной щели спектрографа в очень большой степени зависят от точности фокусировки линий по спектру. Приведенные нами данные относятся к тому случаю, когда все спектральные линии одинаково хорошо сфокусированы. Не во всех спектральных приборах этого удается достичь, иногда имеет место значительное искривление фокальной плоскости. В этом случае падение светочувствительности фотографического материала при уменьшении ширины щели спектрографа оказывается различным для разных спектральных линий, и вследствие этого производить фотографическое фотометрирование спектра при узкой входной щели крайне опасно; это в особенности относится к работе со спектральными приборами большой светосилы.

Хочется особенно подчеркнуть огромное значение правильного учета микроэффекта рассеяния в фотографической спектрофотометрии. Действительно, табл. 4 показывает, что если не принять во внимание этого чисто фотографического эффекта, то при изменении ширины входной щели спектрографа от 1,0 до 0,02 мм легко прийти к ложному выводу о том, что интенсивность спектральных линий в фокальной плоскости уменьшилась в 5—7 раз, в то время как в действительности она осталась неизменной.

ВЫВОДЫ

Пограничные эффекты проявления и рассеяния света устанавливают определенные пределы применимости выводов обычной сенситометрии к случаям экспонирования на фотографическом слое изображений малых размеров. Так как пограничный эффект проявления сильно зависит от резкости краев изображения и с уменьшением резкости исчезает, то при практической работе можно опасаться возникновения сколько-нибудь значительных пограничных эффектов проявления лишь при очень контрастных объектах фотографирования и при применении объективов, дающих изображение высокого качества. Пограничный эффект рассеяния, напротив, имеет место во всех случаях и поэтому правильный учет его особенно важен. Уменьшение линейных размеров экспонируемого поля ниже 0,1 мм приводит (при отсутствии эффекта проявления) к уменьшению плотности почернения, полученного при данной экспозиции, т. е. как бы

к уменьшению светочувствительности. Это кажущееся уменьшение светочувствительности может быть весьма значительным; так, при переходе к полям линейного размера 0,02 мм светочувствительность падает в 5—8 раз.

Мы рассмотрели конкретные следствия, к которым приводит эффект рассеяния света лишь в одной области применения фотографической фотометрии — спектроскопии. Надо думать, что и во многих других отраслях фотографии, имеющих дело с изображением деталей малых размеров и в особенности с фотометрированием их, пограничный эффект рассеяния имеет не меньшее значение.

В заключение выражаю благодарность профессору Ю. Н. Гороховскому за постановку данной работы и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Баранов. Вопросы теории фотографического воспроизведения. Гостехиздат, 1949.
2. F. Ross. The Physics of the Developed Photographic Image. New York, 1924.
3. С. К. Костинский. Изв. Главной Пулковской обсерватории, т. 1, № 11; т. 2, № 14.
4. К. Миз. Теория фотографического процесса. Гостехиздат, 1949.
5. Н. Н. Валенков. Zis. wiss. Phot., 27, 236, 1929.
6. Ю. И. Букин. Кинофотохим. пром., 5, № 7, 40, 1939.
7. Ф. Л. Бурмистров. Кинофотохим. пром., 5, вып. 11—12, 83, 1939.
8. ГОСТ 2817-45. Метод общесенситометрического испытания.
9. С. Л. Манделъштам. Введение в спектральный анализ, стр. 105, Гостехиздат, 1946.
10. Ю. Н. Гороховский. Тр. ГОИ, 14, 321, 1941.
11. L. Falla. Sc., L. Ind. phot., 20, 449, 1949.

Л. П. МОРОЗ

РАЗРЕШАЮЩАЯ СИЛА СОВОКУПНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО СЛОЯ И АБЕРРАЦИОННОГО ОБЪЕКТИВА

При изучении свойств регистрируемого конечным приемником изображения, которое образуется в оптическом приборе, последний необходимо рассматривать как совокупность оптических систем и экранов. В простейшем случае оптический прибор состоит из одной оптической системы и одного экрана. Фотографирующий прибор является частным случаем оптического прибора, экраном которого является светочувствительный слой.

Общим для оптической системы и экрана прибора является их способность преобразовать каждый бесконечно-малый элемент преобразуемого поля в пятно рассеяния с некоторым распределением энергии. Если оставаться в пределах узкой области спектра, то распределение энергии в пятне рассеяния, образуемом оптической системой, определяется размерами и формой выходного зрачка системы и ее волновой аберрацией по зрачку для заданного участка поля зрения. При этом фокусное расстояние системы определяет лишь масштаб пятна рассеяния энергии так же, как масштаб изображения, наводимого на экран прибора. Распределение энергии в пятне рассеяния, в которое светочувствительный слой (экран прибора) преобразует каждый бесконечно-малый элемент наводимого на него поля, определяется рассеивающими свойствами слоя. Рассеивающие свойства оптической системы прибора и экрана прибора имеют существенное значение для величины разрешающей силы их совокупности, т. е. целого прибора.

Для определения разрешающей силы часто применяют тест-объекты в виде решеток переменной частоты, состоящих из светлых и темных полос одинаковой ширины, параллельных друг другу. Мы также будем исходить из такого тест-объекта.

1. ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПРИБОРА

Пусть изображение рассматривается в микроскоп через оптическую систему прибора тест-объекта, абсолютно контрастного, освещенного узкой областью спектра. Вследствие того, что система преобразует каждый бесконечно-малый элемент поля в пятно рассеяния и, соответственно, каждую линию в полосу с некоторым распределением энергии, наблюдатель увидит, что контрастность K_{10} изображений решеток различной частоты N' различная и, вообще говоря, убывает с ростом частоты решетки.

Под контрастностью понимается отношение разности между светлым и темным к светлому. Контрастность K_{i0} относится к осям изображений светлой и темной полос решетки. Когда контрастность K_{i0} убывает до некоторого граничного значения для данных условий наблюдения, то наблюдатель перестает различать штрихи решетки соответствующей частоты и таким образом устанавливает визуальную разрешающую силу оптической системы прибора, например фотографического объектива. Контрастность K_{i0} изображения решетки заданной частоты зависит от размера и формы выходного зрачка системы и от волновой aberrации по зрачку системы. Она не зависит от масштаба изображения, т. е. от фокусного расстояния системы.

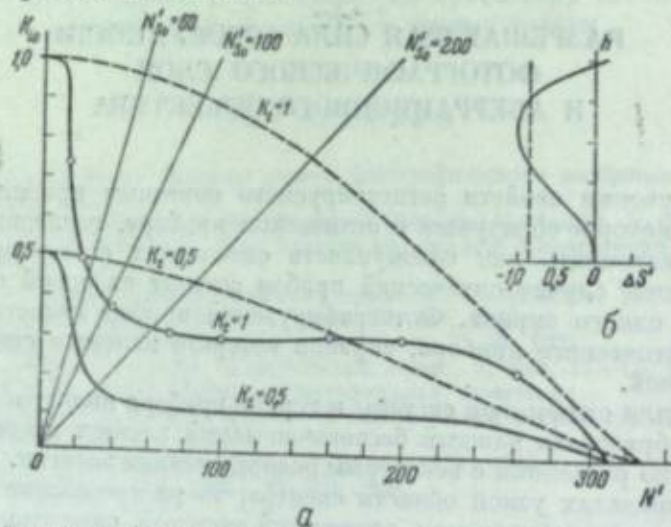


Рис. 1. а — функция контрастности для центра поля объектива Тессар; б — кривая продольной сферической aberrации.

Можно измерить и графически представить функцию $K_{i0} = K_{i0}(N')$ для заданного участка поля зрения системы и для заданной плоскости фокусировки. Будем называть эту функцию *функцией контрастности*.

В качестве иллюстрации на рис. 1, а представлена функция контрастности $K_{i0}(K_t=1)$ для центра поля объектива Тессар $f = 300$, $1:4,5$ при $\lambda = 675$ мк в наилучшей плоскости фокусировки. На этом же рисунке пунктиром показана функция контрастности K_{i0} , которая имела бы место, если бы этот объектив был свободен от сферической aberrации. Сравнение обоих графиков показывает, что в рассматриваемом случае визуальная разрешающая сила aberrационного объектива, определяемая по абсолютно контрастному тест-объекту, лишь незначительно отличается от безaberrационного в условиях, когда, например, порог контрастной чувствительности $K_p = K_{i0} = 0,20$, что в действительности и наблюдается. Однако при этом вид функций контрастности в обоих случаях существенно различный.

Можно убедиться, что для тест-объектов рассматриваемого вида переход от контрастности K_{i0} изображения решетки, которая имеет место, когда тест-объект абсолютно-контрастен, т. е. $K_t = 1$, к контрастности K_t для тест-объектов с контрастностью $K_t < 1$ всегда осуществляется с помощью выражения:

$$K_t = \frac{K_{i0} K_t}{1 + (1 - K_{i0})(1 - K_t)} \quad (1)$$

На рис. 1 показаны также кривые $K_t = K_t(N')$ при контрастности тест-объекта $K_t = 0,5$ для рассматриваемого фотографического объектива, обладающего сферической aberrацией, и для безaberrационного (пунктиром).

На рис. 1б показана кривая продольной сферической aberrации, которой соответствует рассматриваемая функция контрастности, и пунктиром показана плоскость фокусировки, к которой она относится.

На рис. 2 показана функция контрастности для плоско-выпуклой линзы $f = 117$ мм, $D = 67$ мм при $\lambda = 675$ мк в центре поля. Пунктиром показана функция контрастности для такой же безaberrационной системы.

В фотографических объективах часто, в особенности для участков поля зрения вне оптической оси, пятно рассеяния энергии, представляющее изображение бесконечно-малого элемента поля, можно считать для заданного направления штрихов решетки состоящим из эффективной (каустической) части, в которой сосредоточена большая часть энергии, распределенная более или менее равномерно,

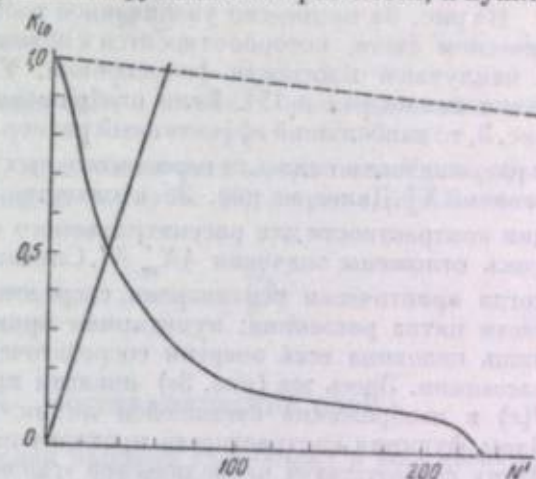


Рис. 2. Функция контрастности для плоско-выпуклой линзы.

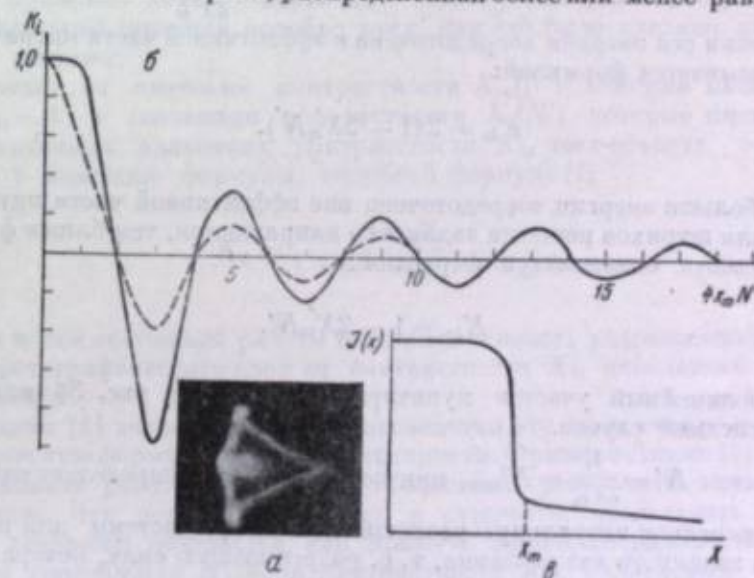


Рис. 3. а — увеличенное изображение «точки» в монохроматическом свете; б — функция контрастности; в — кривая распределения энергии и изображения светящейся линии.

и из фона вне эффективной части. Светящаяся линия, надлежащим образом ориентированная, изображается в этом случае в виде полосы некоторой ширины $2X'_m$, которую можно принять равномерно

освещенной, и из размытого фона. Очевидно, что наибольший эффективный размер пятна рассеяния определяет разрешающую силу. Наличие хроматической ошибки при фотографировании на панхроматических слоях делает рассматриваемый случай еще более частым. Поэтому этот случай имеет большое практическое значение в фотографических объективах.

На рис. 3а приведено увеличенное изображение «точки» в монохроматическом свете, которое относится к объективу Тессар $f = 300$ мм, $1 : 4,5$ в наилучшей плоскости фокусировки. Угловое расстояние светящейся точки от оси равно 15° . Если изображение точки ориентировано как на рис. 3, то наибольший эффективный размер $2X'_m$ ориентирован вертикально, и разрешающая сила для горизонтальных штрихов определяется этим значением $2X'_m$. Далее, на рис. 3б в качестве иллюстрации приведены функции контрастности для рассматриваемого общего случая. По оси абсцисс здесь отложены значения $4X'_m N'$. Сплошная кривая относится к случаю, когда практически вся энергия сосредоточена в пределах эффективной части пятна рассеяния; пунктирная кривая относится к случаю, когда лишь половина всей энергии сосредоточена в эффективной части пятна рассеяния. Здесь же (рис. 3в) показан характер распределения энергии $J(x)$ в изображении светящейся линии для рассматриваемого случая. Здесь функция контрастности проходит несколько раз нулевое значение. Этому соответствует периодическое «гашение» разрешающей силы и «негативизация» изображения решеток надлежащей частоты (минимумы кривой). Важная для определения разрешающей силы монотонная часть кривой K_{i0} , которая начинается при значении $4X'_m N' = 2$, т. е. при $N' = \frac{1}{2X'_m}$, и кончается при $4X'_m N' = 1$, т. е. при $N' = \frac{1}{4X'_m}$, в случае, когда практически вся энергия сосредоточена в эффективной части пятна рассеяния, описывается формулой:

$$K_{i0} = 2(1 - 2X'_m N'). \quad (2)$$

Чем больше энергии сосредоточено вне эффективной части пятна рассеяния для штрихов решетки заданного направления, тем ближе функция контрастности описывается формулой:

$$K_{i0} = 1 - 2X'_m N'. \quad (2')$$

Прямолинейный участок пунктирной кривой на рис. 3б иллюстрирует последний случай.

Значение $N' = \frac{1}{2X'_m} = N'_{\text{виз}}$, при котором $K_{i0} \cong 0$, определяет наблюдаемую в микроскоп визуальную разрешающую силу системы для штрихов решетки заданного направления, т. е. разрешающую силу, которая имела бы место на беззернистом светочувствительном слое, когда энергия в пятне рассеяния распределена описанным выше образом.

С помощью формулы (1) можно переходить от выражения для K_{i0} ($K_i = 1$) к выражению для K_i . Приближенно можно выражение для K_i написать в виде:

$$K_i = 2K_t(1 - 2X'_m N'). \quad (3)$$

Для безабберационной системы с круглым отверстием распределение энергии в пятне рассеяния определяется дифракцией. Вычисленная функция контрастности K_{i0} в этом случае хорошо описывается эмпирической формулой:

$$K_{i0} = 1 - e^{-1,22 \frac{N'_R}{N'}}, \quad (4)$$

где N'_R — рэлеевская разрешающая сила в штрихах на 1 мм в плоскости изображения.

Функции контрастности K_i при различных значениях K_t , которые также можно получить с помощью формулы (1), хорошо описываются эмпирической формулой:

$$K_i = K_t(1 - e^{-(0,4K_t + 0,5)(1 - 1,22 \frac{N'_R}{N'})}). \quad (5)$$

2. ЭКРАН ПРИБОРА — ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ СЛОЙ

Пусть на фотографический слой наложен тест-объект в виде решеток различной частоты одинаковой контрастности $K_t = 1$. Вследствие светорассеяния слой изменяет контрастность решеток таким образом, что она убывает с ростом частоты решетки. Частота решетки, при которой контрастность достигает некоторого граничного значения, определяет разрешающую способность N'_s слоя. Фотографический слой можно характеризовать функцией контрастности $K_{s0} = K_{s0}(N')$ для заданного режима фотографического процесса подобно тому, как это было сделано для оптической системы.

Переход от значений контрастности $K_{s0}(N')$, которые имеют место при $K_{t0} = 1$, к значениям контрастности $K_s(N')$, которые имеют место при различных значениях контрастности K_{t0} тест-объекта, осуществляется с помощью формулы, подобной формуле (1):

$$K_s = \frac{K_{s0} K_{t0}}{1 + (1 - K_{s0})(1 - K_{t0})}.$$

Для целей настоящей работы важна зависимость разрешающей способности фотографического слоя от контрастности K_{t0} наводимого на него тест-объекта.

Сэндвик [1] экспериментально исследовал эту зависимость и получил эмпирическую формулу для этой зависимости. Фризер и Линке [2] в 1938 г. опубликовали работу, в которой обосновали результаты, полученные Сэндвиком. Эти результаты можно, в сущности, представить для широкого диапазона контрастов как прямую пропорциональность разрешающей способности N'_s слоя контрастности K_{t0} налагаемых на слой решеток, т. е.

$$N'_s = K_{t0} N'_{s0}, \quad (6)$$

где N'_{s0} — разрешающая способность слоя при $K_{t0} = 1$.

Этот результат подтвердился и в экспериментальных исследованиях автора.

1. РАЗРЕШАЮЩАЯ СИЛА СОВОКУПНОСТИ ОБЪЕКТИВА И ФОТОГРАФИЧЕСКОГО СЛОЯ

Решение... разрешающей способности... разрешающей способности... разрешающей способности...

(4)

Если известна... разрешающей способности... разрешающей способности...

(5)

Если известна... разрешающей способности... разрешающей способности...

На рис. 1 изображены три прямые... разрешающей способности... разрешающей способности...

Таким образом, если известна... разрешающей способности... разрешающей способности...

Раководствуясь, что... разрешающей способности... разрешающей способности...

4. РАЗРЕШАЮЩАЯ СИЛА Np' СОВОКУПНОСТИ ОБЪЕКТИВА И ФОТОГРАФИЧЕСКОГО СЛОЯ В НЕКОТОРЫХ СЛУЧАЯХ

1. Пусть оптическая система прибора безаберрационна [3]. Решение уравнения (7) для этого случая хорошо описывается формулой:

Np' = Kr * Nso' * (1 - e^(-Nr'/Kr * Nso')), (8)

где Nr' - рэлеевская разрешающая сила объектива, выраженная в штрихах на 1 мм; Nso' - разрешающая способность слоя для контрастности тест-объекта, равной единице; Kr - контрастность тест-объекта.

Некоторые значения Nr'/Nso', вычисленные по этой формуле, представлены в нижеследующей таблице:

Table with 2 rows and 10 columns. Row 1: Nr'/Nso' values (1/16, 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 8, 16). Row 2: Np'/Nso' values (1.03, 1.06, 1.13, 1.27, 1.58, 2.31, 4.08, 8.00, 16.00).

Рассмотрение таблицы показывает, что когда рэлеевская разрешающая сила Nr' равна разрешающей способности слоя Nso' = Kr * Nso' для контрастности Kr предмета, то фотографическая разрешающая сила прибора в 1,58 раза хуже рэлеевского значения для объектива. Необходимо, чтобы рэлеевская разрешающая сила объектива в несколько раз (4-5 раз) превосходила разрешающую способность слоя, чтобы при фотографировании получить разрешающую способность слоя. Необходимо, чтобы разрешающая способность слоя значительно превосходила рэлеевскую разрешающую силу объектива, чтобы при фотографировании получить разрешающую силу прибора, близкую к рэлеевской разрешающей силе объектива. При прочих неизменных условиях с повышением контрастности

Kr предмета наступает такое ее значение, что Nr'/Kr * Nso' > 4, тогда с достаточной для практических целей точностью можно (8) переписать:

Np' = Kr * Nso'. (8')

т. е. разрешающая сила прибора определяется при этом только свойствами фотографического слоя.

Пусть имеются два безаберрационных объектива с одинаковыми отверстиями, но с различными фокусными расстояниями. Если фотографирование производится на нерассеивающий слой, то предел разрешения обоих приборов в пространстве предметов одинаковый. Однако, если разрешающая способность слоя конечная, то предел разрешения на местности зависит от фокусного расстояния объектива; он тем лучше, чем больше фокусное расстояние при заданном отверстии объектива.

Если от разрешающей силы прибора в плоскости изображений Np' перейти к пределу разрешения в пространстве предметов, то величина последнего окажется обратно пропорциональной произведению Kr * Nso' * f', где f' - фокусное расстояние объектива. Это значит, что изменением

каждой из величин, входящих в это произведение, можно компенсировать остающимися так, чтобы предел разрешения на местности оставался неизменным. В этом легко убедиться, например, из (8'), которое можно переписать:

$$\alpha = \frac{1}{f' K_t N'_{so}}$$

где α — угловой предел разрешения прибора на местности.

Из соображений удобства пользования формулу (8) можно переписать,

разложив в ряд величину $e^{-\frac{N'_R}{K_t N'_{so}}}$. Тогда формула (8) примет вид:

$$\frac{1}{N'_p} = \frac{1}{N'_s} + \frac{1}{N'_R} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{N'_R}{N'_s} + \frac{1}{6} \frac{(N'_R)^2}{(N'_s)^2} + \frac{1}{24} \frac{(N'_R)^3}{(N'_s)^3} + \dots \right) \quad (8'')$$

где $N'_s = K_t N'_{so}$. Если в формуле (8'') пренебречь коэффициентом при N'_R , т. е. считать, что

$$\frac{1}{N'_p} = \frac{1}{N'_s} + \frac{1}{N'_R} \quad (8''')$$

то наибольшее различие между значениями N'_p , вычисленными по формулам (8'') и (8'''), получается при $N'_R = N'_s$. Их отношение в этом случае оказывается равным 1,26.

2. Исследуем часто встречающийся у фотографических объективов случай, когда функция контрастности описывается формулой (2), т. е.

$K_{ic} = 2 - 4X'_m N'$. Обозначив $2X'_m = \frac{1}{N'_{\text{виз}}}$, можно (2) переписать:

$$K_{ic} = 2 \left(1 - \frac{N'}{N'_{\text{виз}}} \right) \quad (9)$$

Уравнение для нахождения разрешающей силы N'_p совокупности объектива и фотографического слоя здесь имеет вид:

$$2 \left(1 - \frac{N'_p}{N'_{\text{виз}}} \right) = \frac{N'_p}{N'_{so}} \quad (10)$$

Решая его, находим:

$$\frac{1}{N'_p} = \frac{1}{2N'_{so}} + \frac{1}{N'_{\text{виз}}} \quad (11)$$

Формула (11) связывает разрешающую силу фотографирующего прибора с разрешающей способностью слоя и визуальной разрешающей силой, понимаемой как величина, обратная диаметру эффективной части пятна рассеяния энергии в рассматриваемом направлении.

Легко убедиться, что для случая любой контрастности K_t тест-объекта формулу для разрешающей силы прибора можно с достаточной для практики точностью написать в виде:

$$\frac{1}{N'_p} = \frac{1}{2K_t N'_{so}} + \frac{1}{N'_{\text{виз}}} \quad (11')$$

С возрастанием количества энергии, которое находится вне эффективной части пятна рассеяния энергии в рассматриваемом направлении, перпендикулярном направлению штрихов решетки, коэффициент при N'_{so} в формулах (11), (11') убывает от значения 2 до значения 1.

Рассмотрение формулы (11') показывает, что недостатки исправления aberrаций не ставят предела совершенствованию разрешающей способности слоев. В самом деле, при заданном значении $N'_{\text{виз}} = \frac{1}{2X'_m}$, чем выше разрешающая способность N'_{so} слоя, тем при меньших значениях x контрастности K_t предмета можно получать неизменную величину разрешающей силы прибора и устремлять ее к значению $N'_{\text{виз}}$. Точно так же достигнутый уровень в смысле величины разрешающей способности фотографического слоя N'_{so} не ставит предела совершенствованию aberrаций объектива. Чем меньше $2X'_m = \frac{1}{N'_{\text{виз}}}$, тем ближе разрешающая сила прибора N'_p к разрешающей способности слоя N'_{so} .

Можно перейти от разрешающей силы в плоскости изображения к угловому пределу разрешения в пространстве предметов.

Пусть для простоты расстояние до предмета велико сравнительно с фокусным расстоянием объектива. Тогда (11') можно переписать:

$$\alpha_p = \frac{1}{2K_t N'_{so} f'} + \alpha_{\text{виз}} \quad (12)$$

Здесь α_p — угловой предел разрешения фотографирующего прибора, т. е. отношение расстояния между осями соседних одинаковых полос решетки в пространстве предметов к расстоянию от объектива до этой решетки.

f' — фокусное расстояние объектива:

$$\alpha_{\text{виз}} = \frac{2X'_m}{f'}$$

Рассмотрение формулы (12) показывает, что при неизменном значении $\alpha_{\text{виз}}$, т. е. у подобных объективов, предел разрешения фотографирующего прибора в пространстве предметов тем лучше, чем больше произведение $K_t N'_{so} f'$; каждый из множителей равноценен в рассматриваемом смысле и изменения любого из них можно компенсировать обратным изменением остающихся так, чтобы предел разрешения прибора оставался неизменным. Из выражения (12) непосредственно видна выгода увеличения фокусного расстояния у подобных объективов. Уменьшение же фокусного расстояния у подобных объективов требует, так же как и уменьшение контрастности K_t фотографируемого предмета, увеличения разрешающей способности N'_{so} слоя, для сохранения неизменного предела разрешения α_p фотографирующего прибора. Из изложенного видно, что последующее фотографическое увеличение снимка ухудшает предел разрешения прибора. Последний неизбежно хуже, чем при фотографировании подобным объективом с соответствующим большим фокусным расстоянием. Следует отметить, что современные фотографические объективы еще весьма несовершенны в смысле значения $\alpha_{\text{виз}} = \frac{2X'_m}{f'}$ для участков поля вне оптической оси.

3. Отдельно следует рассмотреть свойства функций контрастности и вопрос о разрешающей силе прибора в случаях, один из которых представлен на рис. 1. Пятно рассеяния энергии, в которое объектив преобразует бесконечно-малый элемент поля, может содержать одно «фокальное ядро» наряду с картиной каустических линий и фоном. Будем называть такое пятно рассеяния энергии одноядерным.

Поверхность световой волны, распространяющейся из объектива, которая стягивается в пятно рассеяния энергии, представляющее изображение «святишейся точки», отличается от сферической вследствие aberrации по лучу оптической системы. Однако очень часто в фотографических объективах на деформированной поверхности волны существуют участки сферической поверхности, имеющие общий центр кривизны. Это всегда имеет место в пучковой плоскости установки для точки на оптической оси и весьма распространено для точек вне оптической оси. С центром кривизны сферических участков поверхности волны и совпадает «фокальное ядро» пятна рассеяния энергии. В пятне рассеяния энергии могут иметь место несколько «фокальных ядер» [4, 5]. Однако особое место с рассматриваемой точки зрения занимают одноядерные пятна рассеяния энергии. На рис. 4 приведены примеры безядерных, одноядерных и многоядерных пятен рассеяния энергии (увеличенные изображения) в узкой области спектра, представляющих изображение одной «святишейся точки».

В случае одноядерных пятен рассеяния энергии визуальная разрешающая сила объектива, наблюдаемая в микроскоп (совпадающая с фотографической разрешающей силой на беззернистом слое), оказывается значительно лучше, чем величина, определяемая эффективными (каустическими) размерами $2X_{\text{эф}}^* = \frac{f}{N_{\text{эф}}}$. Она определяется положением на выходном луче участков, на которых распространяются сферические участки волны и формой этих участков.

Так, например, в случае одноядерного пятна рассеяния энергии, представленном на рис. 1, диаметр каустической картины $2X_{\text{эф}}^* = 0,06 \text{ мкм}$ и $N_{\text{эф}}^* = \frac{f}{2X_{\text{эф}}^*} = 17 \text{ мкм}^{-1}$. Если же наблюдать в микроскоп визуальную разрешающую силу, то наблюдатель увидит, что в этой плоскости установка разрешающей силы равна 280 мкм^{-1} , т. е. лишь незначительно отличается от визуальной разрешающей силы такого же безабберационного объектива.

Из рис. 1 видно, как сферическая aberrация объектива ухудшает фотографическую разрешающую силу прибора сравнительно с таким же объективом, но безабберационным, при различной разрешающей способности $N_{\text{ф}}^*$ фотографического слоя. В то время, как на беззернистом слое ($N_{\text{ф}}^* \rightarrow \infty$) фотографическая разрешающая сила aberrационного объектива такая же, как для безабберационного, при конечных значениях $N_{\text{ф}}^*$ они существенно различны. Это различие изменяется в зависимости от значения $N_{\text{ф}}^*$.

В случае одноядерных пятен рассеяния энергии увеличение разрешающей способности слоя $N_{\text{ф}}^*$ ведет к возрастанию фотографической разрешающей силы прибора до значения, равного визуальной разрешающей силе, которое имеет место при $N_{\text{ф}}^* \rightarrow \infty$. Однако здесь величина визуальной разрешающей силы не связана с фотографической разрешающей силой прибора при различной разрешающей способности $N_{\text{ф}}^*$ слоя так, как это имеет место в случае безядерных или многоядерных пятен рассеяния

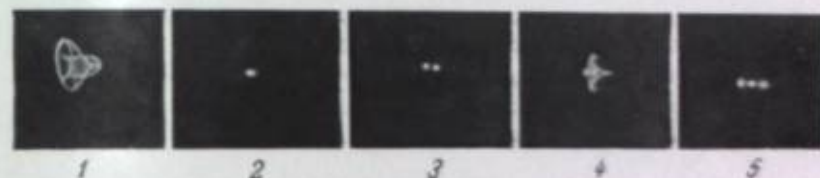


Рис. 4. Увеличенные изображения безядерных, одноядерных и многоядерных пятен рассеяния энергии от одной «святишейся точки»

энергии, когда $N'_{\text{виз}} = \frac{1}{2X'_m}$ и указанная связь описывается формулами (11), (12). В случае одноядерных пятен рассеяния энергии нельзя подставлять в формулы (11), (12) значения визуальной разрешающей силы объектива для получения фотографической разрешающей силы прибора при заданных K_1 и $N'_{\text{зо}}$. Здесь необходимо знать для этой цели вид функции контрастности, и задача, вообще говоря, решается графически, как это было описано выше.

Рассмотрение рис. 1 показывает, как существенно улучшает фотографическую разрешающую силу прибора при средних значениях разрешающей способности $N'_{\text{зо}}$ слоя улучшение сферической аберрации объектива. С другой стороны, отсюда же видно, как в случае одноядерных пятен рассеяния энергии повышение $N'_{\text{зо}}$ улучшает разрешающую силу прибора.

В статье Прайора [6], опубликованной в конце 1946 г., приводится эмпирическая формула для фотографической разрешающей силы аэрофотообъектива. Эта формула приводится без обоснования и без анализа. В наших обозначениях она имеет вид:

$$\frac{1}{N'_p} = \frac{1}{N'_{\text{зо}}} + \frac{1}{N'_{\text{виз}}}.$$

Под $N'_{\text{виз}}$ в этой формуле понимается без всякой оговорки визуальная разрешающая сила объектива, наблюдаемая в микроскоп. $N'_{\text{зо}}$ — разрешающая способность слоя при абсолютно контрастном тест-объекте. Эта формула представляет собой частный случай формул, полученных нами ранее и приведенных выше.

Результаты настоящей работы показывают, что эта формула применима лишь при следующих условиях:

1. Пятно рассеяния энергии не одноядерное. Так, например, если попытаться эту формулу применить к объективу Тессар $f = 300$ мм, $1 : 4,5$ в центре поля в случае, когда разрешающая способность слоя $N'_{\text{зо}} = 60$ мм⁻¹, то окажется, что $N'_{\text{виз}} = 260$ мм⁻¹ и N'_p по этой формуле получится равной $N'_p = 50$ мм⁻¹, в то время как в действительности $N'_p = 27$ мм⁻¹, что находится в соответствии с результатом, получаемым графически из рис. 1.

2. Тест-объект абсолютно контрастен.

3. Вне эффективной части пятна рассеяния энергии находится много энергии, вследствие чего коэффициент при $N'_{\text{зо}}$ в формуле вместо значения 2 имеет значение 1.

Впрочем, Прайор учитывает, что даваемая им эмпирическая формула является приближением, которое дает лишь указание на ожидаемый результат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sandvik. Journ. Opt. Soc. Am., 16, 1928.
2. Frieser, Linke. Zts. wiss. Phot., 37, 1938.
3. Л. П. Мороз. Журн. техн. физ., 14, в. 4—5, 1944.
4. Л. П. Мороз. Журн. техн. физ., 18, в. 3, 1948.
5. Л. П. Мороз. Опт. мех. пром., № 2, 1946.
6. Pryor. Photogr. Engineering, 12, № 4, 1946.

Часть вторая

**ПРИРОДА
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ
СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО
ИЗОБРАЖЕНИЯ**



И. В. МЕЙКЛЯР

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ
ОБ ОБРАЗОВАНИИ СКРЫТОГО
ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

При изучении всех явлений, связанных со скрытым фотографическим изображением, следует решать два основных вопроса. Первый из них касается природы центров скрытого изображения, а второй — механизма образования этих центров. Нельзя правильно ответить на второй из поставленных вопросов, не умея, хотя бы приблизительно, ответить на первый. Кроме того, дать ответ на вопрос о механизме образования скрытого изображения сравнительно труднее. Разберем эти два вопроса в отдельности.

В настоящее время собралось достаточно большое количество опытных фактов, указывающих на то, что центры скрытого изображения представляют собой амикроскопические мельчайшие частицы серебра.

Следует отметить, что впервые такая точка зрения была высказана Т. П. Кравцем в 1928 г. на юбилейном заседании, посвященном 10-летию Государственного оптического института. Т. П. Кравец исходил при этом из предположения о существовании аналогии между фотохимическими процессами, происходящими в галоидных солях серебра, и процессах, происходящими в галоидных солях щелочных металлов.

Перечислим опытные факты, из которых следует, что центры скрытого изображения являются мельчайшими частицами металлического серебра.

1. Многочисленные исследования М. В. Савостьяновой [1] и других авторов [2] обнаружили, что при освещении кристаллов галоидного серебра они окрашиваются, т. е. появляется дополнительная полоса поглощения света в видимой области спектра. Эта полоса имеет максимум у 520—560 μ для хлористого серебра и 620—690 μ для бромистого серебра. М. В. Савостьянова рассчитала поглощение системы $Ag - AgBr$ по формулам Ралей-Ми для оптики мутных сред и получила хорошее совпадение между экспериментальными и вычисленными кривыми поглощения. То же самое было сделано для кристаллов галоидных солей щелочных металлов и также привело к удовлетворительному согласию между этими кривыми.

2. Рентгенографические исследования бромистого серебра, произведенные по методу Дебая и Шерера, показали [3], что после освещения кристаллов на рентгенограммах появляются кольца, характерные для решетки свободного серебра. Такие же результаты были получены для дифракции электронов [4].

3. Было обнаружено [5], что при освещении кристалл уменьшается в весе. Естественно предположить, что это происходит вследствие выделения галоида при освещении кристалла.

4. Если галоидное серебро фотографического слоя поглотит достаточно большое количество света, то выделится такое количество металлического серебра, что его можно определить микрохимическим путем. Такое исследование было сделано многими авторами и в частности К. В. Чибисовым с сотрудниками [6]. Последние показали, что с увеличением количества света, упавшего на фотографический слой, увеличивается и количество фотолитического серебра. Исследования Этгерта и Ноддака [7] показали, что квантовый выход этого процесса близок к единице.

5. А. С. Топорцу и М. В. Савостьяновой [8] удалось, с помощью ультрамикроскопа, визуально наблюдать образование мелких частичек новой фазы в AgBr , подвергаемом освещению. При последующем действии на такой окрашенный кристалл красного света можно было заметить, как эти ультрамикроскопические центры рассасываются и исчезают.

6. Скрытое фотографическое изображение может быть разрушено действием окислителей [9], как, например, хромовой кислотой, персульфатом калия или галоидами. Эти же вещества окисляют металлическое серебро.

7. П. Д. Данков [10] обратил внимание на соответствие постоянных кристаллических решеток металлического серебра и бромистого серебра в диагональных плоскостях Ag^+ . Действительно, постоянная решетки бромистого серебра составляет 2,88. При удалении из такой двумерной решетки всех ионов брома останется решетка, состоящая из ионов серебра, и расстояние между ближайшими из них составит $2,88 \cdot \sqrt{2} = 4,08$. Это число совпадает с величиной постоянной решетки металлического серебра. Однако решетка металлического серебра гранцентрированная, и для того, чтобы ионы серебра, оставшиеся после удаления ионов брома, составили трехмерную кристаллическую решетку металлического серебра, требуется сдвиг ионов в третьем направлении.

Хотя большинство приведенных фактов относится к тем случаям, когда количество света, упавшее на кристаллы галоидного серебра, больше, чем то, которое необходимо для создания скрытого фотографического изображения, можно с достаточной достоверностью утверждать, что и скрытое изображение состоит из мельчайших частиц серебра. Это можно сделать по следующим причинам.

1. При освещении скрытого изображения красным светом оно рассасывается. То же имеет место для центров окраски в кристаллах галоидного серебра. Опытами Ю. Н. Гороховского и С. А. Шестакова [11] было показано, что спектральные области этих явлений одинаковы.

2. Нами было обнаружено, что поглощение света центрами скрытого изображения располагается в той же спектральной области, что и центрами окраски в монокристаллах галоидного серебра¹.

3. Нами было обнаружено [14], что отклонения от закона взаимозаместимости, наблюдаемые для фотографического слоя, имеют своеобразный аналог при окрашивании монокристаллов хлористого серебра.

Таким образом можно считать доказанным, что центры скрытого изображения представляют собой мельчайшие частицы металлического серебра.

Перейдем к значительно более сложному и в значительной степени неясному вопросу о механизме образования центров скрытого изображения.

¹ См. статью П. В. Мейслера «Образование скрытого фотографического изображения при различных условиях освещения» в настоящем сборнике, стр. 228.

Квант света, поглощаемый галоидным серебром, освобождает внешний электрон иона галоида. Это следует из сопоставления спектральных кривых поглощения различных бромидов или хлоридов щелочных металлов и различных галоидных солей серебра с кривыми спектральной чувствительности фотографических слоев с разным составом галоидного серебра. Это следует также из того факта, что в галоидных солях серебра наблюдается увеличение проводимости при освещении. Многочисленные исследования Е. А. Кириллова и его учеников показали, что максимум спектральной кривой внутреннего фотоэффекта расположен в области собственного поглощения галоидного серебра. Этот максимум располагается по данным Б. У. Барцевского [15] у $\lambda = 365 \text{ м}\mu$ для монокристаллических слоев и у $\lambda = 313 \text{ м}\mu$ для поликристаллических слоев, а при пересчете на единицу поглощенной энергии — в более длинноволновой области спектра. Уменьшение фототока при дальнейшем уменьшении длины волны и одновременно увеличении коэффициента поглощения слоя следует объяснить тем, что в этом случае поглощение происходит в более тонком слое, образуется очень большая концентрация электронов и становится велика вероятность рекомбинации электронов с атомами галоида. Действительно, Уэст и Керролли [16], наблюдавшие фототок в зернах фотографического слоя, обнаружили, что при малых освещенностях величина фототока пропорциональна освещенности, а при больших освещенностях пропорциональна квадратному корню из освещенности, что указывает на наличие рекомбинации.

Освобожденные светом электроны могут пройти в кристалле большие расстояния. Электрон до его закрепления, по данным Лефельда [17], проходит расстояния порядка микрона, т. е. того же порядка, что и размер зерна фотографического слоя. Это дает основание полагать, что продукты фотохимической реакции могут образоваться в зернах вдали от тех мест, где поглощается свет, даже в том случае, если свет поглощается на поверхности зерен, как это можно думать на основании опытов Б. У. Барцевского [18].

Итак, проходя некоторое расстояние по кристаллу, электрон закрепляется. Следует представить себе, где может произойти закрепление свободного электрона. Это существенно потому, что в том месте, где закрепляется электрон, образуется вслед за тем частица серебра.

Таким местом может являться прежде всего поверхность кристалла. Это, действительно, соответствует опытным фактам. При освещении монокристаллов AgBr или AgCl , не содержащих каких бы то ни было примесей, окраска появляется на его поверхностях, как на той, которая обращена к источнику света, так и на противоположной. Если поверхностный слой соскоблить, то окраска исчезает. Вообще чистый монокристалл галоидного серебра лишь постольку светочувствителен, поскольку окраска может появляться на его поверхности. Эта поверхность может быть и внутренней. А. С. Топорец и М. В. Савостьянова [8] наблюдали, что ультрамикроскопические центры окраски выделяются главным образом вдоль трещин монокристалла.

С этой точки зрения понятно, что создание дополнительного количества центров закрепления электрона ведет к увеличению фотохимической активности кристалла. Это ведет и к увеличению светочувствительности фотографического слоя. Эмульсионеры сознательно или несознательно прибегают к этому приему и стараются создать эти центры закрепления либо путем создания условий для взаимодействия между галоидным серебром и желатиной, либо путем введения нужных примесей. Следует сказать,

что и фотохимии для получения более интенсивного окрашивания монокристаллов также вводят примеси, как, например, CuCl_2 или CuCl .

Работы К. В. Чибисова с сотрудниками показали, что в фотографических слоях такими центрами закрепления электронов являются мельчайшие частицы серебра, образующиеся при втором, а может быть и при первом созревании эмульсии, в результате взаимодействия желатины и бромистого серебра. Это наблюдение должно показаться фотохимикам чрезвычайно естественным, так как и для галоидных солей щелочных металлов и для галоидо-серебряных кристаллов обнаружено, что с увеличением количества коллоидных частиц металла уменьшается расстояние, которое проходит освобожденный при действии света электрон до своего закрепления.

Более старые работы Шенпарда [19] указывали на то, что центры светочувствительности состоят из сернистого серебра. К. В. Чибисов и А. А. Титов [6] отводят сернистому серебру несколько другую роль, а именно — роль мест временного закрепления электрона. Все работы по микрохимическому определению негалоидного серебра приводят к одному, на первый взгляд, странному выводу. Из них следует, что количество негалоидного серебра, образующегося в зернах фотографической эмульсии в процессе ее изготовления, значительно больше, чем количество серебра, образующееся в процессе освещения. Так, по данным К. В. Чибисова с сотрудниками, даже в верхнем загибе характеристической кривой количество первоначального негалоидного серебра примерно в 15 раз больше, чем количество фотолитического серебра, причем эти данные приведены для очень малочувствительного слоя. По данным Шенпарда это соотношение еще больше. Это показывает, что серебро, образующееся в процессе изготовления эмульсии, качественно отличается от фотолитического серебра. Впрочем, к этому же выводу можно прийти на основании опытов по воздействию целого ряда химических реагентов на скрытое изображение и на центры светочувствительности. Из этих опытов следует, что центры светочувствительности являются значительно более химически устойчивыми, чем центр скрытого изображения.

Бэрг [20] попытался иначе объяснить, почему большое количество негалоидного серебра, образующееся при изготовлении фотографического слоя, не приводит к проявляемости зерен слоя до действия света. Он предположил, что негалоидное серебро образуется на поверхности зерен фотографического слоя в виде большого количества центров, каждый из которых состоит из сравнительно небольшого количества молекул Ag_2S или атомов серебра. Бэрг подсчитал, что при оптимальном, по Шенпарду, количестве сернистого серебра центром светочувствительности является группа, состоящая из десяти молекул.

Таким образом для увеличения светочувствительности фотографического слоя следует на поверхности эмульсионных зерен образовывать центры закрепления электронов, или центры светочувствительности. Однако нельзя ограничиться таким рецептом увеличения светочувствительности слоя. За меру светочувствительности отдельного зерна следует принять количество квантов, которое должно упасть на зерно для того, чтобы оно стало проявляемым. Это значит, что центр закрепления электронов или центр светочувствительности должен чрезвычайно мало отличаться от проявляемого центра скрытого изображения, и небольшое число квантов, поглощенных зерном, должно вызвать образование небольшого количества атомов серебра, которые, присоединившись к центру светочувствительности, превратят его в центр скрытого изображения. Следовательно, второе созревание следует вести почти до образования

вуали, самое образование оставив действию света. Желательно при этом, чтобы в каждом зерне было по возможности меньше таких центров светочувствительности, ибо создание большого количества центров на зерне приведет к распылению освобождаемых электронов.

До сих пор, говоря о закреплении электронов, мы предполагали, что электроны закрепляются на достаточно длительный срок. Следует сказать, что анализ целого ряда экспериментальных фактов приводит нас к заключению, что закрепившийся электрон может снова освободиться под влиянием теплового движения. Эти места «пересадок» для электронов либо, как указывают К. В. Чибисов и А. А. Титов, предохраняют электрон от рекомбинации с атомом галоида, либо просто растягивают во времени процесс образования центров скрытого изображения.

Перейдем к следующей стадии образования центров скрытого изображения. В месте закрепления электрона или в центре светочувствительности в результате ионного движения образуется дополнительный атом серебра. Мы говорим «дополнительный», потому что будем считать, следуя К. В. Чибисову, что сам центр светочувствительности есть мельчайшая частица серебра. С этой точки зрения процесс образования центра скрытого изображения есть процесс двухступенчатый; он состоит из ступеней электронной и ионной. Так как электронный процесс не зависит от температуры, а ионный процесс зависит, то, изменяя температуру, можно менять вторую ступень, оставляя неизменной первую, или, точнее говоря, меняя ее лишь постольку, поскольку меняется вторая ступень.

Повидимому, всякая теория, исходящая из того, что существуют две такие ступени, по-разному зависящие от температуры, может быть с успехом применена. Такая теория может объяснить: ослабление процесса окрашивания монокристаллов при уменьшении температуры, уменьшение светочувствительности фотографических слоев при уменьшении температуры, действие промежуточного нагревания при экспонировании фотографического слоя при низкой температуре, отклонение от закона взаимозаместимости как в области коротких, так и в области длительных времен освещения, эффект прерывистого освещения слоя, все наблюдаемые на опыте закономерности явления Гершеля и многое другое. Повидимому, успех теории Гэрри и Мотта [21] объясняется не тем, что они предложили правильный механизм этого ионного движения, а тем, что они ввели понятие о двухступенчатом процессе, первая ступень которого электронная и не зависит от температуры, а вторая ионная и зависит от температуры. Поэтому можно сомневаться в правильности самого механизма ионного движения, предложенного Гэрри и Моттом. Как известно, эти авторы предположили, что закрепившийся электрон электростатически притягивает межрешеточный положительный ион серебра и в результате этого центр светочувствительности вырастает на один атом серебра. При многократном повторении этого процесса центр светочувствительности превращается в центр скрытого изображения. Этот механизм ионного движения исходит из того, что ионная проводимость галоидных солей серебра определяется межрешеточными ионами серебра, что следует из опытов по электролизу галоидных солей серебра [22], а также из опытов по обмену ионами серебра между фотографическим слоем и раствором, содержащим ионы радиоактивного изотопа серебра [23].

Принимая такой механизм ионного движения, удастся в первом приближении объяснить большинство наблюдаемых фактов. Однако можно высказать некоторые соображения, которые ставят под сомнение справедливость такого механизма. Центр светочувствительности растет за счет приходящих издалека ионов серебра и образующаяся новая фаза вызывает

значительные деформационные нарушения в кристалле. Это в большей степени относится к окрашенным монокристаллам, когда коллоидные частицы серебра достигают в диаметре 30—50 мк. Трудно представить, каким образом они образуются в массе кристалла, как это имеет место в случае добавления примесей вроде CuCl_2 . В щелочногалогидных кристаллах, по данным М. В. Савостьяновой [1], образуются такие же большие коллоидные частицы металла и притом в глубине кристалла.

Известно, что если осветить окрашенный кристалл галогидного серебра красным светом, то он обесцвечивается. В соответствии с этим и скрытое изображение рассасывается под действием красного света. Это рассасывание начинается с фотоэлектрического явления, ибо по наблюдениям Е. А. Кириллова [12] при освещении свежего кристалла синим светом появляется дополнительная спектральная область фототока, приблизительно совпадающая с полосой поглощения центров окраски. Вслед за этим происходит ионный процесс, т. е. опять следует предположить двухступенчатость явления. По теории Гэрни и Мотта, центр скрытого изображения, потеряв электрон, под влиянием теплового движения теряет вслед за этим и ион серебра. С. В. Чердынцев [13] обратил внимание на то, что трудно представить, как происходит тепловое испарение иона серебра с поверхности такой металлической частицы, так как заряд в металле не может быть локализованным.

Если придавать такое решающее значение межрешеточным ионам серебра, как это делается в теории Гэрни и Мотта, то следует считать, что всякий фактор, увеличивающий ионную проводимость за счет большего движения ионов серебра, должен увеличивать фотохимическую активность кристалла. Опыты Коха и Вагнера [25] показали, что достаточно ввести 1% CdCl_2 , чтобы увеличить проводимость монокристалла AgCl более, чем в 100 раз. Однако другие опыты [24] показывают, что кристаллы становятся при этом не более, а, наоборот, менее светочувствительны. Иначе говоря, для фотохимической активности кристалла имеет значение не ионная проводимость кристалла до действия света, а то увеличение ее, которое происходит под действием света.

Принятию теории Гэрни и Мотта влечет за собой отказ от аналогии между фотохимическими процессами, происходящими в галогидосеребряных и щелочногалогидных кристаллах. Известно, что в щелочногалогидных кристаллах можно создавать центры окрашивания различными способами: либо действием рентгеновских лучей или пучков электронов, либо аддитивно, т. е. нагреванием кристалла в парах щелочного металла или в электрическом поле, создавая в последнем случае контакт с электродами. Согласно современным представлениям, в щелочногалогидных кристаллах имеет место дырочная проводимость, а первоначально создаваемый центр окрашивания (F -центр) есть совокупность электрона, расположенного в месте отсутствующего иона галогенида [26] и окружающих его ионов, несколько сдвинувшихся благодаря поляризации. Однако, F -центры устойчивы только при невысокой температуре [27]. При повышении температуры F -центры коагулируют в коллоидные частицы металла. При аддитивном окрашивании можно получить кристалл с F -центрами при комнатной температуре только в том случае, если кристалл, окрашенный при повышенной температуре, закалить, т. е. быстро охладить. При медленном остывании F -центры коагулируют в коллоидные частицы металла. То же происходит при нагревании закаленного кристалла. Существенно при этом отметить, что если одновременно с нагреванием кристалл осветить, то процесс коагуляции ускоряется. Отсюда, как нам кажется, следует простой механизм коагуляции F -центров в щелочногалогидных кри-

сталлах. Нагревание ионизует F -центры, дополнительное освещение также ионизует F -центры и процесс их коагуляции ускоряется. Освобожденные при этом электроны мигрируют по кристаллу, а затем закрепляются; закрепившиеся электроны взаимодействуют с оставшимися положительными «дырками» и притягивают их к себе. Движение дырки к электрону равнозначно эстафетному движению ионов галогенида от закрепившегося электрона до тех пор, пока вблизи электрона не освободится место галогенида. При закреплении здесь следующего электрона и прихода дырки мы получаем в этом месте кристалла только ионы металла и электроны, по одному электрону на каждый ион металла. При некоторой перегруппировке расстояния между ионами металла становится равным постоянной решетке металла. Так, при удалении ионов хлора из решетки NaCl расстояние между ионами Na^+ составляет 3,95 Å, а постоянная решетки металлического натрия составляет 4,24 Å. Таким образом внутри кристаллической решетки NaCl может возникнуть частица металлического натрия.

Если с этой же точки зрения подойти к процессам, происходящим в галогидосеребряных кристаллах, т. е. если предполагать механизм образования металлических частиц серебра таким же, как для частиц натрия, то можно допустить, что и в галогидосеребряных солях образуются F -центры, которые затем коагулируют в коллоидные частицы. Так подошли к этому вопросу В. С. Анастасевич и Я. И. Френкель [28], допустившие возможность существования F -центров в галогидосеребряных кристаллах. Однако здесь можно сделать два возражения. Во-первых, полоса поглощения F -центров в галогидосеребряных кристаллах никогда не наблюдалась и, во-вторых, что самое главное, F -центры могут существовать лишь в тех кристаллах, где имеются анионные «дырки», т. е. наблюдается, хотя бы при повышенной температуре, анионная проводимость. Это следует из того, что сам F -центр есть электрон, расположенный в месте отсутствующего иона галогенида. Галогидные же соли серебра не обладают анионной проводимостью даже при высоких температурах, вплоть до точки плавления. Именно в этом пункте заключается основная трудность, из-за которой ряд исследователей отказались от аналогии между фотохимическими процессами, происходящими в щелочногалогидных и галогидосеребряных кристаллах.

Нам кажется, что для таких кристаллов механизм образования металлических частиц в кристаллах NaCl , AgCl и AgBr одинаков, хотя F -центры и не существуют в неосвещенном кристалле галогидного серебра.

Механизм образования центров скрытого изображения можно представить себе следующим образом. При поглощении кванта света ионом брома освобождается электрон. Одновременно образуется атом брома, который, будучи электрически нейтральным, не связан с кристаллической решеткой и, повидимому, требует ничтожной энергии активации для перехода в междузлие. Радиус атома брома составляет 1,13 Å, т. е. даже меньше радиуса иона серебра, составляющего 1,26 Å, причем движение иона серебра по решетке AgBr доказано. Поэтому нам кажется, что атомы брома могут беспрепятственно диффундировать сквозь решетку бромистого серебра. Такая диффузия, действительно, наблюдается и имеет беспорядочный характер, как это следует из опытов Стасива и Тельтова [29], нашедших, что глубина проникновения брома в кристалл пропорциональна квадратному корню из времени и что при $t = 20^\circ$ атом брома проходит расстояние в 10^6 постоянных решетки в одну секунду. Обычно считают, что диффузия галогенида в кристалле происходит по другому механизму, который принят В. С. Анастасевичем и Я. И. Френкелем и заключается в передаче электрона от иона брома атому брома по туннельному эффекту.

Однако туннельный эффект почти не зависит от температуры, в то время как процесс диффузии атомов брома зависит от температуры. При значительном понижении температуры атомы брома, по видимому, не выходят из своих первоначальных положений, вследствие чего увеличивается вероятность рекомбинации электрона, освобожденного светом, с атомом брома. Это проявляется, во-первых, в уменьшении светочувствительности фотографического слоя с понижением температуры и, соответственно, в уменьшении количества фотолитически образованного серебра и, во-вторых, в появлении фосфоресценции, обнаруженной С. И. Голубом [30] в монокристаллах хлористого серебра, причем затухание этой фосфоресценции подчиняется гиперболическому закону.

Итак, после действия кванта света освобождаются электрон и атом галоида. Электрон, двигаясь по кристаллу, закрепляется на центре светочувствительности и затем притягивает к себе, как и при коагуляции *F*-центров в щелочногалогидных кристаллах, оставшиеся галоидные «дырки». Механизм этого движения «дырки» заключается в эстафетном движении ионов галоида в противоположном направлении. При многократном повторении этого процесса у центра светочувствительности остаются ионы серебра и электроны, по одному электрону на каждый ион серебра. Как выше указывалось, П. Д. Данков обратил внимание на то, что такая система представляет собой металлическую частицу серебра, и изменение постоянной решетки требуется только в одном направлении. Именно таким соответствием определяется по П. Д. Данкову то особое положение, которое занимает бромистое серебро. Предлагаемый нами механизм не только обосновывает наблюдение П. Д. Данкова, но и указывает на существование одинакового механизма образования металлических частиц в различных ионных кристаллах.

Этот механизм, в отличие от механизма, предложенного Гэрри и Моттом, применим к обратному процессу рассасывания центров скрытого изображения при действии красного света. При поглощении кванта красного света отщепляется электрон от поверхности ранее образованной частицы металлического серебра. Вся частица заряжается положительно и, притягивая отрицательные заряды, заставляет ионы галоида занять одно из вакантных мест ионов галоида. При этом восстанавливается кристаллическая решетка галоидного серебра. Процесс получается почти обратимым, если не считать возникновения галоидных «дырок». Надо предполагать, что нет резкого перехода между металлической частицей и решеткой галоидного серебра и рассасывание металлической частицы происходит в том же месте, где отрывается электрон. Это позволяет объяснить все поляризационные явления, которые наблюдал С. В. Чердынцев [13], что не может быть объяснено теорией Гэрри и Мотта.

С точки зрения изложенной теории могут быть понятны результаты наблюдений Е. А. Кириллова [31], который обнаружил существование большого количества полос поглощения в освещенном кристалле. Действительно, в реальном кристалле могут образоваться частицы, состоящие из разного количества атомов. Это наблюдается и в щелочногалогидных кристаллах [26], причем и здесь обнаруживается появление таких частиц, поглощение которых располагается в более коротковолновой области спектра, чем полоса поглощения *F*-центров.

Суммируя все сказанное, можно указать, что Т. П. Кравец был глубоко прав, когда исходил из аналогии между фотохимическими процессами, происходящими в щелочногалогидных и галоидосеребряных кристаллах. Эта аналогия позволила Т. П. Кравцу высказать правильное предположение о природе центров скрытого изображения. Мы сейчас

пытаемся распространить это единство и на механизм образования частиц металла в обоих типах солей.

Рассмотрим в заключение два фактора, влияющие на кинетику образования центров скрытого изображения. Влияние этих факторов может быть с успехом объяснено любой теорией, предполагающей двухступенчатость процесса.

При увеличении интенсивности света, падающего на кристалл, увеличивается количество освобождаемых электронов, отнесенное к единице времени. Поэтому не успевает нейтрализоваться первый закрепившийся электрон, как уже приходит второй. Второй электрон отталкивается первым и не может закрепиться у этого же центра светочувствительности. Он закрепляется на другом месте, может быть менее выгодном для него с энергетической точки зрения. Поэтому с увеличением интенсивности света, падающего на кристалл, образуется большее число более мелких центров скрытого изображения и притом в глубине кристалла. Это было нами обнаружено в чистом кристалле хлористого серебра и подтвердилось целым рядом других опытов. В настоящее время многие иностранные исследователи также пришли к аналогичному результату [32].

Такая зависимость величины образующихся центров скрытого изображения от освещенности объясняет, в частности, отклонение от закона взаимозаместимости в области коротких времен освещения. Однако при анализе этого явления приходится ввести еще одно предположение, как нам кажется, совершенно естественное, не новое и для других кристаллов. В реальном кристалле существует большое число таких центров закрепления электронов, на которых электрон долго не задерживается, т. е. места «пересадок». Действительно, при очень коротких временах освещения все электроны освобождаются почти мгновенно. На центр светочувствительности за это время может сесть сравнительно мало электронов, а иногда и только один электрон. Однако центр скрытого изображения, образуемый при таких условиях, столь же полноценен, что и при длительных временах освещения, ибо он проявляется, хотя часть световой энергии, а следовательно, и часть освобождаемых электронов при этом теряется. Поэтому нужно считать, что при этих условиях основной процесс образования центра скрытого изображения происходит после окончания действия света за счет электронов, покинувших места «пересадок». Мы получаем здесь аналогию с фосфоресценцией, когда затухание свечения определяется электронами, постепенно покидающими места временного закрепления. В нашем случае это длительное освобождение электронов уменьшает отклонение от закона взаимозаместимости в области коротких времен освещения и, по видимому, увеличивает отклонения от закона взаимозаместимости в области длинных времен освещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Савостьянова. Успехи физ. наук, 11, 451, 1931.
2. R. Hilsch, R. W. Pohl. Zts. Phys., 64, 606, 1930.
3. P. P. Koch, H. I. Vogler. Ann. Phys., 77, 495, 1925.
4. I. I. Trillat, R. Merigoux. J. de Phys., 9, 497, 1936.
5. V. P. Koch, Kreis. Zts. Phys., 32, 384, 1925.
6. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. Тр. НИКФИ, вып. 8, 1948.
7. I. Eggert, W. Noddak. Zts. Phys., 31, 922, 1925.
8. А. С. Гонорев, М. В. Савостьянова. ДАН СССР, 2, 285, 1934.
9. S. E. Sheppard, E. P. Whigman, A. R. N. Trivelli. J. Frankl. Inst., 196, 779, 1923.

10. П. Д. Данков. ДАН СССР, 34, 773, 1939.
11. Ю. Н. Гороховский, С. А. Шестаков. Журн. физ. хим., 11, 356, 1938.
12. Е. А. Кириллов. Zts. wiss. Phot., 26, 235, 1928.
13. С. В. Чердынин. Журн. физ. хим., 15, 442, 1941.
14. П. В. Мейклар. ДАН СССР, 31, 226, 1941.
15. Б. У. Баршевский. Журн. эксп. теор. физ., 16, 815, 1946.
16. W. West, V. Carroll. J. Chem. Phys., 15, 529, 1947.
17. W. Lehfeldt. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., 1, 170, 1935.
18. Б. У. Баршевский. ДАН СССР, 65, 25, 1949.
19. S. E. Sheppard, E. P. Whightman. Phot., I, 51, 281, 1927.
20. W. F. Berg. Phil. Mag., 36, 337, 1945.
21. R. W. Gurney, N. F. Mott. Proc. Roy. Soc. A., 164, 151, 1938.
22. C. Tubandt. Handb. d. Exper. Phys., 12, 1, 1932.
23. K. Zimons. Arkiv f. kemi, miner. och gelo., 23, 1, 1946.
24. W. G. Burgers, I. N. Кооу. Rec. Trav. Chim. Pays, 67, 16.
25. E. Koch, C. Wagner. Zts. Phys. Chem., B. 38, 295, 1938.
26. F. Seitz. Review of Mod. Phys., 18, 384, 1946.
27. E. Mollwo. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., 1, 79, 1934.
28. В. С. Анастасевич, Я. Н. Френкель. Журн. эксп. теор. физ., 11, 127, 1941.
29. O. Stasiw, J. Teltov. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., 155, 1944.
30. С. И. Голуб. ДАН СССР, 60, 1153, 1948.
31. Е. А. Кириллов. Изв. АН СССР, сер. физ., 12, № 5, 533, 1948.
32. W. F. Berg. Advances of Physics. 1949.

К. В. ЧИБНСОВ

О ПРИРОДЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ¹

Проблема фотографической чувствительности, являясь постоянно актуальной, относится к числу фундаментальных научно-прикладных проблем фотографии. Это вытекает из того обстоятельства, что основное целеустремление данной проблемы направлено к нахождению рациональных путей повышения светочувствительных фотографических слоев, естественная граница которой остается неопределенной ни в стадии изготовления фотографической эмульсии, ни в стадиях разнообразных применений светочувствительных слоев. До настоящего времени решение указанной задачи осуществлялось в каждом отдельном случае чисто эмпирическим подбором условий изготовления фотографических эмульсий, но поскольку этот путь не может быть признан абсолютно надежным, то ответ на вопрос о рациональных путях следует искать при посредстве широких исследований природы фотографической чувствительности.

Данная проблема, несомненно, имеет также большое теоретическое значение, с одной стороны, для фотохимии кристаллов, а с другой — для выяснения природы топохимических реакций, что, предугадывая своим пронзительным умом, отмечал в свое время Д. И. Менделеев [1] следующими словами: «Химические процессы фотографии имеют большой интерес не только практического, но и теоретического свойства».

В результате многочисленных исследований, среди которых видное место занимают работы советских ученых, было многократно показано, что фотографические эмульсии имеют зернистое строение, состоя из взвешенных в желатине множества микрокристаллов галондного серебра. Следовательно, термин «фотографическая эмульсия» должен рассматриваться как условный, технический термин.

Микроскопические исследования эмульсионных микрокристаллов и выращенных из аммиачного раствора кристаллов бромистого серебра показали, что их распад при фотолизе или химическом восстановлении (так называемом проявлении) всегда начинается в дискретно расположенных частях микрокристаллов — в первом случае по всему объему, а во втором — на поверхности. Поверхностное положение центров проявления (т. е. участков, с которых начинается восстановление эмульсионных микрокристаллов), вытекающее из самой сущности гетерогенного процесса проявления, было доказано экспериментальным путем.

В связи с описанной картиной поведения индивидуальных микрокристаллов, а также на основании других наблюдений и аналогий

¹ Доложено на юбилейной сессии Отделения химических наук Академии Наук СССР 29 октября 1947 г.

возникло представление о неоднородности эмульсионных микрокристаллов, как следствие примесей, создающих различные дефекты кристаллической решетки. Известно, что все макроскопические свойства кристаллов делятся на две категории: к одной из них относятся свойства, зависящие только от периодической структуры решетки, к другой же принадлежат такие свойства, которые определяются локальными нарушениями решетки. Поэтому свойства второй категории называются структурно-чувствительными, и к числу их, очевидно, должно быть отнесено свойство фотохимической лабильности эмульсионных микрокристаллов, от которых зависит фотографическая чувствительность эмульсии.

Поскольку структурно-чувствительные свойства находятся в тесной связи с дефектами кристаллической решетки, то естественно встает вопрос о характере последних. Хотя физики трактуют термин «примесь» отнюдь не в буквальном смысле этого слова, а понимают под ним всякое нарушение периодической структуры решетки и только, в частности, присутствие чужеродных атомов, однако в фотографическом отношении до настоящего времени ставился лишь вопрос о нарушениях как следствии инородных включений. Это не значит, конечно, что другие локальные нарушения, не обнаруживаемые химическим путем, не играют никакой роли, — о них мы просто еще очень мало знаем. В результате накопления опытных данных в рассматриваемом направлении создавалась теория центров светочувствительности, состоящих из галлоидного серебра (предположительно металлического или сернистого) и образующихся во время изготовления эмульсии в результате топохимических реакций галлоидного серебра с некоторыми микрокомпонентами желативы.

Изучение действия света на единичные кристаллы бромистого серебра дало возможность обнаружить две важные особенности: во-первых, поглощение света бромистым серебром всегда сопровождается увеличением электропроводности кристалла и, во-вторых, выделяющееся в результате фотолиза металлическое серебро образует коллоидные частицы и не было обнаружено в атомарном состоянии, что особенно убедительно было показано в работах М. В. Савостьяновой [2].

На основании опытных данных и квантовой теории твердого тела была предложена модель для механизма действия света, согласно которой фотолиз бромистого серебра протекает в две параллельные стадии, соответствующие электронному и ионному процессам. Поглощенный ионом брома фотон переводит валентный электрон в зону проводимости, в результате чего последний может передвигаться в кристалле, как электрон в металле. В местах нарушений кристаллической решетки, например в местах инородных включений, фотоэлектроны могут задерживаться и вновь освобождаться под действием теплового излучения. Так как подобное «застревание» фотоэлектронов ведет к образованию в кристалле отрицательно заряженных центров, то последние, притягивая к себе находящиеся в междузлиях ионы серебра, разряжают эти ионы и образуют атомы металлического серебра. При продолжающемся действии света новые фотоэлектроны, встречаясь с частицей серебра, задерживаются на ней значительно прочнее, что ведет к более вероятному образованию дальнейших атомов серебра около данного центра. Таким образом частицы серебра продолжают расти до размеров «центра проявления». В настоящее время основные положения описанной теории являются общепринятыми [3].

Суммированные кратко экспериментальные и теоретические данные показывают, что для понимания природы фотографической чувствительности наиболее важными являются три обстоятельства: во-первых, наличие инородных включений как «ловушек» для электронов; во-вторых,

образование скрытого изображения в две стадии и, в-третьих, особое значение топографии центров чувствительности. Отсюда можно сделать вывод, что задача повышения фотографической чувствительности должна сводиться, с одной стороны, к максимальному, фотографически эффективному использованию фотоэлектронов, т. е. переводу их из объема кристалла на поверхностные центры светочувствительности, а с другой — к обеспечению незамедлительного протекания ионного процесса, обуславливающего, в конечном счете, рост центров светочувствительности до состояния центров проявления.

Однако серьезным затруднением для выяснения причин фотографической чувствительности и для дальнейшего развития теории являлось отсутствие точных сведений о химической природе местных нарушений решетки эмульсионных микрокристаллов, в том числе и собственно центров светочувствительности, о их влиянии на фотографические свойства эмульсии в зависимости от распределения в объеме микрокристалла и, наконец, о механизме их образования в процессах изготовления фотографической эмульсии. Проводившиеся в течение ряда лет в НИКФИ К. В. Чибисовым, А. А. Титовым и А. А. Михайловой [4] экспериментальные исследования, результатам которых посвящено настоящее сообщение, имели целью решить поставленную задачу о природе центров светочувствительности двумя путями: во-первых, путем изучения кинетики взаимодействия ионов серебра с желатиной в гомогенной среде, т. е. в системе AgNO_3 — раствор желативы, и, во-вторых, путем изучения кинетики накопления галлоидного серебра (металлического и сернистого) в эмульсии при различных условиях ее получения и при параллельном наблюдении за изменениями фотографических свойств. В обоих направлениях применялись микрохимические методы, которые позволили производить анализы на границе возможных в настоящее время точностей.

Методика первого направления заключалась в определении продуктов реакции, возникающих при нагревании смеси водных растворов желативы и нитрата серебра, с помощью специально разработанного потенциометрического титрования. Этот метод давал возможность определять как общее количество необратимо прореагировавших с желатиной ионов серебра, так и отдельно металлическое и сернистое серебро.

Методика второго направления заключалась в микрохимических анализах твердой фазы эмульсии, позволявших определять порознь не связанное с галлоидом серебро и предельно восстановленную серу (S^0). Определение галлоидного серебра проводилось при помощи дифференциального потенциометрического титрования, тогда как определение связанной твердой фазой серы осуществлялось путем перевода ее в метилениую синюю, и спектрофотометрического измерения концентрации последней.

Несмотря на различие методик в двух указанных направлениях, результаты оказались вполне совпадающими, что само по себе служит наилучшим доказательством достоверности полученных данных. В качестве других подтверждений правильности собранных экспериментальных материалов должны быть отмечены следующие два характерных момента:

- 1) постоянно получавшаяся одинаковая кинетическая картина процессов в гомогенной системе и в фотографических эмульсиях;
- 2) закономерная связь микроаналитических данных с фотографическими свойствами эмульсий.

В качестве одного из примеров, иллюстрирующих, с одной стороны, характер кинетики взаимодействия ионов серебра с желатиной в гомогенной среде и на твердой фазе эмульсии, а с другой — аналогию между

сопоставление их с данными микроанализов твердой фазы позволяют сделать следующие выводы.

Во-первых, при химическом (втором) созревании эмульсии, т. е. в той стадии ее приготовления, когда кристаллизационный процесс образования твердой фазы уже закончен и имеют место лишь химические превращения на поверхности эмульсионных микрокристаллов, светочувствительность всегда проходит через максимум; положение максимума во времени предшествует резкому увеличению плотности вуали, которая растет неравномерно, проходя через некоторый период индукции.

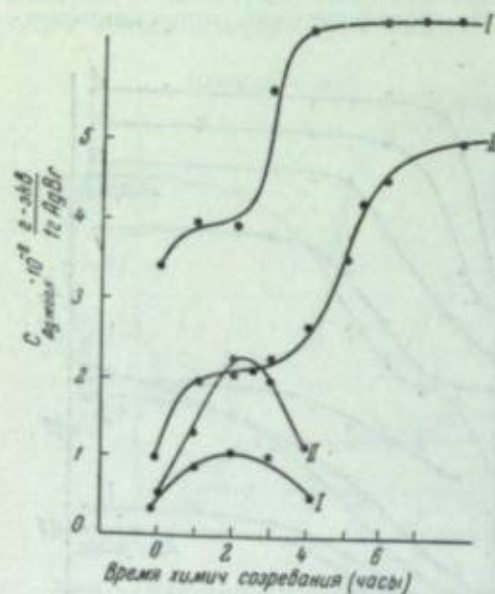


Рис. 3. Зависимость между количествами негалонидного серебра к моменту начала второго созревания и максимальными значениями светочувствительности

центры сернистого серебра на поверхности эмульсионных микрокристаллов имеют на первый взгляд второстепенное значение.

Особый интерес представляет зависимость между количествами негалонидного серебра к моменту начала химического (второго) созревания и максимальными значениями светочувствительности. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 3, следует, что большим количествам негалонидного серебра, образовавшегося в стадии первого созревания (что выражается более высоким положением площадки на кривой негалонидного серебра), соответствуют низкие значения максимума светочувствительности, и, наоборот, низким положениям площадки — высокие значения светочувствительности. Интересно, кроме того, отметить, что если применять так называемое глубинное проявление, т. е. применять проявляющий раствор, содержащий тиосульфат натрия для растворения бромистого серебра, то указанная тенденция понижения светочувствительности с повышением положения площадки на кривой негалонидного серебра меняется на обратную.

Образовавшееся на протяжении первого созревания негалонидное серебро должно составлять внутренние центры; следовательно, казалось бы, правильным наблюдаемую закономерность объяснить конкурирующим

Во-вторых изменения светочувствительности и плотности вуали в процессе химического (второго) созревания эмульсии не связаны явно с количеством образующегося сернистого серебра.

В-третьих, наблюдается определенная зависимость между изменением фотографических свойств эмульсии и образованием в ней металлического серебра, а именно — рост вуали всегда протекает сопряженно с ростом металлического серебра и положение максимума светочувствительности во всех случаях соответствует концу индукционного периода его образования.

Таким образом можно сделать вывод, что именно центры металлического серебра определяют величину светочувствительности и ее склонность к образованию вуали, тогда как

действием внутренних центров: чем больше эффективных внутренних центров в эмульсионном микрокристалле, тем меньше вероятность выхода фотоэлектронов на внешние центры, а следовательно, тем меньше вероятность образования центра скрытого изображения. Специальные опыты подтвердили сказанное, вместе с тем они показали особую роль сернистого серебра. Оказалось, что образование серебряных центров внутри эмульсионных микрокристаллов приводит при некоторых условиях к понижению, а образование сернистосеребряных центров — к повышению светочувствительности фотографических эмульсий.

Таким образом было установлено весьма существенное положение, что фотографическая чувствительность совокупности эмульсионных микрокристаллов зависит не только от наличия серебристо-металлических центров на их поверхности, но также в большой степени от топографии, химической природы и размеров внутренних центров.

Представление о влиянии химического состава и топографии центров на фотографические свойства эмульсии может быть приведено в качественное согласие с современными воззрениями на природу реальных кристаллов, к категории которых должны быть отнесены эмульсионные микрокристаллы. Известно, что всякие дефекты в решетке, в том числе инородные включения, представляя собой нарушения периодичности решетки, приводят к возникновению локальных, дискретных уровней. Локальные уровни дефектов решетки, располагаясь в запрещенном участке между нормальной зоной и зоной проводимости бромистого серебра, играют основную роль в фотохимическом процессе, так как электронными переходами между локальными уровнями, вообще говоря, определяются структурно-чувствительные свойства кристаллов.

Поскольку дефекты решетки могут играть роль доноров или акцепторов электронов, т. е., иначе говоря, участвовать в окислительном или восстановительном процессе, то необходимо, повидному, рассматривать поведение каждого нарушения с этих двух точек зрения. Если провести аналогию между ионизационным потенциалом и средством к электрону отдельного атома, значения энергий которых, вообще говоря, различны, то можно думать, что один и тот же дефект решетки будет характеризоваться различными энергетическими уровнями, в зависимости от того, какую функцию этого дефекта рассматривать — донора или акцептора электронов. Однако следует заметить, что сколько-нибудь полные данные для такого описания энергетического спектра эмульсионных микрокристаллов в настоящее время отсутствуют. Поэтому для объяснения влияния дефектов эмульсионных микрокристаллов на фотографические свойства их совокупности приходится руководствоваться лишь косвенными указаниями.

Полученные нами экспериментальные данные заставляют считать, что совершенно однородное состояние внутренней части эмульсионного микрокристалла (в виде идеальной решетки), повидному, не является оптимальным в отношении вероятности выхода фотоэлектрона на внешний центр светочувствительности. Чтобы повысить эту вероятность, представляется необходимым в первую очередь предохранить фотоэлектрон от рекомбинации с атомом брома, для чего электрон должен быть временно задержан на каком-либо ближайшем дефекте решетки, которому соответствует не очень «глубокий» локальный уровень. Тогда, после такой временной задержки, фотоэлектрон может в результате действия тепловой энергии покинуть этот центр (до завершения ионного процесса) и таким образом может оказаться уже удаленным из поля действия электроположительной «дырки», так как атом брома может успеть покинуть свое место — продиффундировать.

Сопоставление топохимической кинетической картины с изменением фотографических свойств эмульсий показывает следующие особенности:

во-первых, отсутствие взаимосвязи между кинетическими кривыми изменения светочувствительности и роста вуали, с одной стороны, и кривыми удерживания серы — с другой;

во-вторых, напротив, постоянно наблюдающаяся сопряженность кинетических кривых образования металлического серебра с кривыми изменения светочувствительности и роста вуали;

в-третьих, наличие у кривой роста вуали индукционного периода, совпадающего с таковым при образовании металлического серебра;

в-четвертых, характерное положение кривых светочувствительности, максимум у которых всегда находится в конце индукционного периода образования металлического серебра.

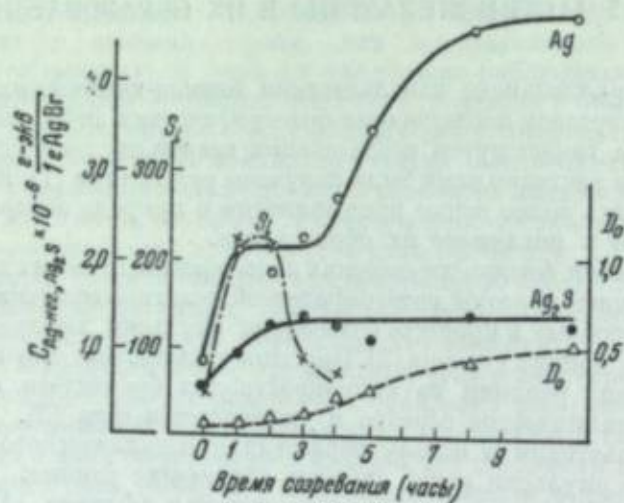


Рис. 1. Химические и фотографические изменения эмульсии в процессе второго созревания

S_d — кривая изменения светочувствительности; D_0 — кривая роста вуали; Ag_2S — кривая накопления сернистого серебра; Ag — кривая накопления серебра созревания

На рис. 1 приведена по данным прежних наблюдений типичная картина химических и фотографических изменений эмульсии в процессе созревания. Таким образом на основании приведенных наблюдений и сопоставлений был сделан вывод, что центры светочувствительности и центры скрытой вуали состоят из металлического серебра. Полученные новые данные, описанию которых посвящено настоящее сообщение, вносят некоторые уточнения в вопрос о химической природе центров светочувствительности.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА СОЗРЕВАНИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЦЕНТРОВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

При изучении воспроизводимости эмульсионных опытов было установлено, что в случае применения аммиачных растворов $AgNO_3$, при всей аккуратности и точности их приготовления, не удается получать хороших результатов, если не применять для серии синтезов эмульсий один исходный раствор в течение сравнительно короткого времени его использования.

Причиной плохой воспроизводимости, по всей вероятности, должны являться вносимые в твердую фазу в процессе первого созревания «загрязнения» в виде нитрида серебра. В химической литературе имеются указания, что нитрид серебра постепенно образуется в аммиачном растворе $AgNO_3$, причем при долгом стоянии раствора Ag_3N собирается на дне в виде черного осадка. Вследствие различия скорости образования нитрида и, следовательно, различия его дисперсности, структурночувствительные свойства твердой фазы, полученной с применением разных растворов, должны быть, вообще говоря, неодинаковыми. Поэтому для приготовления эмульсий по аммиачному способу мы перешли на применение кристаллического азотнокислого аммиаката серебра [5], после чего стали получать исключительно высокую воспроизводимость параллельных опытов.

При проведении синтеза эмульсии с применением аммиаката серебра, т. е. в условиях, исключающих внесение в первом созревании дополнительных «загрязнений», процессы образования негалонидного серебра ($Ag + Ag_2S$) во втором созревании настолько замедляются, что при относительно низкой температуре ($40-45^\circ$) и в случае одного из изученных образцов желатины (1) определявшиеся микроанализом количества серебра и восстановленной серы (S^{\cdot}) практически находились в эквивалентных соотношениях. При этом реакция образования сернистого серебра делалась типичной автокаталитической реакцией, как это видно из рис. 2, где приведены кинетические кривые созревания, построенные как по данным микроанализов, так и по данным изменения светочувствительности (S_d) и роста вуали (D_0). Однако при повышении температуры реакционной смеси в случае той же желатины наблюдалось образование во втором созревании, помимо сернистого серебра, также металлического серебра.

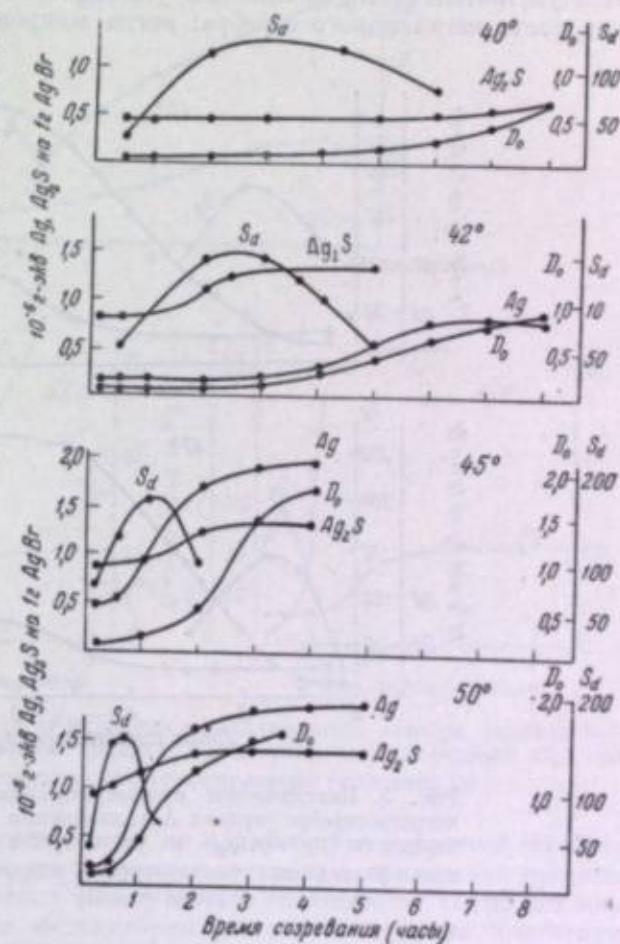


Рис. 2. Кинетические кривые образования на твердой фазе эмульсии сернистого серебра (кривая Ag_2S), серебра созревания (кривая Ag); изменения светочувствительности (кривая S_d) и роста вуали (кривая D_0) при различных температурах второго созревания (желатина 1)

Вместе с тем нам удалось наблюдать и такую желатину (II), при применении которой сернистое серебро не было обнаружено на твердой фазе эмульсии, хотя температура реакционной смеси повышалась до 57° . Для иллюстрации этого случая на рис. 3 и 4 приведены кинетические кривые образования металлического серебра, изменения светочувствительности и роста вуали при различных температурах во время второго созревания. При рассмотрении этих данных (так же, как и на рис. 2) следует особо обратить внимание на то обстоятельство, что полезная стадия формирования фотографических свойств (до достижения максимального значения светочувствительности) полностью укладывается на индукционный период роста негалонидного серебра: когда микроанализы еще не показы-

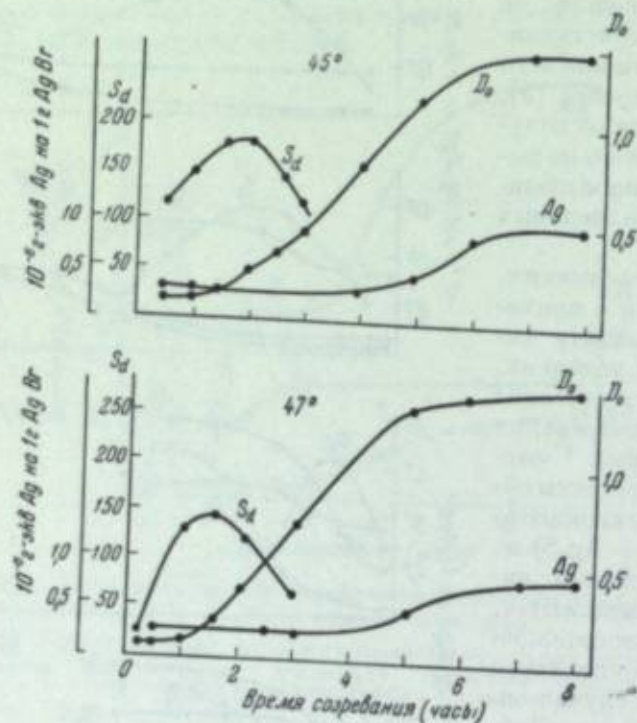


Рис. 3. Кинетические кривые образования металлического серебра (кривая Ag), изменения светочувствительности (кривая S_d) и роста вуали (кривая D_0) при различных температурах второго созревания (желатина II)

вают никакого увеличения количества негалонидного серебра, светочувствительность уже достигает своего максимального значения.

Таким образом описанные экспериментальные результаты на первый взгляд дают основание считать, что центры светочувствительности могут состоять как из металлического, так и из сернистого серебра, причем преимущество того или другого центрообразователя вытекает из характера кинетики его выделения. Характер же кинетики образования металлического и сернистого серебра должен зависеть, с одной стороны, от природы желатины (содержания в ней активных примесей), а с другой — от состояния поверхности эмульсионных микрокристаллов в момент окончания первого созревания.

Какова же достоверность высказанного положения? — Отвечая на

этот вопрос, необходимо остановиться на следующем обстоятельстве: вывод об участии в образовании центров светочувствительности металлического или сернистого серебра основан в сущности на «экстраполяции», так как современные микроанализы позволяют открывать 10^{-9} г-экв. негалонидного серебра на 1 г AgBr, т. е. сравнительно большие количества. Следовательно, там, где микроаналитически найдено только сернистое серебро, нет гарантии, что не присутствует металлическое серебро в количестве, меньшем 10^{-9} г-экв.; и, наоборот, там, где не обнаружена восстано-

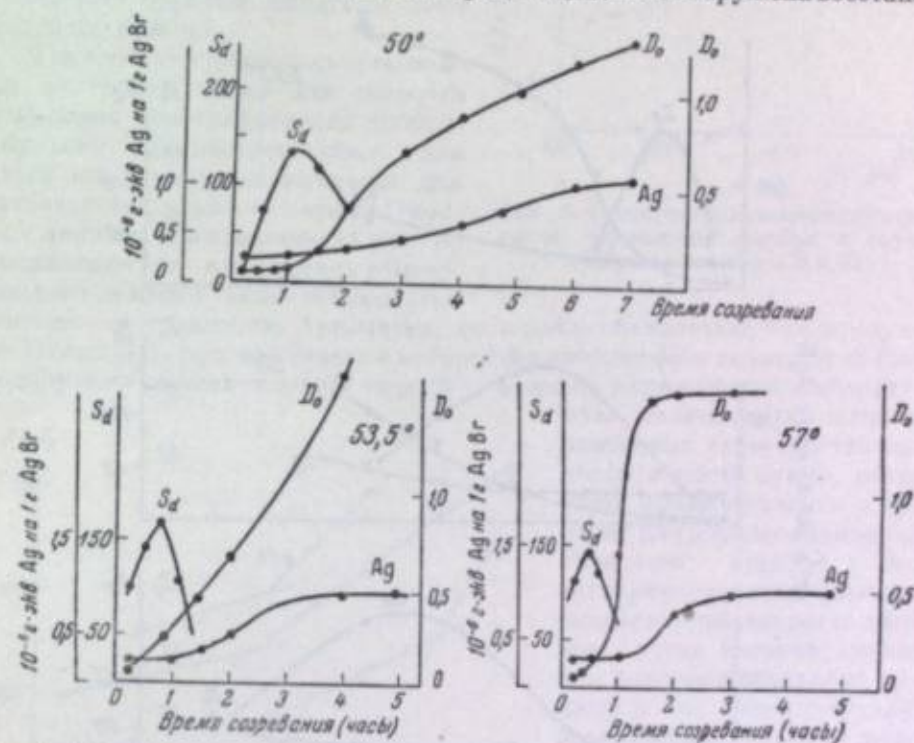


Рис. 4. Кинетические кривые образования металлического серебра (кривая Ag), изменения светочувствительности (кривая S_d) и роста вуали (кривая D_0) при различных температурах второго созревания (желатина II)

вленная сера (S^0), нет гарантии, что не присутствует сернистое серебро. В этом и заключается основная трудность вопроса о химической природе центрообразователя. По этому поводу нельзя не отметить, что до сих пор наиболее чувствительным индикатором на топохимические изменения в эмульсионных микрокристаллах является сам фотографический процесс.

В качестве примера кажущегося отсутствия сернистого серебра следует привести наблюдавшийся нами как бы промежуточный случай по отношению к двум описанным выше, а именно при применении одного из исследованных образцов желатины (III) оказалось возможным обнаружить только качественно следы восстановленной серы на твердой фазе эмульсии и притом лишь при относительно высокой температуре реакционной смеси (57°). Иными словами, количество Ag_2S в этой серии опытов не превышало 10^{-9} г-экв. на 1 г AgBr. На рис. 5 приведены, как и выше, соответствующие кинетические кривые.

Тем не менее имеются данные, говорящие в пользу основной роли металлического серебра как центрообразователя. Эти данные были нами

получены путем изучения температурной зависимости скорости химического созревания, выражаемой кривой $(1/T, \ln \tau)$, где T — температура по абсолютной шкале и τ — время достижения некоторого эффекта (образования определенного количества металлического или сернистого серебра, максимальной светочувствительности или определенного значения плотности вуали) на соответствующей кинетической кривой.

На основании кинетических данных (рис. 2—5) легко построить температурные зависимости изучавшегося процесса химического созревания.

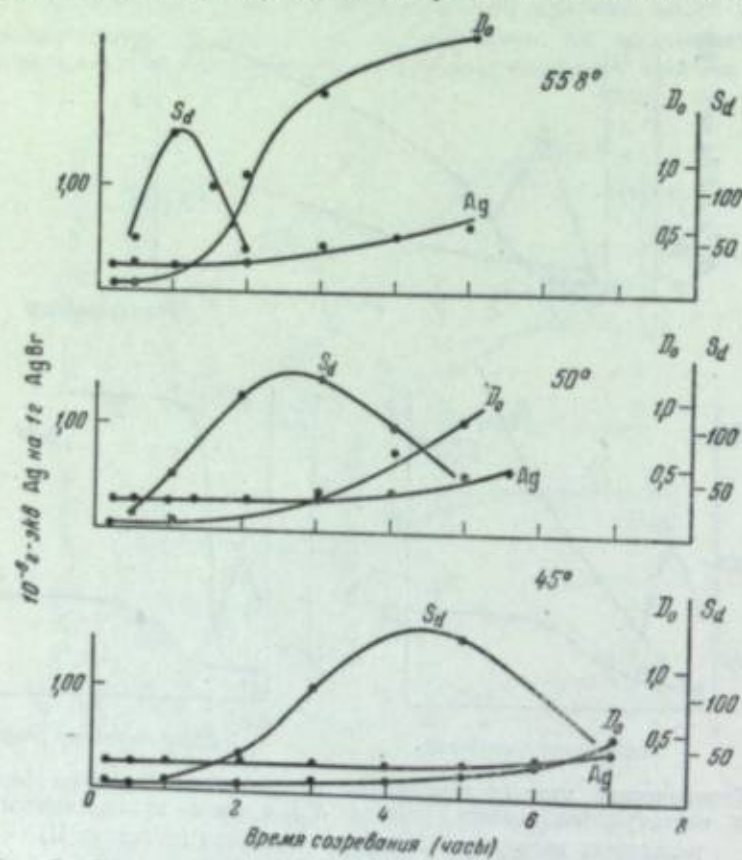


Рис. 5. Кинетические кривые образования серебра созревания (кривая Ag), изменения светочувствительности (кривая S_d) и роста вуали (кривая D_0) при различных температурах второго созревания (желатина III)

Если сравнить температурную зависимость скорости образования металлического серебра для образцов желатин II и III, то легко видеть, что она выражается прямыми, параллельными друг другу, как это явствует из рис. 6. Следовательно, энергия активации $E_{акт.} = R \frac{d \ln \tau}{d(1/T)}$ восстановительного процесса не зависит от свойств желатин, — график показывает хорошую выполнимость в случае всех образцов желатин уравнения Аррениуса, при помощи которого обычно выражают температурную зависимость удельных скоростей большинства химических реакций и некоторых физических процессов.

В отношении восстановительного процесса при химическом созревании фотографической эмульсии полученные данные не дают возможности обна-

ружить какие-либо систематические изменения энергии активации с температурой. Напротив, температурная зависимость образования сернистого серебра показывает резкий излом прямых, разграничивающий высокотемпературную область с относительно малым значением энергии активации от низкотемпературной области с более высоким значением этой величины. Как видно из рис. 7, различные образцы желатин дают подобные кривые.

Температурную зависимость можно построить также для скорости изменения фотографических свойств эмульсии, воспользовавшись для этого кинетическими кривыми для светочувствительности и вуали. Опытные данные, приведенные на рис. 8, показывают, что в отношении изменения этих величин также наблюдается подчинение уравнению Аррениуса, но с той особенностью, что в случае желатин (II), при применении которой на твердой фазе эмульсии не была обнаружена восстановленная сера (S^0), прямые, выражающие температурную зависимость скорости

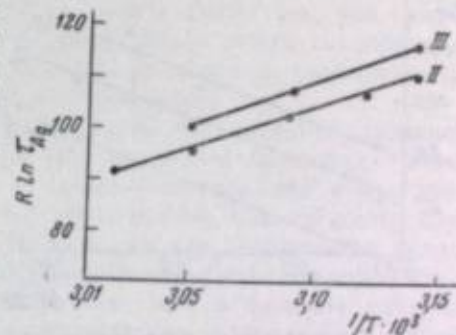


Рис. 6. Температурная зависимость скорости образования серебра в случае образцов желатин II и III

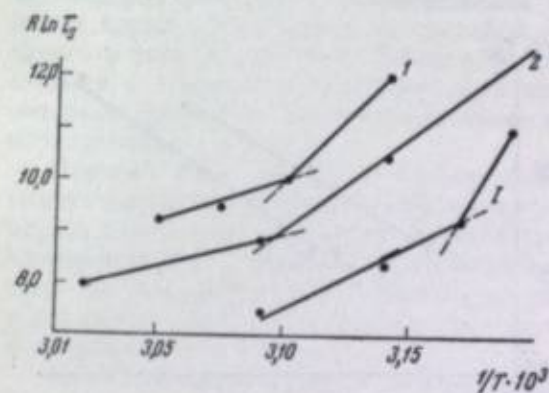


Рис. 7. Температурная зависимость скорости образования сернистого серебра в случае образцов желатин I и двух других (кривые 1, 2)

изменения светочувствительности и роста вуали, сохраняют параллельность с прямыми для образования металлического серебра. Этот экспериментальный факт указывает на одинаковость в данном случае энергии активации восстановительного процесса и тех топохимических превращений, которые ведут к образованию центров светочувствительности и центров скрытой вуали. Иными словами, эту закономерность можно считать указанием на то, что фотографические эмульсии, полученные на данной желатине (II), содержат на поверхности микрокристаллов галогенного серебра центры светочувствительности и центры скрытой вуали, состоящие из металлического серебра. В случае же образцов желатин, передающих лабильную серу на твердую фазу эмульсии, наблюдается увеличение наклона прямых температурной зависимости скорости изменения фотографических свойств, как это показано на рис. 9. Однако во всех проведенных сериях опытов сохранялась при этом параллельность таких прямых как для желатин, передающих различные количества серы на твердую фазу, так и для процессов изменения светочувствительности и роста вуали.

Таким образом, полученные экспериментальные данные, характерные, повидимому, для процесса центрообразования одновременно при выделении на твердой фазе эмульсии металлического серебра и при удерживании серы, приводят к следующим выводам.

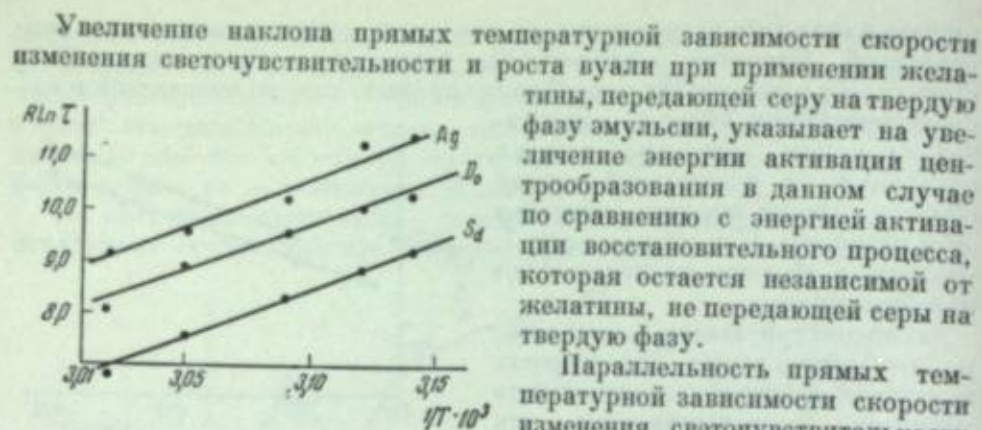


Рис. 8. Температурная зависимость скорости изменения фотографических свойств эмульсии (прямые S_d и D_0) и образования серебра (прямая Ag) в случае образца желатин II

высказывавшемуся предположению [6] о серносеребряной природе центров светочувствительности и серебринометаллической природе центров скрытой вуали).

Наиболее характерной особенностью процесса центрообразования следует признать пересечение прямых $\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E}{RT}$, выражающих температурную зависимость и относящихся к влиянию на этот процесс различных желатин, а именно желатин отдающих серу на твердую фазу эмульсии, и желатин, которые такой способностью по неизвестным причинам не обладают и вызывают образование, по видимому, только серебрино-металлических центров. В этой особенности проявляется чрезвычайно интересная аналогия с поведением контактов в реакциях глубокого окисления углеводов, как это было показано в работе О. М. Тодеса и Л. Я. Марголиса [7].

Если сравнивать две указанные группы желатин, то в силу пересечения прямых температурной зависимости последовательное расположе-

ние желатин по влиянию на скорость созревания при низких и высоких температурах будет прямо противоположным, — вправо от точки пересечения прямых, т. е. в низкотемпературной области желатин, не передающая серу на твердую фазу, будет вызывать более быстрое созревание, чем желатин, передающая серу; влево же от точки пересечения, т. е. в области относительно высоких температур, порядок расположения желатин по скорости созревания будет обратным.

Так как температурная зависимость скорости центрообразования в случае той и другой желатин сохраняет линейный характер, — изменяется лишь энергия активации, — то можно считать, что сера, способная переходить на твердую фазу, действует так же, как добавки в случае модифицирования контактов [8]. Иными словами, полученные экспериментальные данные приводят к утверждению серебрино-металлической природы как центров светочувствительности, так и центров скрытой вуали, при этом, если сера способна переходить на твердую фазу эмульсии, то центры металлического серебра «захватывают» ионы S^0 , что ведет к явлению, аналогичному модифицированию контактов. В данном случае под этим термином следует понимать своеобразное изменение автокаталитической активности центра под влиянием примеси серы, а именно — описанное выше двойственное изменение, которое нельзя назвать ни отравлением, ни промотированием центра. Низкотемпературное отравление и высокотемпературное промотирование под влиянием переходящей на твердую фазу серы, захватываемой серебрино-металлическими центрами, неразрывно связаны между собой, — они представляют две стороны одного и того же явления. Таким образом подобие картины центрообразования с поведением контактов при введении добавок должно дополнительно указывать на автокаталитический характер процесса центрообразования.

Примесь серы, изменяя химический состав центров, должна вызывать изменение системы электронных уравнений, расположение которых играет решающую роль в дальнейших процессах приобретения и потери электронов, что в конечном счете ведет к автокаталитическому росту центров. Поэтому можно предполагать, что модифицирование центров должно в какой-то степени проявляться также в их поведении в собственно фотографическом процессе.

Если сопоставить между собой образцы желатин, передающие серу на твердую фазу эмульсии, то наблюдается параллельное смещение прямых температурной зависимости центрообразования в сторону больших значений $1/T$ (т. е. меньших температур) и тем большее, чем больше выделяется серы на твердой фазе. Так, в случае желатин (III), отдававшей следы серы, наблюдался наиболее медленный процесс созревания, который ускорился при переходе к желатин, отдававшей заметные количества серы на твердую фазу эмульсии. Иными словами, с увеличением количества удержанной во втором созревании серы наблюдается расширение в сторону более низких температур области промотирования по сравнению с кинетикой созревания при применении желатин (II).

Значения энергии активации, определенные на основании экспериментальных данных (путем измерения углового коэффициента прямых температурной зависимости), колебались для восстановительного процесса в пределах 16—18 ккал/моль и для процесса центрообразования в присутствии серы — 32—34 ккал/моль; для образования сернистого серебра в высокотемпературной области $E_{\text{ант}} \approx 13-25$ ккал/моль, в низкотемпературной области $E_{\text{ант}} \approx 40-75$ ккал/моль. Интересно

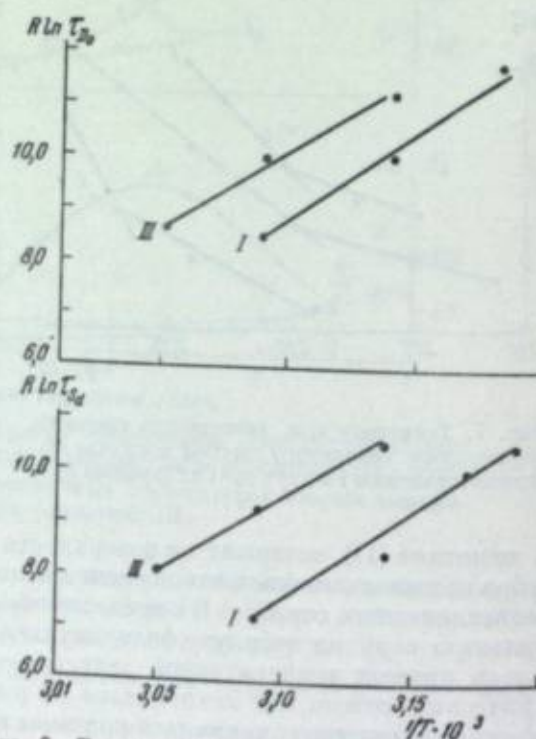


Рис. 9. Температурная зависимость скорости изменения фотографических свойств (прямые S_d и D_0) в случае образцов желатин I и III

отметить, что Блэр и Лайтон (1934) при изучении вуалеобразования при нагревании сухих фотографических пластинок, пользуясь тем же методом, определили $E_{\text{акт}} \approx 15$ ккал/моль. Данные, близкие к приведенным значениям энергии активации центрообразования, получены в нашей лаборатории Ц. С. Ариольд также для процесса проявления.

Этим исчерпываются наши сведения о природе светочувствительности. Как видно, они оставляют открытым вопрос о том, может ли сернистое серебро само по себе образовывать центры светочувствительности. На основании принимаемых в настоящее время представлений к этому вопросу следует, по всей вероятности, подходить с точки зрения необходимости и возможности создания достаточной глубины «потенциальных ям» на поверхности эмульсионных микрокристаллов. Данное условие, можно думать, решается размерами частиц — центров светочувствительности в зависимости от химической природы центрообразующего вещества, а это требование, в свою очередь, выполняется условиями роста центров, — следовательно, должно быть связано с кинетикой выделения центрообразующего вещества.

В отношении сернистого серебра имеется, однако, ряд обстоятельств, осложняющих понимание его роли. Прежде всего следует иметь в виду, что сложный вид температурной зависимости скорости образования сернистого серебра указывает на возможность протекания отличающихся друг от друга топомехимических реакций.

Далее, необходимо указать, что сернистое серебро диморфно, причем α -форма, устойчивая при температурах выше $174-179^\circ$, является преимущественно электронным проводником, т. е. можно сказать, что она имеет квазиметаллическую структуру. Поэтому можно думать, что только эта форма сернистого серебра, которая согласно правилу ступеней реакции должна выделяться вначале, может образовывать эффективные центры светочувствительности, похожие на серебряно-металлические центры. При переходе α -формы в β -форму глубина «потенциальных ям», создаваемых серносеребряными центрами, должна уменьшаться, — следовательно, уменьшится и их активность как «ловцов» фотоэлектронов. Некоторые косвенные указания по этому поводу имеются в работе Буллока [9], который наблюдал активное и неактивное сернистое серебро в отношении вуалеобразования при физическом проявлении.

УЧАСТИЕ ЖЕЛАТИНЫ В ОБРАЗОВАНИИ ЦЕНТРОВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ФОРМИРОВАНИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Источниками образования центров светочувствительности и перерастания их в центры скрытой вуали являются, как указывалось, активные компоненты желатины. Это доказывается сходством процессов в гомогенной среде « AgNO_3 + желатина» и на твердой фазе эмульсии [3]. В отношении активных компонентов все образцы желатины имеют, по видимому, одинаковый качественный состав и различаются между собой лишь количеством примесей.

Если проводить второе созревание при постоянных условиях первого созревания, применяя в этой стадии одну желатину и соблюдая одинаковые прочие условия, т. е., иными словами, если пользоваться во втором созревании одной и той же твердой фазой и применять при этом разные желатины, то оказывается, что при некоторых значениях $p\text{Ag}$ максималь-

ная светочувствительность колеблется настолько незначительно, что, можно сказать, она практически не зависит от свойств желатины. Напротив, резко различным при одном значении $p\text{Ag}$ оказывается время достижения максимальной светочувствительности (τ). Рис. 10 иллюстрирует сказанное, — на нем сопоставлены кривые изменения светочувствительности и вуали при одинаковом $p\text{Ag}$ для двух образцов желатины, отличающейся по влиянию на скорость созревания. Чтобы показать колебания в максимуме светочувствительности в случае разных желатин, на рис. 11 приведено семейство кривых изменения светочувствительности, построенных таким образом, что за меру времени по оси абсцисс приняты значения τ .

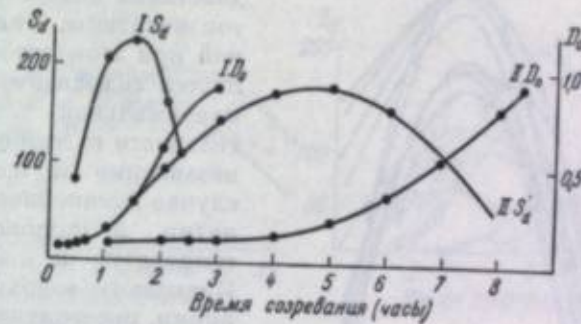


Рис. 10. Кривые изменения светочувствительности и вуали эмульсии при одинаковых условиях созревания ($p\text{Br} = 3,0$, температура 45°) в случае двух образцов желатины

В случае любой желатины скорость процессов второго созревания может быть изменена путем изменения $p\text{Ag}$ реакционной смеси, — опыт показывает, что с увеличением $p\text{Ag}$ (с увеличением избытка растворимого бромида) скорость изменения фотографических свойств во втором созревании уменьшается, т. е. увеличивается время достижения максимальной светочувствительности. При этом постоянное значение максимальной светочувствительности — «потолок» светочувствительности — сохраняется лишь в некоторой области $p\text{Ag}$, неодинаковой при применении различных желатин. Можно наблюдать желатины двух категорий (см. рис. 12): у одних «потолок» светочувствительности сохраняется при изменении концентрации ионов серебра (избытка растворимого бромида) на два порядка величины, тогда как в случае других желатин изменение $p\text{Ag}$ на $\pm 0,2$ ведет уже к уменьшению максимальной светочувствительности. Одна из причин этого явления связана с содержанием в желатине железа.

Изменение температуры реакционной смеси также резко сказывается на течении второго созревания, причем повышение температуры ведет к ускорению созревания с сохранением значения максимальной светочувствительности, как это показано на рис. 13. Выше было показано также, что температурная зависимость скорости химического созревания или температурная зависимость скорости центрообразования подчиняется уравнению Аррениуса, причем при изменении $p\text{Ag}$ наблюдается параллельное смещение прямой температурной зависимости. Следовательно, зная энергию активации процесса центрообразования и некоторое значение для данной желатины времени достижения максимальной светочувствительности τ_0 при какой-либо температуре T_0 , легко вычислить, пользуясь следующей формулой, время достижения максимальной светочувствительности при любой температуре или температуру, при которой

максимальная светочувствительность будет достигнута в течение желаемого времени [10]:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

Таким образом наблюдаемые в процессе второго созревания изменения фотографических свойств эмульсии происходят в результате совершающихся топохимических превращений на поверхности эмульсионных микрокристаллов под действием активных компонентов желатины.

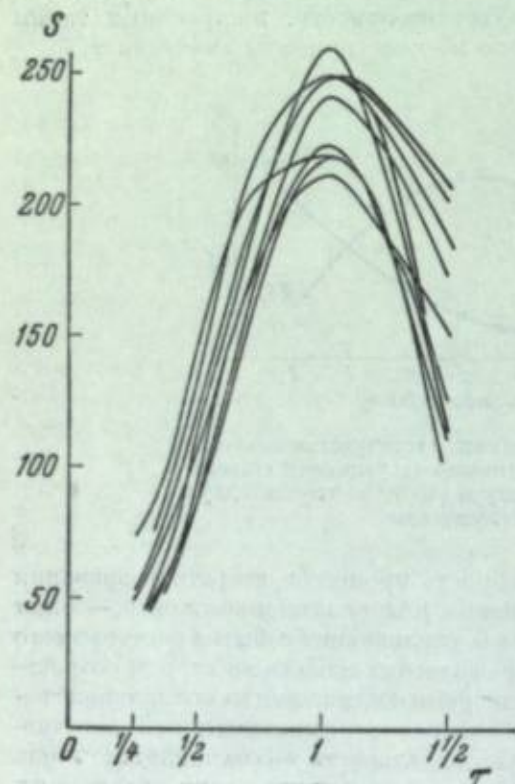


Рис. 11. Семейство приведенных кривых изменения светочувствительности эмульсий в процессе второго созревания в случае разных желатин (за единицу масштаба времени по оси абсцисс принято время достижения максимальной светочувствительности)

Наиболее типичной при этом особенностью является сохранение постоянства максимальной светочувствительности во втором созревании независимо от желатины и, в случае высококачественных желатин, в широком интервале температур и значений pAg . Поскольку топохимические реакции, протекающие во втором созревании, имеют автокаталитический характер, т. е. начинаются после некоторого индукционного периода, то нужно полагать, что нормальному развитию этих реакций должно предшествовать преодоление некоторого энергетического барьера, связанного с образованием зародыша новой фазы. Если такой зародыш уже существует на поверхности эмульсионного микрокристалла до начала второго созревания, энергетический барьер в месте его нахождения, вообще говоря, снижается или исчезает вовсе, и, следовательно, в этом месте создаются более благоприятные условия для протекания топохимических реакций, ведущих к центрообразованию.

Так обстоит дело с выделением негалонидного серебра в стадии второго созревания, которое расходуется в основном не на образование новых зародышей, а отлагается на существующих уже с момента окончания первого созревания наиболее крупных зародышах. Природа этих зародышей, из которых в дальнейшем вырастают собственно центры светочувствительности и, наконец, центры скрытой вуали, может быть, повидимому, различной. Это не только химические загрязнения, неизбежные в первом созревании и образующие внутренние центры, а в момент окончания этой стадии созревания остающиеся на поверхности эмульсионных микрокристаллов; немаловажную роль, вероятно, играют здесь различные механические нарушения структуры кристаллической

реакции, протекающие во втором созревании, имеют автокаталитический характер, т. е. начинаются после некоторого индукционного периода, то нужно полагать, что нормальному развитию этих реакций должно предшествовать преодоление некоторого энергетического барьера, связанного с образованием зародыша новой фазы. Если такой зародыш уже существует на поверхности эмульсионного микрокристалла до начала второго созревания, энергетический барьер в месте его нахождения, вообще говоря, снижается или исчезает вовсе, и, следовательно, в этом месте создаются более благоприятные условия для протекания топохимических реакций, ведущих к центрообразованию. Так обстоит дело с выделением негалонидного серебра в стадии второго созревания, которое расходуется в основном не на образование новых зародышей, а отлагается на существующих уже с момента окончания первого созревания наиболее крупных зародышах.

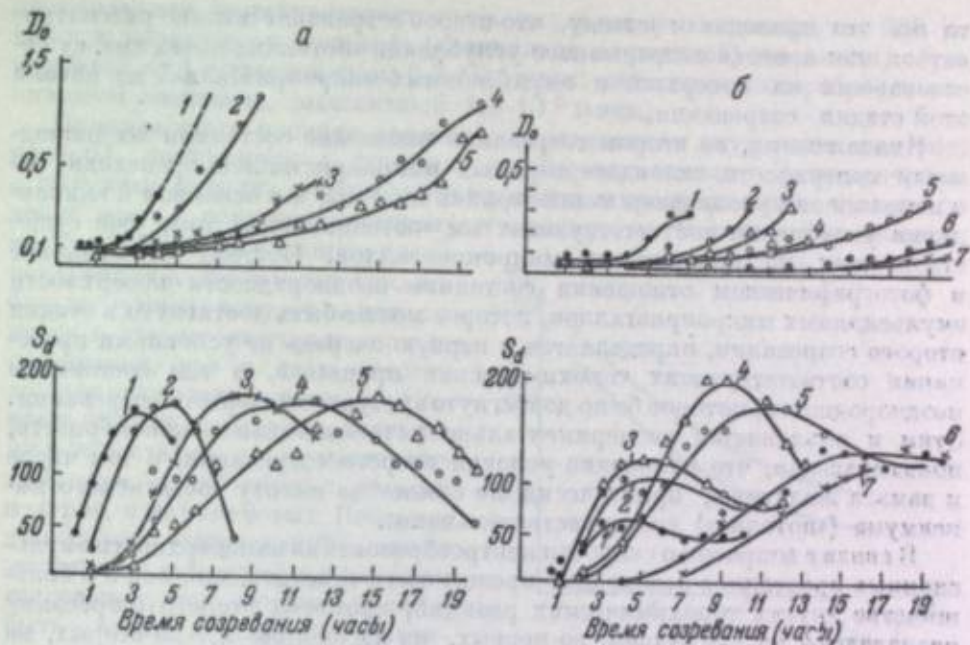


Рис. 12. Влияние концентрации бром-ионов на изменение светочувствительности (S_d) и рост вуали (D_0) в процессе второго созревания в случае двух категорий желатины:

а) желатина высокого качества: кривые 1 — $pAg = 8,30$; 2 — $pAg = 8,54$; 3 — $pAg = 9,10$; 4 — $pAg = 9,68$; 5 — $pAg = 10,10$;
б) желатина плохого качества: кривые 1 — $pAg = 7,98$; 2 — $pAg = 9,18$; 3 — $pAg = 9,50$; 4 — $pAg = 9,80$; 5 — $pAg = 10,00$; 6 — $pAg = 10,58$; 7 — $pAg = 10,94$

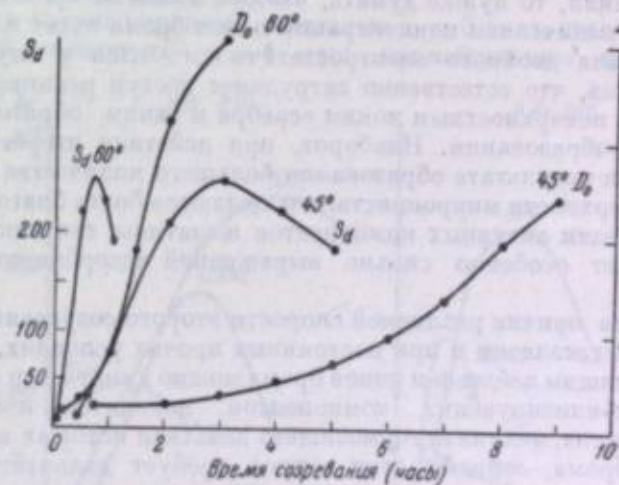


Рис. 13. Влияние температуры на изменение светочувствительности (S_d) и рост вуали (D_0) в процессе второго созревания

решетки. Так как выделение негалонидного серебра во втором созревании должно происходить преимущественно в местах наиболее крупных центров-зародышей и так как количество негалонидного серебра всегда больше, чем его необходимо для построения центров светочувствительности, на что указывает неизбежный рост вуали при длительном созревании,

то все это приводит к выводу, что второе созревание должно рассматриваться как процесс непрерывного углубления «потенциальных ям», существовавших на поверхности эмульсионных микрокристаллов до начала этой стадии созревания.

Иначе говоря, во втором созревании изменение состояния неоднородности поверхности галодосеребряных микрокристаллов происходит не в направлении увеличения концентрации центров, а в основном в направлении углубления соответствующих им «потенциальных ям», уже существовавших на поверхности микрокристаллов. Поэтому оптимальное в фотографическом отношении состояние неоднородности поверхности эмульсионных микрокристаллов, которое может быть достигнуто в стадии второго созревания, определяется в первую очередь не условиями протекания соответствующих топохимических процессов, а тем состоянием неоднородности, которое было достигнуто в результате первого созревания. Этим и объясняется экспериментально установленная закономерность, показывающая, что изменение условий второго созревания, в том числе и замена желатины, практически не влияет на высоту достигаемого максимума («потолка») светочувствительности.

В связи с вопросом о скорости центрообразования на поверхности эмульсионных кристаллов необходимо прежде всего заметить, что, как и в большинстве других топохимических реакций, процессы второго созревания распадаются на две стадии: во-первых, на адсорбцию и, во-вторых, на стадию распада образующихся адсорбционных соединений. Как было отмечено выше, на скорость второго созревания оказывают: 1) тормозящее действие — увеличение концентрации растворимого бромида и 2) ускоряющее действие — серосодержащие соединения. Поскольку действие того и другого фактора не связано с изменением энергии активации процесса центрообразования, то нужно думать, что оба влияния происходят через адсорбцию. С увеличением концентрации ионов брома имеет место увеличение потенциала двойного электростатического слоя у эмульсионных микрокристаллов, что естественно затрудняет доступ реакционноспособных молекул к поверхностным ионам серебра и таким образом тормозит процесс центрообразования. Наоборот, при действии второго фактора, следовательно в результате образования большого количества сернистого серебра на поверхности микрокристаллов делаются более благоприятными условия адсорбции активных компонентов желатины, так как сернистое серебро обладает особенно сильно выраженной адсорбционной способностью.

Что касается причин различной скорости второго созревания при применении разных желатин и при постоянных прочих условиях, то по аналогии с тормозящим действием ионов брома можно думать, что в желатине, помимо сенсibilизирующих компонентов, находятся поверхностно-активные вещества, механизм тормозящего действия которых подобен действию ионов брома, — однако, этот вопрос требует дальнейшего исследования.

В заключение следует остановиться на интересных экспериментальных данных о влиянии на максимальную светочувствительность эмульсии желатины, применяемой в первом созревании. Если для первого созревания брать разные желатины, а для второго созревания одну желатину, то максимальная светочувствительность, достигаемая во втором созревании, оказывается тем меньше, чем больше «загрязнений» было внесено в твердую фазу в процессе первого созревания. На рис. 14 показана зависимость максимальной светочувствительности от содержания негалонидного серебра в момент окончания первого созревания: как видно из графика,

максимальная светочувствительность эмульсии уменьшилась от 255 до 110 при переходе от «нулевой» (специально очищенной) желатины, образовавшейся на 1 г твердой фазы $2,7 \cdot 10^{-6}$ г-экв. негалонидного серебра, к технической желатине, выделившей $1,9 \cdot 10^{-2}$ г-экв.

Причина этого явления связана с образованием внутренних центров, которые, конкурируя с поверхностными, захватывают фотоэлектроны и вызывают фотолиз внутри эмульсионных микрокристаллов, что естественно ведет к понижению светочувствительности. Вместе с тем возможность образования большого числа

внутренних центров ведет также к большему числу центров на поверхности в момент окончания первого созревания, что в свою очередь должно оказывать влияние на скорость второго созревания, поскольку в этой стадии имеет место «углубление» ранее образовавшихся центров, а не рост новых. Поэтому, чем больше «загрязнений» вносит желатина в твердую фазу в первом созревании, тем короче должно быть время достижения максимальной светочувствительности во втором созревании. Как видно из рис. 15, где приведены кривые изменения светочувствительности для трех исследованных желатин, опыт действительно подтверждает сказанное: в случае «нулевой» желатины $\tau = 3$ часа, тогда как в случае технической желатины $\tau = 1$ час; промежуточное место занимает

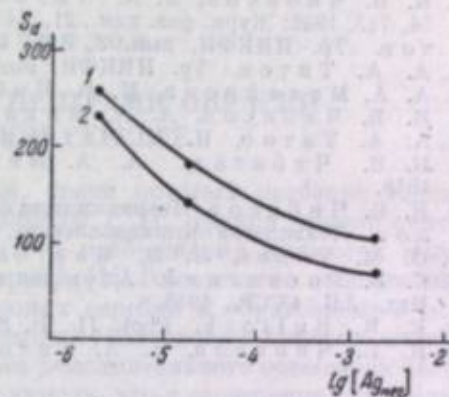


Рис. 14. Зависимость максимальной светочувствительности от содержания негалонидного серебра, образовавшегося в процессе первого созревания

(кривая 1 — $pAg = 10,10$; 2 — $pAg = 9,60$ реакционной смеси второго созревания)

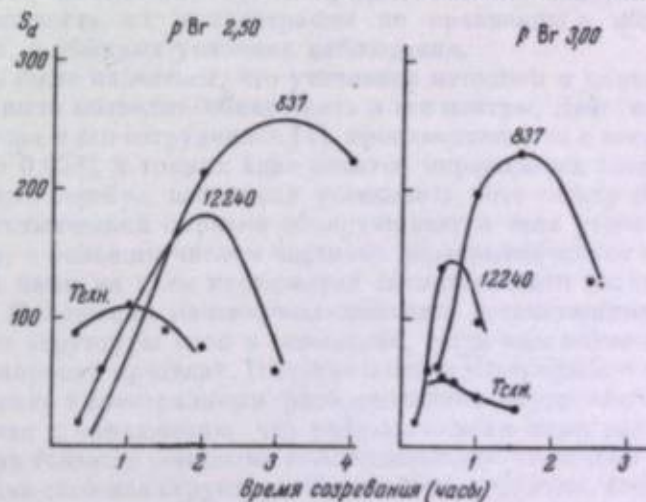


Рис. 15. Кривые изменения светочувствительности во втором созревании в случае различных желатин, применявшихся в первом созревании

образец, желатины, при применении которого 1 г твердой фазы удержал $1,7 \cdot 10^{-2}$ г-экв. негалонидного серебра.

Можно предпологать, что уменьшение попадания «загрязнений» в стадии первого созревания и, следовательно, уменьшение концентрации внутренних центров до некоторого оптимума может являться одним из путей повышения светочувствительности фотографических эмульсий.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ДАН СССР, 54, 713, 1946; Журн. физ. хим., 21, 643, 1947. К. В. Чибисов, А. А. Титов. Тр. НИИФХИ, вып. 8, 115, 1948.
2. А. А. Титов. Тр. НИИФХИ, вып. 8, 41, 1948.
3. А. А. Михайлова, К. В. Чибисов. Тр. НИИФХИ, вып. 8, 54, 1948. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова. Тр. НИИФХИ, вып. 8, 75, 1948.
4. А. А. Титов, И. М. Ратнер. Тр. НИИФХИ, вып. 8, 20, 1948.
5. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова. Авторск. свидет. № 73274, 1948.
6. К. В. Чибисов. Теория синтеза фотографических эмульсий, см. П. В. Колтон. «Технология фотоинженерия», т. II, стр. 160—161, изд. «Искусство», 1937.
7. О. М. Тодес, Л. Н. Марголис. ДАН СССР, 58, 421, 1947.
8. С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд. АН СССР, 1948.
9. E. N. Van Rossum. Phot. II, В. 88, 92, 116, 1948.
10. К. В. Чибисов, А. А. Титов. Тр. НИИФХИ, вып. 8, 95, 1948.

Е. А. КИРИЛЛОВ

АБСОРБЦИЯ СВЕТА ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ В ГАЛОИДНОМ СЕРЕБРЕ

В результате ряда исследований, среди которых особенно важную роль сыграли классические работы школы Т. П. Кравца, можно считать установленным, что центрами скрытого изображения являются коллоидальные частицы металлического серебра [1]. Вместе с тем явления внутреннего фотоэффекта в галоидных солях серебра и образование в освещенных зернах фотослоя так называемых сублатентных центров, не обладающих способностью проявляться без дополнительного освещения светом малой интенсивности [2], позволяют думать, что в засвеченном галоидном серебре могут существовать, кроме коллоидальных частиц с завершеной металлической структурой, и центры атомарной природы, а также частицы, промежуточные между коллоидальными и атомарными. Однако в спектре абсорбции фотохимически окрашенного галоидного серебра до сих пор наблюдали только полосы, связанные с коллоидальными частицами, хорошо укладывающиеся, как показали исследования М. В. Савостьяновой и ее сотрудников [3], в рамки теории Рэлея-Ми. Одной из причин ненаблюдаемости оптическим путем предполагаемых центров могла быть незначительность их концентрации по сравнению с коллоидальными частицами, в обычных условиях наблюдения.

Можно было надеяться, что уточнение методики и подходящий выбор условий опыта позволят обнаружить и эти центры. Действительно, измерения автора и его сотрудников [4], производившиеся с точностью в среднем около 0,05% в тонких едва заметно окрашенных слоях хлористого и бромистого серебра, позволили установить, что спектр абсорбции центров фотохимической окраски обнаруживает в этих условиях сложную структуру, с большим числом частично перекрывающихся полос, наблюдавшуюся нами на всем протяжении исследованного спектра от 248 до 3000 м μ . Положения максимумов оказались независимыми, в пределах ошибок, от структуры слоя и освещения, тогда как интенсивности изменялись в широких пределах. Наличие полос в ультрафиолете и результаты сопоставления с спектральным распределением внутреннего фотоэффекта привели нас к заключению, что наблюдавшийся нами спектр не может быть связан только с обычными коллоидальными частицами и что обнаруженная нами сложная структура обусловлена, вероятно, атомарно распределенным серебром — в виде небольших групп, не развившихся еще в нормальные кристаллы металлического серебра. С другой стороны, спектр центров в бромистом серебре оказался почти идентичным с хлористым. Отсюда можно было заключить, что связь центров с кристаллической структурой должна быть очень слабой; этому условию можно удовлетворить, если предположить, что центры расположены главным

образом на поверхности кристалла, не входя существенным образом в его структуру.

Новые измерения Сёры и Котляревского [10] с иодистым серебром в области от 450 до 780 $m\mu$ показали, что и в этом случае спектр центров — того же типа, с теми же, приблизительно, положениями максимумов, что и для хлористого и бромистого серебра.

АБСОРБЦИЯ ЦЕНТРОВ В АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ СЛОЯХ

Если сложившееся у нас представление о центрах, определяющих сложную структуру спектра в фотохимически окрашенном галогидном серебре, отвечает в той или иной мере действительности, то можно ожидать,

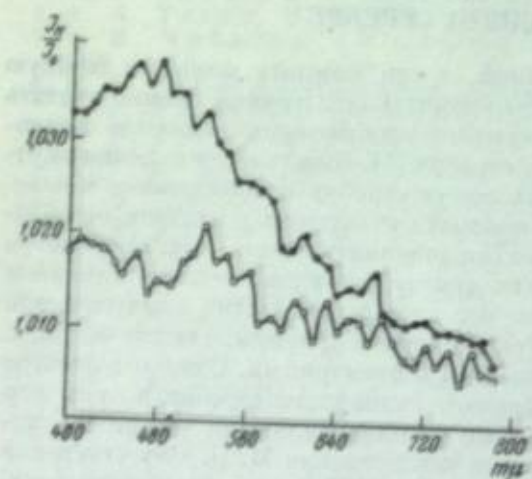


Рис. 1. Абсорбция в $AgCl$, окрашенном напыленным Ag

● — до прогрева; ○ — после прогрева. На графике дано отношение прозрачности необращенной и окрашенной половин препарата. Диаметр кружков соответствует разбросу точек.

напылителя; можно было с достаточным precision обеих половин одинаковым.

Полученный таким образом препарат измерился дифференциальным методом, применявшимся в предыдущих работах [4], после чего прогревание применялось в связи с указанием Ф. Д. Клемента [5], что для активации поверхностных фосфоров напылением тяжелого металла необходим в большинстве случаев последующий прогрев слои. Кроме того, имелось в виду действие нагревания на коллоидальные частицы, изученное С. В. Гердмановым [6].

Результаты измерений можно видеть на рис. 1—2 и табл. 1 и 2.

Рисунки представляют усредненные кривые для $AgCl$ и $AgBr$ до и после нагревания. В таблицах приведены средние положения максимумов для $AgCl$ и $AgBr$ и для сравнения данные для фотохимически окрашенных слоев.

В табл. 3 даны положения максимумов, обнаруженные Смакулой [7] в спектре абсорбции тонких слоев серебра, нанесенных на кварц, вычисленные нами на основании таблиц минимумов и кривых, приведенных

что подобные же спектры могут быть получены и непосредственным нанесением атомарного серебра на поверхность серебряной соли — без участия света. Такого рода исследование было предпринято в лаборатории автора М. Е. Фонкичем.

На тонкий ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-5} см) слой серебряной соли, полученный как обычно термическим напылением на стекле, наносился таким же способом слой серебра — до появления едва заметной окраски ($\sim 10^{-6}$ — 10^{-7} см). При этом опылчилась только половина препарата, другая прикрывалась стеклинной пластинкой, практически прозрачной для активного света, излучавшегося спиралью приближением считать освеще-

в статье Смакулы. Рядом указаны положения максимумов для $AgCl$ и $AgBr$, окрашенных фотохимически. Совпадение в пределах точности тех и других можно считать вполне удовлетворительным, особенно если допустить, что максимумы 487 и 532 $m\mu$ Смакулы представляют усреднения фотохимических максимумов, помещенных в соответствующих столбцах таблицы.

Общий характер кривых и совпадение, в пределах ошибок, максимумов в фотохимически и аддитивно окрашенных слоях приводит к заключению,

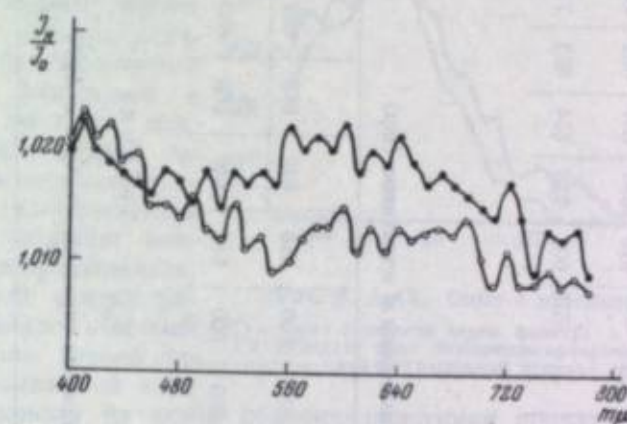


Рис. 2. Абсорбция в $AgBr$, окрашенном напыленным Ag . Обозначения те же, что на рис. 1

что существенного различия в спектрах тех и других нет и что, как показывает сравнение с данными Смакулы, наблюдавшиеся нами спектры действительно принадлежат частицам серебра, слабо связанным с кристаллом и расположенным преимущественно на его поверхности.

Влияние температуры на напыленные центры оказывается довольно сложным; однако структура спектра после прогрева сохраняется и даже становится в общем более выраженной, должно быть, вследствие уменьшения концентрации центров и сужения полос. Снижение кривых после нагревания оказывается неравномерным и наиболее выражено в областях около 480 $m\mu$ для $AgCl$ и 560 $m\mu$ у $AgBr$ — вероятно, в связи с разрушением коллоидальных частиц соответствующих размеров.

ВЫЦВЕТАННЕ ФОТОХИМИЧЕСКИ ОКРАШЕННОГО ГАЛОГИДНОГО СЕРЕБРА

Если допустить, что центры, с которыми связана сложная структура спектра, могут подобно коллоидальным частицам разрушаться под действием света, то естественно предположить, что этот процесс, как и в случае коллоидальных частиц, должен быть избирательным в том смысле, что наибольшей эффективностью должны обладать длины волн, соответствующие максимумам абсорбции. Иначе говоря, спектральная кривая выцветания должна обнаруживать максимумы для тех же длин волн, что и спектр абсорбции.

Правильность этих соображений была проверена исследованиями Е. А. Нестеровской в лаборатории автора.

Таблица 1

Максимумы абсорбции AgCl, окрашенного фотохимически и аддитивно (mμ)																				
Фотохимическое окрашивание	407	424	432	440	450	478	500	524	544	562	585	600	610	630	657	682	720	—	750	—
Аддитивное окрашивание	407	421	435	—	457	478	499	524	540	563	585	600	618	638	654	682	717	741	—	760

Таблица 2

Максимумы абсорбции AgBr, окрашенного фотохимически и аддитивно (mμ)																				
Фотохимическое окрашивание	410	422	437	450	471	500	524	544	562	585	600	616	642	660	687	720	—	—	—	760
Аддитивное окрашивание	410	427	439	450	478	499	522	540	563	585	600	618	640	668	689	720	747	—	—	760

Таблица 3

Максимумы абсорбции (по данным Бонгура) и фотохимически окрашенных AgCl и AgBr (mμ)	
Ag	340 371 407 447 487 503 530
AgCl	343 370 407 450 475=500 522=540 530
AgBr	372 410 450 471=500 505 535

Исследовались линимановские пластинки с AgCl и AgBr. Первая окрашивающая засветка производилась полным излучением ртутной кварцевой лампы, вторая обесцвечивающая — мощной лампой накаливания через красный, зеленый и синий фильтры. Для монохроматического обесцвечивания применялась ртутная лампа с соответствующими фильтрами, проверенными спектрографически. В опытах с зеленым и синим фильтрами и ртутными линиями пластинки, после первой засветки, десенсибилизировались пинакриптолом зеленым в обычной концентрации и промывались.

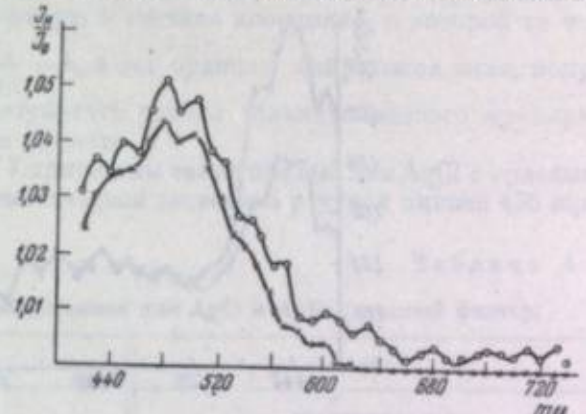


Рис. 3. AgCl. Опыт с красным фильтром. O — перед засветкой через фильтр; x — после засветки. На ординате дано отношение прозрачностей неокрашенной и окрашенной половины препарата

В первой стадии работы применялся обычный метод: после первой засветки, вызывавшей едва заметную окраску на одной половине пластинки, производился пробный промер по спектру, затем следовала десенсибилизация, первый основной промер, вторая засветка через фильтр и второй основной промер.

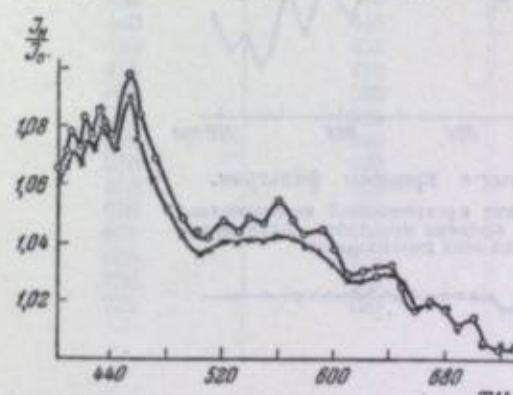


Рис. 4. AgBr. Опыт с зеленым фильтром. Обозначения те же, что на рис. 3

Приводим для примера несколько полученных таким путем пар кривых. Рис. 3 представляет результат освещения препарата с AgCl через красный фильтр с границей со стороны коротких волн у 650 mμ. Характерным для эффекта в этой области спектра является полное выцветание максимумов в полосе прозрачности фильтра, наблюдавшееся нами только в опытах с красным фильтром.

Кривые на рис. 4 получены в опыте с AgBr и зеленым фильтром (500—600 mμ). Здесь обращают на себя внимание: выглаживание кривой в полосе прозрачности фильтра, сравнительно резкая граница эффекта со стороны более длинных волн и распространение его за пределы пропускания фильтра в сторону коротких волн. Отметим, что подобная же асимметрия отчетливо наблюдается и в известных кривых выцветания С. В. Чердынцева [8], Гильша и Поля [9]. Аналогичные явления наблюдаются и с синим фильтром (рис. 5).

С помощью таких пар кривых можно, очевидно, построить спектральные характеристики эффекта, принимая, например, за меру выцветания относительное изменение координат кривых, вызванное выцветанием. Однако проще и удобнее применять, по предложению Е. А. Нестеровской,

несколько видоизмененный метод, ведущий к цели более прямым и точным путем. В этом методе первая, окрашивающая засветка дается равномерно на всю пластинку, вторая, после десенсибилизации, только

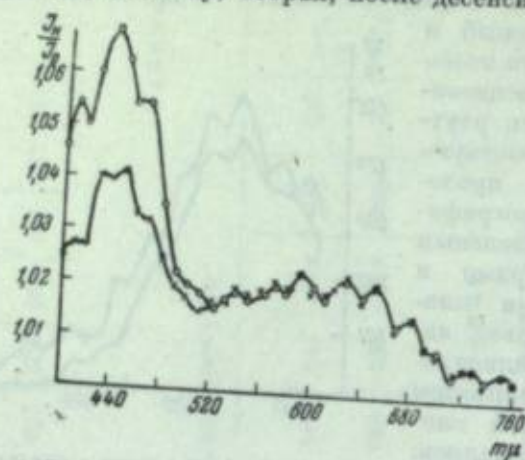


Рис. 5. AgBr. Опыт с синим фильтром. Обозначения те же, что на рис. 3.

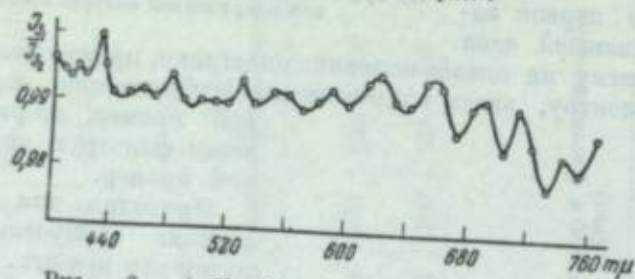


Рис. 6. AgCl. Опыт с красным фильтром. На ординате дано отношение прозрачностей незасвеченной через фильтр и засвеченной половиной препарата, равномерно окрашенного на всей поверхности.

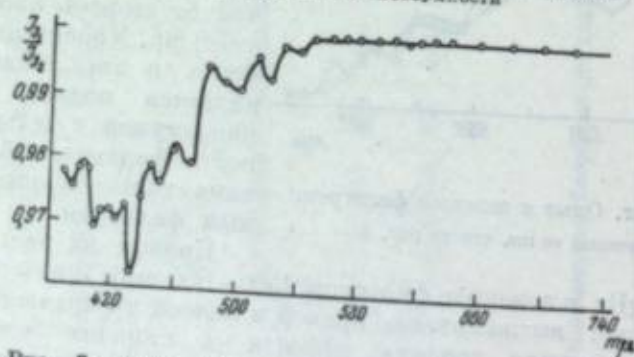


Рис. 7. AgBr. Опыт с ртутной линией 436 мμ. Обозначения те же, что на рис. 6.

на одну половину; затем следует промер по спектру, дающий отношение прозрачностей один раз засвеченной половины (T_1) и дважды засвеченной ($T_{1,2}$) — в зависимости от длины волны. Результаты измерений наносятся на график так, как это сделано на рис. 6 и 7. Легко видеть, что расстояния точек кривой от прямой $\frac{T_1}{T_{1,2}} = 1$, принятой на графике

за ось λ , равны $\frac{\Delta T_1}{T_{1,2}} \approx \frac{\Delta T}{T}$ — относительному изменению прозрачности, вызванному второй засветкой. Следовательно, принимая эту величину за меру эффекта и относя кривую к системе координат, в которой за ось абсцисс принята прямая $\frac{T_1}{T_{1,2}} = 1$, а ось ординат направлена вниз, получаем непосредственно, в результате одного только основного промера, спектральное распределение эффекта.

Для примера на рис. 6 и 7 приведены такие кривые для AgCl с красным фильтром и AgBr с монохроматической засветкой ртутной линией 436 мμ.

Таблица 4

Максимумы поглощения и выцветания для AgCl и AgBr (красный фильтр)

AgCl		AgBr	
максимумы (мμ)		максимумы (мμ)	
поглощения	выцветания	поглощения	выцветания
407	410	410	410
424	425	422	425
432	—	437	—
440	440	450	453
450	453	471	472
475	470	500	500
500	500	525	522
522	522	544	540
540	540	562	568
570	570	585	—
610	605	600	603
630	635	616	621
657	—	642	640
680	670	669	670
720	725	687	690
750	750	720	720
—	—	750	750

В табл. 4 сопоставлены усредненные максимумы абсорбции по более ранним измерениям автора и его сотрудников и максимумы выцветания по двум оригинальным кривым Е. А. Нестеровской.

Как наглядно показывают эти рисунки и таблица, спектральные кривые выцветания действительно обнаруживают сложную структуру, причем максимумы выцветания совпадают в пределах точности с максимумами абсорбции.

Кроме того, заслуживает внимания, что при монохроматической засветке выцветание не ограничивается максимумом, соответствующим засвечивающей линии, но охватывает и группу соседних с ним.

ВЫВОДЫ

Результаты описанных здесь опытов находятся в хорошем согласии с ранними исследованиями автора и его сотрудников. Положения максимумов в спектре абсорбции центров, полученных с одной стороны

фотохимическим путем, с другой — нанесением на поверхность кристаллического слоя атомарного серебра, оказываются, в пределах ошибок, одинаковыми в большинстве случаев и совпадают практически с положениями максимумов в спектральных кривых выцветания.

Эти выводы относятся к центрам видимой, хотя и едва заметной окраски. Однако, как показывают недавно начатые опыты, некоторое уточнение методики позволяет проникнуть и в область скрытого изображения. Первые полученные автором результаты приводят к заключению, что спектры центров скрытого изображения не отличаются существенно, в смысле положения максимумов, от ранее исследованных.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Мейкляр. Усп. физ. наук, 38, 44, 1949.
2. W. F. Berg. Trans. Faraday. Soc., 39, 115, 1943.
3. М. В. Савостьянова. Изв. ФМИ АН СССР, 3, 169, 1930; Журн. физ. хим., 7, 258, 1936. М. Савостьянова, А. Топоред. ДАН СССР, 2, 225, 1934.
4. Е. А. Кириллов. Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 533, 1948.
5. Ф. Д. Клемент. ДАН СССР, 46, 295, 1945.
6. С. В. Чердышев. Журн. физ. хим., 15, 419, 1941.
7. A. Stakula. Zts. Phys., 86, 185, 1933.
8. С. В. Чердышев. Журн. физ. хим., 7, 265, 1936.
9. R. Hilsch, R. Rohl. Zts. Phys., 64, 606, 1930.
10. Т. Я. Сёра, А. Б. Котляревский. Тр. Одесск. гос. ун-ва., 13, (69), 17, 1951.

Б. У. БАРЩЕВСКИЙ

ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ГАЛОИДНЫХ СОЛЯХ СЕРЕБРА

ВВЕДЕНИЕ

Внутренний фотоэффект в галлоидных солях серебра известен с 1887 г., когда было обнаружено, что электропроводность слоев галлоидных солей серебра на свету больше, чем электропроводность их в темноте. Однако на протяжении последующих 30 лет это явление почти не исследовалось.

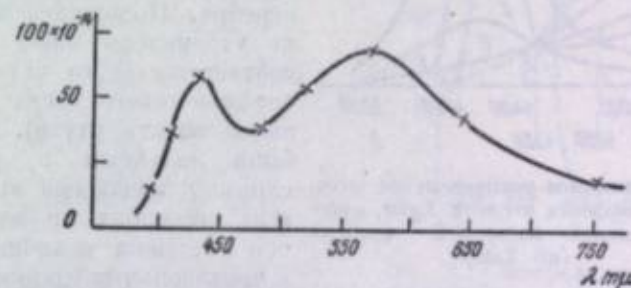


Рис. 1. Спектральное распределение фототока в сильно засвеченном слое AgBr (по Кириллову)

В 1925 г. Е. А. Кириллов [1] опубликовал результаты своих исследований, доказавших, что в процессе образования скрытого изображения в фотографических слоях, при наложении небольшой разности потенциалов, в них наблюдается фототок. Исследования проводились на бромосеребряных фотографических слоях с уменьшенным содержанием желатины.

Е. А. Кириллов показал, что максимум фототока и максимум фотографического действия для видимой области спектра совпадают. Исследования Е. А. Кириллова были лишь через 22 года повторены Вестом и Кэрролом [2] на сенсibilизированных фотографических слоях.

В 1928 г. впервые со времени обнаружения фотопроводимости в галлоидных солях серебра, Е. А. Кириллов [3], используя монохроматор, тщательно исследовал спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в мелкозернистых слоях бромистого (рис. 1), хлористого и иодистого серебра в видимой области спектра. Для сильно засвеченных слоев им были определены положения максимумов фотоэффекта для AgBr при $\lambda = 430$ и 572 мкм; для AgCl при $\lambda = 384$ и $500-510$ мкм; для AgI при $\lambda = 420-432$ и 650 мкм. Источником света служила 1000-ваттная вольфрамовая лампа.

В 1929 г. Той [4] опубликовал работу, в которой описал обнаруженную им зависимость спектрального распределения внутреннего фотоэффекта и величины его от толщины слоя в бромистом серебре для области 360—520 м μ (рис. 2). Толщина слоев изменялась в пределах от 0,02 до 0,66 мм.

Фотоэффект пересчитывался Тоём на единицу падающей энергии. Той обнаружил, что максимум фотоэффекта находится при $\lambda = 455$ м μ . Позднее нами [5, 6] было проведено исследование зависимости величины фотоэффекта и спектрального распределения его от толщины слоя в поликристаллических слоях AgBr, AgCl, AgJ толщиной порядка 10^{-4} см и в

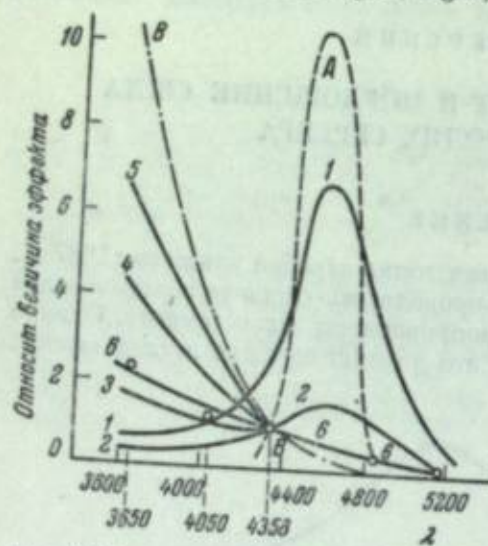


Рис. 2. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в слоях AgBr, относенное к равной падающей энергии (по Тою)

более толстых монокристаллических слоях AgBr, AgCl в области 254—750 м μ в расчете на единицу падающей энергии (рис. 3—6, 13а).

Нами было установлено что, помимо максимумов в видимой области спектра, в ультрафиолетовой части его также обнаруживается значительный внутренний фотоэффект с очень большим и резким максимумом при $\lambda = 365$ м μ для всех трех солей галоидного серебра. Положение максимумов не уточнялось из-за отсутствия соответствующего источника ультрафиолетового света (использовался спектр ртути). Результаты были получены в расчете на единицу падающей энергии. На всех рисунках по вертикальной оси отложена величина фототока в произвольных единицах, а по

горизонтальной оси длина волн. При сравнении приведенных результатов исследований кажется, на первый взгляд, что они отличаются один от другого в значительной мере. Однако все виды кривых дополняют друг друга, так как они сняты для слоев разной толщины и структуры. Действительно в тонких кристаллических слоях бромистого серебра с толщиной порядка $2 \cdot 10^{-4}$ см значительно преобладает максимум фотоэффекта при $\lambda = 365$ м μ , в более толстых слоях этот максимум сравним по величине с максимумом при $\lambda = 430$ м μ , и наконец, при дальнейшем увеличении толщины имеется значительное преобладание максимума при $\lambda = 430$ м μ (Тоём он показан при $\lambda = 455$ м μ), в то время как максимум при $\lambda = 365$ м μ снижается по абсолютной величине. Таким образом, спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в бромистом серебре, полученное Тоём (рис. 2), является экстраполяцией результатов, приведенных на рис. 3, 4, при переходе к более толстым слоям.

Зависимость спектрального распределения внутреннего фотоэффекта от толщины слоя объяснялась [6] тем, что галоидные соли серебра сильно поглощают свет в полосе собственного поглощения, начиная с $\lambda = 525$ м μ для AgBr и $\lambda = 400$ —405 м μ для AgCl [7, 8] (см. также ниже); более длинноволновый свет поглощается в значительно меньшей степени. Нами было высказано мнение [7], что поглощение имеет фотоэлектрический характер и происходит в относительно большой степени в поверхностном слое. Вследствие этого, при освещении слоя светом из области $\lambda = 313$ —450 м μ

для AgBr или $\lambda = 313$ —405 м μ для AgCl у самой поверхности вещества образуются большое количество освобожденных светом электронов. Этим самым создается возможность диффузии электронов вглубь вещества.

Диффундируя, фотоэлектроны оседают на всевозможных «центрах прилипания» (нарушения структуры, внутренние поверхности, отдельные ионы в междузлиях или скопления их, дырки и др.) и выбывают из процесса фотопроводимости.

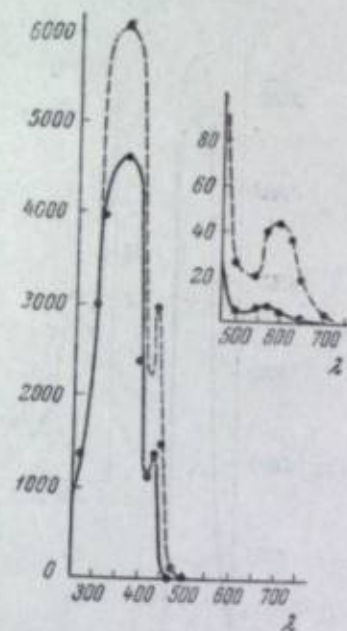


Рис. 3. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в слое AgBr с $d = 2,4 \cdot 10^{-4}$ см, относенное к равной падающей энергии

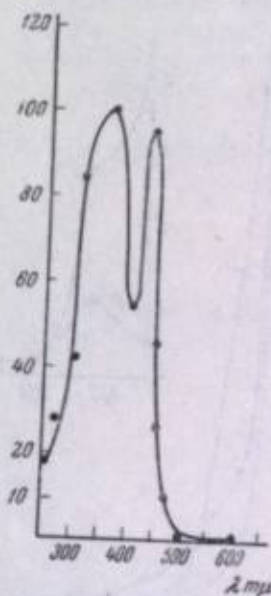


Рис. 4. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в слое AgBr с $d = 4,6 \cdot 10^{-4}$ см, относенное к равной падающей энергии

В более толстых слоях «центров прилипания» больше, чем в тонких, поэтому фототок в них наблюдается меньший, чем в тонких слоях, где вероятность застревания фотоэлектрона при перемещении его к аноду меньшая, чем в толстых.

Диффузия фотоэлектронов зависит от того, в какой степени поглощается свет. Значительнее всего происходит поглощение в ультрафиолете, меньше в фиолетовой и синей частях спектра. Поэтому диффузии электронов должна быть большей в ультрафиолете, чем в видимой части спектра, где свет проникает в кристалл на большую глубину. Этим же поясняется то, что в более толстых слоях бромистого серебра максимум при $\lambda = 430$ м μ превосходит по величине максимум при $\lambda = 365$ м μ .

Однако наличие диффузии фотоэлектронов при освещении кристалла светом такой длины волны, при котором получается большой фотоэффект, должно вызывать появление разности потенциалов на освещаемом кристалле галоидного серебра.

Существование такой разности потенциалов было показано Е. А. Кирилловым [9] с сотрудниками, наблюдавшими появление этой разности

потенциалов (вольтовый фотоэффект), на кристаллах галоидного серебра. А. П. Молчановым [10], более подробно исследовавшим это явление, были получены кривые спектрального распределения вольтового фотоэффекта. Кривые вольтового фотоэффекта имеют максимум при $\lambda = 365$ м μ и таким образом совпадают с максимумами внутреннего фотоэффекта, наблюдавшегося нами.

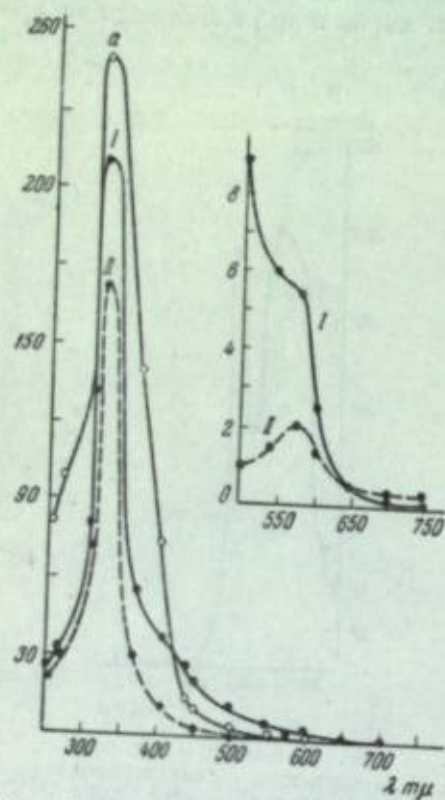


Рис. 5. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в поликристаллических слоях AgBr, отнесенное к равной падающей энергии. а — слой с $d = 3,5 \cdot 10^{-4}$ см; I — слой с $d = 1,1 \cdot 10^{-4}$ см; II — фотоэффект слоя I при освещении в обратном направлении

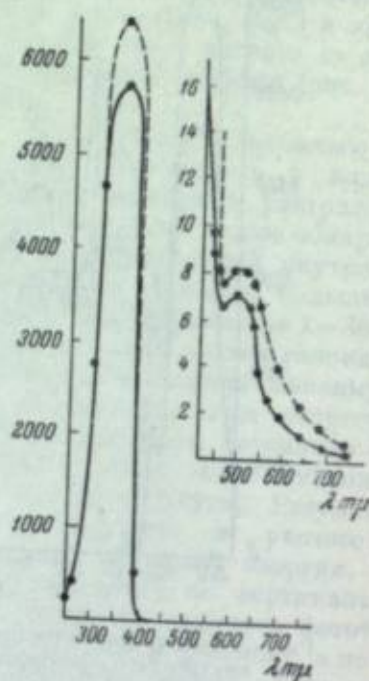


Рис. 6. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в слое AgCl с $d = 9,5 \cdot 10^{-4}$ см, отнесенное к равной падающей энергии

Выше были изложены основные результаты исследования спектрального распределения внутреннего фотоэффекта в галоидном (главным образом бромистом) серебре.

Приведенные кривые спектрального распределения получены в пересчете на равную падающую энергию, в то время как величина внутреннего фотоэффекта связана с количеством поглощенного в слое света, неодинаковым для тонких и толстых слоев. В последних свет из полосы собственного поглощения поглощается почти полностью.

Наибольший интерес представляют собой слои, сравнимые по толщине с микрокристаллами («зернами») фотографического слоя, так как они больше всего дают представление о том, как протекают процессы при образовании скрытого фотографического изображения.

Изготовленные нами монокристаллические слои представляют собой гигантские аналоги микрокристаллов фотографических эмульсий с при-

мерно таким же отношением величины поверхности кристалла к объему.

Такой фактор, как поглощение света, не учитывается при пересчете величины фотоэффекта на равную падающую энергию. Вследствие этого нельзя точно определить, чем вызвано образование максимумов фотоэффекта — избирательностью явления (большим значением квантового выхода) или увеличением поглощения света в данной спектральной области. Точно так же ничего нельзя сказать о том, чем вызывается увеличение фотоэффекта в засвеченном слое. Поэтому нами было выполнено дальнейшее исследование спектрального распределения внутреннего фотоэффекта, отнесенного к равной поглощенной энергии, а также выяснено до некоторой степени влияние предварительного освещения на величину и избирательное распределение внутреннего фотоэффекта в бромистом и хлористом серебре.

Способ получения слоев галоидного серебра и методика измерений описаны ранее [5, 6, 7].

1. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

Для получения кривой спектрального распределения внутреннего фотоэффекта, отнесенного к равной поглощенной энергии, необходимо знать поглощение света в слое, на котором изучается спектральное распределение фотоэффекта.

Под величиной поглощения света понимается та доля, которую составляет поглощенный световой поток по отношению к световому потоку, вошедшему в слой.

Вошедший в слой световой поток численно равен разности между величинами падающего и отраженного световых потоков. Разность между величинами вошедшего и прошедшего световых потоков дает величину поглощенного светового потока. Поглощение измеряется тогда величиной $1 - T$ (T — пропускательность или прозрачность слоя, измеряемая отношением интенсивности прошедшего сквозь слой света к интенсивности вошедшего в слой света).

Нами было показано, что для тонких поликристаллических слоев галоидных солей серебра поглощение света не описывается законом Бугера — Ламберта, так как в слоях, отличающихся по толщине почти в десятки раз, поглощение меняется относительно незначительно.

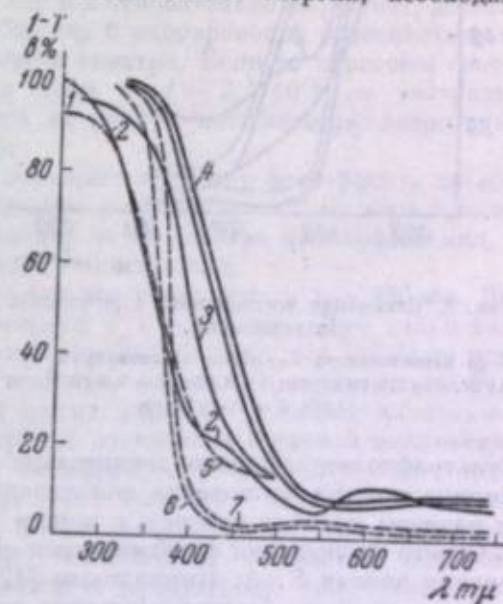


Рис. 7. Спектральное распределение поглощения в слоях галоидного серебра разной толщины.

AgBr: 1 — поликристаллический слой с $d = 1,5 \cdot 10^{-4}$ см; 2 — фотографический слой (по Брейдо и Гороховскому); 3 — слой с $d = 2,4 \cdot 10^{-4}$ см; 4 — слой с $d = 8,2 \cdot 10^{-4}$ см; 5 — фотографический слой (по Брейдо и Гороховскому); 6 — слой с $d = 4 \cdot 10^{-4}$ см; 7 — слой с $d = 11 \cdot 10^{-4}$ см

Это несоблюдение закона Бугера — Ламберта было объяснено нами относительно большим поглощением света поверхностным слоем, обусловленным наличием значительного внутреннего фотоэффекта (даже в слоях порядка 10^{-6} см).

На рис. 7 приведены кривые поглощения света в поликристаллических и монокристаллических слоях галонидного серебра. Для сравнения приводятся весьма сходные кривые поглощения твердой фазой фотографического слоя, полученные И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховским [11].

Так же, как и при исследовании внутреннего фотоэффекта, поглощение света измерялось сначала в направлении от длинноволновой области

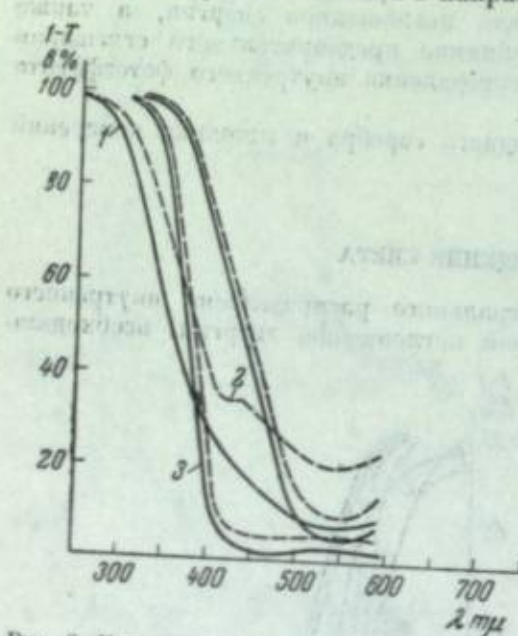


Рис. 8. Изменение поглощения в результате засвечивания.

— до засвечивания; --- после засвечивания. 1 — AgBr, $d = 1,5 \cdot 10^{-5}$ см; 2 — AgBr, $d = 9,5 \cdot 10^{-4}$ см; 3 — AgCl, $d = 11 \cdot 10^{-4}$ см

к ультрафиолету, а затем в том же интервале, но в обратном направлении (рис. 8). Второе измерение непосредственно следовало за первым, так же как это делалось при измерении фотоэффекта.

Вторая кривая (проведенная пунктиром на рис. 8) дает представление о ходе поглощения в слое, засвеченном светом малой интенсивности (луч, выходящий из монохроматора двойного разложения), т. е. после образования в нем скрытого фотографического изображения.

Разность между ординатами первой и второй кривой дает поглощение, вызванное образованием частиц серебра, — центров скрытого фотографического изображения.

Видно, что фотохимически образованные частицы серебра поглощают свет не только в видимой части спектра, но и меньше, чем в видимой части.

Ширина спектра поглощения коллоидальных частиц говорит о том, что их размеры могут колебаться в весьма широких пределах.

Спектр поглощения фотохимически образованных частиц был исследован и описан Е. А. Кирилловым [12].

Здесь следует обратить внимание на то, что изменение поглощения света монокристаллическими слоями бромистого и хлористого серебра значительно меньше, чем увеличение фототока, полученное в результате засвечивания слоя. Так, засвечивание монокристаллического слоя AgBr лучом света с $\lambda = 405$ мкм, выходящим из щели монохроматора, в течение 4 минут вызвало увеличение поглощения данного слоя на 5—6%, в то время как такое же засвечивание дало увеличение фототока в слое в полтора раза.

Измерение поглощения производилось методом фотоэлектрического фотометрирования. Отражение определялось непосредственно [7]. Для «рабочих» слоев кварц — галонидное серебро — кварц оно близко к френелевскому; расхождения относительно невелики.

2. СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА, ОТНЕСЕННОГО К РАВНОЙ ПОГЛОЩЕННОЙ ЭНЕРГИИ

Приводимые ниже кривые спектрального распределения внутреннего фотоэффекта, отнесенного к равной поглощенной энергии для монокристаллических слоев бромистого и хлористого серебра и для поликристаллических слоев бромистого серебра, получены путем использования результатов по спектральному распределению фотоэффекта, отнесенного к равной падающей энергии, и результатов исследования поглощения света в слоях галонидного серебра соответствующей толщины.

Бромистое серебро. Кривые спектрального распределения внутреннего фотоэффекта для монокристаллических и поликристаллических слоев различны по виду, вследствие чего они рассматриваются отдельно.

Монокристаллические (упорядоченные) слои. Полученное в результате пересчета на равную поглощенную энергию спектральное распределение фотоэффекта отличается от ранее полученного нами распределения, отнесенного к равной падающей энергии. В ультрафиолете это отличие невелико, так как почти весь падающий свет (за вычетом отраженного) поглощается слоем. Различие значительно больше в сине-фиолетовой части спектра, так как здесь поглощение меньше, чем в ультрафиолете.

В то же время, максимумы кривых после пересчета на равную поглощенную энергию остаются на том же месте, где они находились до пересчета. Однако максимум у $\lambda = 430$ мкм относительно вырастает, достигая по величине максимума у $\lambda = 365$ мкм и одновременно относительно вырастает фотоэффект в видимой части спектра. Если до пересчета соотношение величин максимумов для слоя с $d = 2,4 \cdot 10^{-4}$ см составляло 1000 : 200 : 1, то после пересчета на равную поглощенную энергию оно составляет 100 : 57 : 1 (рис. 9).

Увеличение толщины слоя уменьшает величину фотоэффекта по абсолютной величине, при одновременном увеличении поглощения в полосе собственного поглощения. В красной части спектра фотоэффект мал, но относительно больше, чем в более тонких слоях.

Бросается в глаза резкое возрастание максимума у $\lambda = 430$ мкм. Этот максимум уже превосходит максимум у $\lambda = 365$ мкм. При дальнейшем увеличении толщины слоя он возрастает еще больше, как это было показано Тоом [4] (рис. 2). Так как в толстых слоях AgBr практически будет поглощаться весь свет с длиной волны, лежащей в полосе собственного поглощения кристалла, то фотоэффект, отнесенный к равной поглощенной энергии, будет примерно равен по величине фотоэффекту, отнесенному к равной падающей энергии (за вычетом отраженной). Тогда результаты, полученные Тоом, могут достаточно хорошо характеризовать внутренний фотоэффект, отнесенный к равной поглощенной энергии. То же самое относится к результатам, полученным нами (см. также рис. 3, 4, 5), но только для области $\lambda = 254—365$ мкм [6].

Все сказанное относится к свету с длиной волны, лежащей в полосе собственного поглощения кристалла. Для зелено-желтой и красной части спектра, где суммарное поглощение в большой степени определяется нарушениями, примесями, продуктами фотохимической реакции, это положение может оказаться неверным, так как влияние этих факторов различное в разных слоях.

Измерение фотоэффекта в области $\lambda = 254—750$ мкм в засвеченном слое, т. е. в слое, в котором был предварительно исследован фотоэффект в спектральном интервале $\lambda = 750—254$ мкм, показало, что засвечивание сенсибилизирует фотоэффект (рис. 10) почти по всему спектру.

В области $\lambda = 254\text{--}302$ мк sensibilization, вызванная таким засвечиванием, незначительна, но начиная с $\lambda = 365$ мк внутренний фотоэффект в засвеченном слое сильно возрастает, и увеличивается с увеличением длины волны. При получении кривой пересчет производился при учете возрастания поглощения в засвеченном слое.

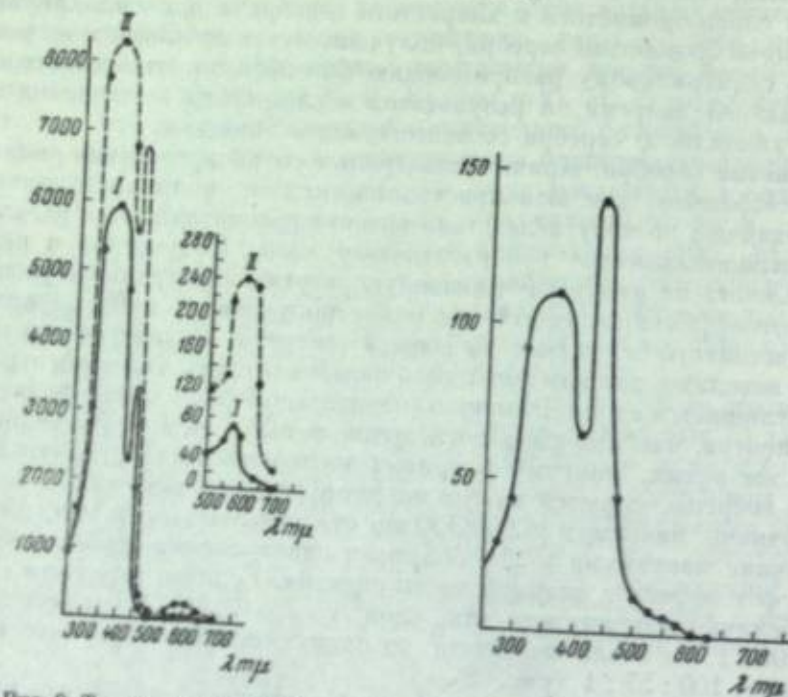


Рис. 9. То же, что на рис. 3, отнесенное к равной поглощенной энергии $d = 2,4 \cdot 10^{-4}$ см

Рис. 10. То же, что на рис. 4, отнесенное к равной поглощенной энергии $d = 4,6 \cdot 10^{-3}$ см

Однако, как указывалось уже ранее, фотоэффект значительно растет по сравнению с поглощением. Это замечается почти на всех слоях в большей или меньшей степени. Засвечивание вызывает наибольшее возрастание фотоэффекта по абсолютной величине у края полосы собственного поглощения, в случае бромистого серебра приблизительно при $\lambda = 430$ мк.

Поликристаллические слои. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта после пересчета на равную поглощенную энергию отличается от такового, отнесенного к равной падающей энергии. При увеличении толщины слоя видно постепенное появление максимума у $\lambda = 405$ мк (рис. 11) при неизменном положении максимума у $\lambda = 313$ мк. Фотоэффект относительно возрастает в видимой части спектра, вплоть до $\lambda = 750$ мк.

Такое же засвечивание слоя, как и в случае монокристаллических слоев, приводит к уменьшению фотоэффекта, несмотря на увеличение поглощения (рис. 8, кривая 2).

В более толстых слоях порядка $2\text{--}5 \cdot 10^{-3}$ см засвечивание вызывает увеличение фототока как в ультрафиолетовой, так и в видимой области, причем прирост фототока по абсолютной величине в видимой части спектра больше, чем в ультрафиолете. В последнем случае фотоэффект и поглощение при засвечивании изменяются почти пропорционально друг другу.

Хлористое серебро. На рис. 12 и 13 приведены результаты пересчета кривых спектрального распределения фотоэффекта в монокристаллических (упорядоченных) слоях хлористого серебра на единицу поглощенной энергии. Видно, что максимум фотоэффекта, так же как и до пересчета, находится у $\lambda = 365$ мк.

Если в кривых, отнесенных к равной падающей энергии (рис. 6), фотоэффект становится чрезвычайно малым у $\lambda = 425$ мк, то после пересчета на поглощенную энергию он достигает заметной величины,

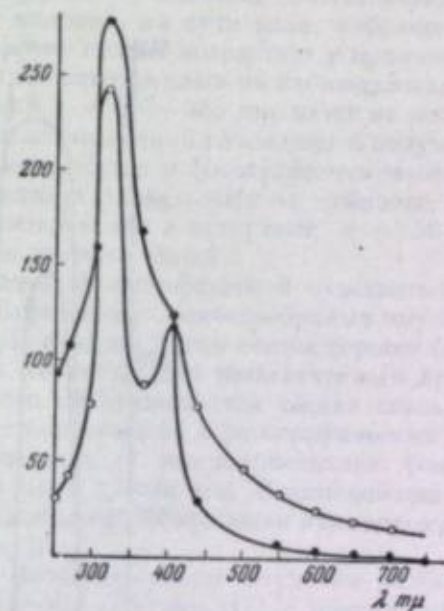


Рис. 11. То же, что на рис. 5, отнесенное к равной поглощенной энергии

●—●— слой AgBr с $d = 3,5 \cdot 10^{-6}$ см;
○—○— слой AgBr с $d = 1,1 \cdot 10^{-5}$ см

вплоть до $\lambda = 550$ мк, однако в этой области спектра он очень мал по сравнению с фототоком у $\lambda = 425$ мк и, далее, у края полосы собственного поглощения. Особенно резко возрастает фотоэффект у $\lambda = 405$ мк, не намного отличаясь от максимального значения у $\lambda = 365$ мк.

В более толстых слоях (рис. 13) фотоэффект для этой же длины волны равен фотоэффекту у $\lambda = 365$ мк. Повидимому при дальнейшем увеличении толщины слоя фотоэффект у $\lambda = 405$ мк превзошел бы по величине фотоэффект у $\lambda = 365$ мк, подобно тому как в бромистом серебре с увеличением толщины слоя фотоэффект у $\lambda = 430$ мк превзошел величину фотоэффекта у $\lambda = 365$ мк.

Можно сказать, что в хлористом серебре наблюдается такое же явление, что и в бромистом серебре, — особенно резкое возрастание внутреннего фотоэффекта у длинноволнового края полосы собственного поглощения.

Поскольку фотоэффект в спектральном интервале $\lambda = 405\text{--}365$ мк нами не исследовался, нельзя утверждать, что максимум фотоэффекта лежит точно у $\lambda = 365$ мк, вероятнее всего, что он лежит несколько правее.

Для сравнения приводится (рис. 13) спектральное распределение фотоэффекта в AgCl, пересчитанного на равную падающую энергию. При

увеличении толщины слоя фотоэффект сильно уменьшается по величине, а в зелено-желтой части едва заметен.

Засвечивание такое же, как в разобранных выше случаях, значительно увеличивает фотоэффект при совсем незначительном увеличении погло-

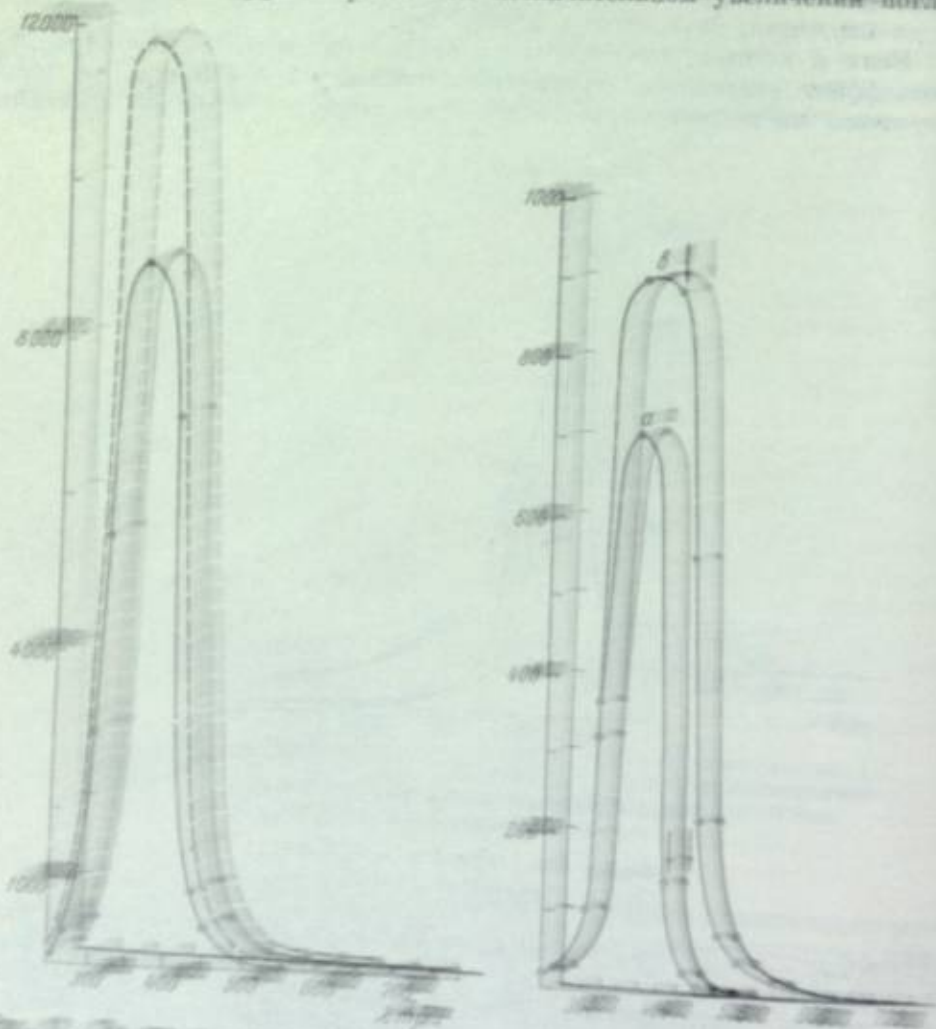


Рис. 11. — спектральное распределение внутреннего фотоэффекта, измеренное в различных случаях: а — для чистого бромистого серебра; б — для чистого хлористого серебра; в — для смеси бромистого и хлористого серебра.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в поликристаллических слоях заметно отличается от спектрального распределения в монокристаллических слоях. В поликристаллических слоях оно зависит от толщины слоя и структуры. Последняя в свою очередь также зависит от толщины слоя, так как размеры микрокристаллов ограничены толщиной слоя.

татами относительно сильно возрастает для таких же слоев фотоэффект в видимой части спектра. Если раньше в ультрафиолете фотоэффект как в бромистом, так и в хлористом серебре был в 900—1000 раз больше, чем в видимой части спектра, то после пересчета на равную поглощенную энергию это превышение не более, чем в 100 раз. Это соотношение может колебаться для разных слоев.

Очень заметно вырос максимум у $\lambda = 430$ мμ в бромистом серебре. Этим самым определяется избирательное возрастание внутреннего фотоэффекта, так как в кривой поглощения соответствующий максимум отсутствует. Такое же явление, по сути дела, наблюдается в хлористом серебре, когда фотоэффект сильно возрастает у края полосы собственного поглощения. Острого максимума нами не наблюдалось. Здесь приходится учитывать, что область $\lambda = 405$ —365 мμ нами не исследовалась.

Результаты наших исследований совпадают с полученными ранее данными о том, что бромосеребряные фотографические несенсибилизированные эмульсии наиболее чувствительны в области $\lambda = 450$ —350 мμ с максимумом чувствительности в интервале $\lambda = 450$ —425 мμ (в зависимости от состояния твердой фазы).

Практически область фотографической чувствительности несенсибилизированных фотографических бромосеребряных эмульсий простирается до $\lambda = 500$ мμ [13]. До этой же длины волны хорошо заметен внутренний фотоэффект в тонких слоях чистого незасвеченного бромистого серебра.

Таким образом ясно обнаруживается тесная связь между свойством образования скрытого изображения в фотографических эмульсиях и фотоэлектрическими процессами в микрокристаллах («зерне») бромистого серебра, особенно на поверхности его. Взаимодействие микрокристалла с окружающей его желатиной, содержащей примеси, в значительной мере влияет на эти процессы.

Хлоросеребряные фотографические эмульсии наиболее светочувствительны в области $\lambda = 400$ —310 мμ [13], с максимумом приблизительно у $\lambda = 350$ мμ, т. е. в той же области, где обнаруживается наибольшая избирательность внутреннего фотоэффекта в монокристаллических слоях хлористого серебра.

Уменьшение величины фотоэффекта при переходе в глубину полосы собственного поглощения ($\lambda = 313$ —254 мμ) пока что не может быть истолковано в достаточной степени [17].

Очень большое поглощение света при наличии сравнительно небольшого фотоэффекта позволяет думать, что освобожденные светом электроны захватываются довольно близко от места отрыва, т. е. очень быстро выпадают из процесса проводимости.

Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в поликристаллических слоях заметно отличается от спектрального распределения в монокристаллических слоях. В поликристаллических слоях оно зависит от толщины слоя и структуры. Последняя в свою очередь также зависит от толщины слоя, так как размеры микрокристаллов ограничены толщиной слоя.

Для слоев толщиной порядка 10^{-6} см спектральное распределение имеет колоколообразную форму с «хвостом», тянущимся через всю видимую часть спектра.

По сравнению с ранее полученными результатами острота максимума у $\lambda = 313$ мμ почти не меняется (рис. 12). Наличие этого максимума, а также максимума у $\lambda = 405$ мμ указывает на избирательность внутреннего фотоэффекта в спектральной области $\lambda = 405$ —302 мμ по отношению к остальным исследованным частям спектра.

Уже упоминалось, что после первого измерения спектрального распределения в направлении от длинных волн к коротким наблюдается при измерении в обратном направлении, т. е. после засвечивания, уменьшение фотоэффекта по всему спектру. Уменьшение фотоэффекта под действием засвечивания может быть объяснено разложением очень тонкого слоя галогидного серебра. Подвергшийся фотолузу слой $AgBr$ обедняется источниками фотоэлектронов, а количество нарушений в нем возрастает. Фотоэффект с коллоидных частиц серебра не компенсирует отрицательного влияния фотолуза на фотоэффект в тонком поликристаллическом слое $AgBr$, так как квантовый выход с коллоидных частиц меньше квантового выхода для ионов галогидов.

Наблюдавшееся в более толстых слоях увеличение фотоэффекта после засвечивания объясняется тем, что разложение слоя не играет здесь существенной роли благодаря большей величине микрокристаллов и лучшему контакту между ними, причем выделившееся серебро является также дополнительным источником фотоэлектронов главным образом в видимой области спектра.

Поскольку засвечивание всегда увеличивает поглощение в поликристаллических слоях $AgBr$, а фотоэффект в большинстве случаев уменьшается (за исключением, как указывалось ранее, более толстых слоев), трудно говорить о пропорциональности между ними.

По-яному обстоит дело в монокристаллических (упорядоченных) слоях. Например, в слое $AgBr$ толщиной $2,4 \cdot 10^{-4}$ см засвечивание резко увеличивает фотоэффект, причем по мере перехода от ультрафиолета к видимой части спектра фотоэффект вырастает относительно все больше и больше, значительно превосходит рост поглощения (рис. 10). Наибольший прирост фотоэффекта по абсолютной величине наблюдается в области $\lambda = 365-450$ мк, т. е. в той же области, где имеется максимальная фотографическая чувствительность.

Помимо того, что в этой области наблюдается избирательность фотоэффекта по отношению к другим частям спектра, в ней сказывается сенсibilизирующее действие предварительного освещения светом малой интенсивности на внутренний фотоэффект в $AgBr$.

Внутренний фотоэффект увеличивается при этом в значительно большей степени, чем поглощение. Отсюда становится ясным, что увеличение фотоэффекта нельзя отнести за счет увеличения числа центров — источников фотоэлектронов. Если бы это соответствовало действительности, то поглощение света должно было бы расти пропорционально увеличению фотоэффекта. Однако этого нет. Можно думать, что причиной увеличения фотоэффекта является увеличение длины свободного пробега фотоэлектронов во время нахождения их в зоне проводимости.

Увеличение длины свободного пробега в свою очередь является следствием того, что частицы скрытого изображения образуются и в нарушенных местах кристаллов, которых может быть довольно много. Вероятность застревания фотоэлектрона в таких нарушенных местах больше, чем вероятность застревания их на частицах серебра; это видно из того, что фотоэффект относительно увеличивается при засвечивании слоя (рис. 10, кривая II). Таким образом образование коллоидных частиц серебра увеличивает длину свободного пробега фотоэлектронов, локализуя более «активные» ловушки электронов, какими могут быть нарушенные места кристаллов¹.

¹ Вполне возможно, что способностью застрять фотоэлектрона коллоидной частицей в слое — нарушении спектра — фотоэффект увеличивается с увеличением размеров ее. Таким образом можно считать, что фотоэффект увеличивается с увеличением размера ее. Таким образом можно считать, что фотоэффект увеличивается с увеличением размера ее. Таким образом можно считать, что фотоэффект увеличивается с увеличением размера ее.

Вместе с тем возрастание максимума фотоэффекта у $\lambda = 575$ мк и заметное смещение его в сторону более длинных волн, наряду с явлением Гершеля (ослабление скрытого изображения под действием длинноволнового света) [14], говорит о том, что частицы скрытого изображения сами являются источником фотоэлектронов.

Увеличение фотоэффекта при засвечивании может быть неодинаковым для разных слоев, так как зависит от числа нарушений в них. При очень большом числе нарушений и связанных с ним образованием объемных поляризационных зарядов увеличение фотоэффекта может и не произойти вовсе [15].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что расхождение полученных разными авторами результатов исследования спектрального распределения внутреннего фотоэффекта в бромистом серебре, отнесенного к равной падающей энергии, только кажущееся, так как эти результаты относятся к слоям разной толщины. От одних результатов можно перейти к другим при соответствующем изменении толщины слоя.

2. Исследовано спектральное распределение внутреннего фотоэффекта, отнесенного к равной поглощенной энергии в области $\lambda = 254-750$ мк в поликристаллических слоях $AgBr$, толщиной $10^{-4}-10^{-5}$ см и монокристаллических (упорядоченных) слоях $AgCl$ и $AgBr$ толщиной $10^{-4}-10^{-3}$ см.

3. Несмотря на то, что внутренний фотоэффект пересчитан на поглощенную энергию, ясно видно, что спектральное распределение его, так же как и в случае пересчета на равную падающую энергию, меняется при переходе от тонких слоев к более толстым, т. е. попрежнему зависит от толщины слоя, что говорит о наличии поверхностных и глубинных центров фотоэффекта.

4. В монокристаллических слоях в области $\lambda = 365-450$ мк для $AgBr$ и в области $\lambda = 365-405$ мк для $AgCl$ наблюдается очень большая избирательность внутреннего фотоэффекта (большое значение квантового выхода) по отношению к другим частям исследованной области спектра. В поликристаллических слоях бромистого серебра эта избирательность внутреннего фотоэффекта наблюдается в ультрафиолете с максимумом у $\lambda = 313$ мк.

5. Области максимальной избирательности внутреннего фотоэффекта в бромистом и хлористом серебре находятся у длинноволнового края полосы собственного поглощения и совпадают по положению с областями максимальной чувствительности фотографических эмульсий.

6. Предварительное засвечивание слоя светом малой интенсивности значительно сенсibilизирует внутренний фотоэффект, подобно тому, как небольшое предварительное засвечивание увеличивает чувствительность фотографического слоя. Максимальное увеличение фотоэффекта по абсолютной величине получается как в $AgBr$, так и в $AgCl$ у края полосы собственного поглощения; для $AgBr$ в области $\lambda = 405-445$ мк, для $AgCl$ в области $\lambda = 365-405$ мк. Максимальное относительное увеличение фотоэффекта наблюдается в видимой области.

7. На основании сравнения изменения поглощения при засвечивании слоя галогидного серебра с изменением величины внутреннего фотоэффекта, отнесенного к равной поглощенной энергии, экспериментально показывается, что засвечивание, т. е. образование в слое коллоидальных частиц серебра, является причиной увеличения длины свободного пробега фотоэлектронов в кристаллах галогидного серебра.

Подобные предположения высказывались ранее [15], но не имели экспериментального подтверждения.

8. Для сравнительно толстых слоев галоидных солей серебра можно считать, что спектральное распределение фотоэффекта, отнесенного к падающей энергии, приблизительно совпадает со спектральным распределением фотоэффекта, отнесенного к равной поглощенной энергии, так как в относительно толстых слоях AgBr и AgCl свет с длиной волны из области собственного поглощения поглощается почти полностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Кириллов. ЖРФХО, 57, 259, 1925.
2. W. West, V. H. Carrol. Journ. of Chem. Phys., 15, 8, 529, 1947.
3. Е. А. Кириллов. Zts. Wiss. Phot., 26, 7, 235, 1928.
4. Е. С. Гоу. Zts. wiss. Phot., 27, 85, 1929.
5. Б. У. Барщевский. Журн. эксп. теор. физ., 12, в. 5—6, 22, 1942.
6. Б. У. Барщевский. Журн. эксп. теор. физ., 16, в. 9, 815, 1946.
7. Б. У. Барщевский. ДАН СССР, 65, в. 1, 1949.
8. H. Fesefeldt, Z. Gyulai. Nachr. Ges. Wiss., 3, 226, 1929.
9. Е. А. Кириллов, М. М. Китайгородский, А. П. Молчанов. Журн. физ. хим., 7, 271, 1936.
10. А. П. Молчанов. Журн. эксп. теор. физ., 9, 157, 1939; Тр. Одесск. гос. ун-ва. Физика, т. II, 225, 1940.
11. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. ДАН СССР, 65, 633, 1949.
12. Е. А. Кириллов. Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 533, 1948.
13. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. Журн. физ. хим., 18, 452 (1944).
14. П. В. Мейклар. Журн. физ. хим., 19, 441, 1945.
15. Б. У. Барщевский. Журн. физ. хим., 21, 1007, 1947.
16. П. С. Тартаковский. Внутренний фотоэффект в диэлектриках. Гостехиздат, 1940.
17. Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах, гл. IV. Изд. иностр. л-ры, 1950.

С. И. ГОЛУБ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

Один из методов для выяснения природы скрытого фотографического изображения представляет собой изучение явлений люминесценции галоидных солей серебра.

Люминесценция наблюдается непосредственно на фотослоях, но так как в них AgBr находится не в чистом виде, то представлялось желательным исследование монокристаллов различных чистых и смешанных галоидных солей серебра.

Люминесценция как фотослоев, так и монокристаллов наблюдается в охлажденном состоянии при возбуждении близким ультрафиолетом.

Люминесценция достаточно интенсивна лишь во время возбуждения. Послесвечение чистых кристаллов AgCl наблюдается с помощью флюороскопа типа Беккерели; длительность его около 0,05 сек. Цвет тот же, что и у флуоресценции, — голубой. У кристаллов AgCl с примесью Mn обнаруживается, кроме такого же кратковременного (0,05 сек.) послесвечения, еще и более слабая, желтая фосфоресценция с продолжительностью до 1 мин. Цвет кратковременного послесвечения совпадает с цветом флуоресценции и также меняется в зависимости от температуры (см. ниже). У чистых кристаллов AgBr послесвечение не удалось обнаружить (очевидно ввиду слабой интенсивности его и, может быть, меньшей длительности). У кристаллов AgBr с примесью Iода имеется кратковременное послесвечение той же окраски, что и флуоресценция. Фотопленка дает при охлаждении жидким воздухом зеленое послесвечение, а при меньшем охлаждении (приблизительно от -150 до -100°) желтое послесвечение с продолжительностью $\tau \approx 0,03$ сек.

1. МЕТОДИКА

Монокристаллы галоидного серебра выращивались из расплава по методу Киропулоса (диаметр около 15 мм). Для наблюдения люминесценции их можно использовать целиком или распиленными на пластинки толщиной порядка 1—2 мм. В некоторых случаях замечается существенная разница свечения «естественной» поверхности монокристалла, каковой она получается во время выращивания, и искусственной поверхности, получаемой при разрезывании его.

Для наблюдения люминесценции при низких температурах исследуемый образец А (рис. 1) помещался на верхнее основание металлического цилиндра В, находящегося в дьюаровском сосуде. В зависимости от того до какого уровня сосуд Дьюара заполнен жидким воздухом, препарата, охлаждался до той или иной температуры, которая измерялась термо-

парой, помещенной под препаратом в небольшом углублении основания цилиндра *B*.

Свет кварцевой ртутной лампы *E* по прохождении через фильтр *D*, имеющий максимум прозрачности для длины волны $\lambda = 365$ м μ , фокусируется кварцевым объективом *C*, на препарат *A*. Призма полного внутреннего отражения *F* и объектив *H* фокусируют свет люминесценции препарата на цель *S* светосильного призматического спектрографа (дисперсия в красной части спектра 250 Å/мм, а в синей — 50 Å/мм).

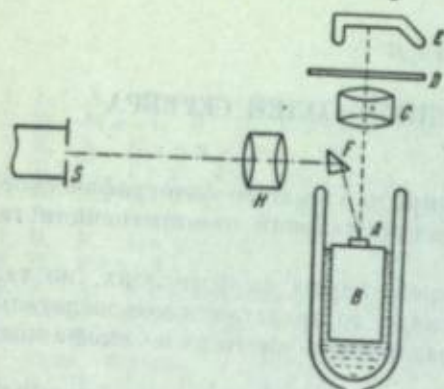


Рис. 1. Схема метода наблюдения люминесценции при низких температурах

Ввиду слабой интенсивности люминесценции (экспозиция от 1 до 90 мин.) щель спектрографа была довольно широкой — 0,5 мм. Спектрограммы свечения, снятые на панхроматической пленке, фотометрировались на микрофотометре (с объективным отсчетом). Кривые спектров излучения получались путем нанесения в качестве ординат степени почернения пленки (выраженной в процентах) в различных точках спектра.

Для исследования спектров излучения образцов, дающих яркую люминесценцию, применялся также светосильный спекрофотограф (с субъективным отсчетом), при работе с которым учитывалось спектральное распределение энергии источника сравнения, так что результаты, получаемые этим методом, дают истинное распределение энергии, излучаемой при люминесценции¹.

Для излучения спектра возбуждения применялся тот же способ охлаждения препарата, но возбуждение осуществлялось через обычный кварцевый монохроматор светом ртутной лампы постоянного тока, или точечной областью пропускания от 250 до 400 м μ . Яркость люминесценции определялась (в относительных единицах) фотометром Луммера — Бродхуна, яркость поля сравнения которого изменялась с помощью серого клина. Для выравнивания цветностей полей сравнения применялись желатиновые светофильтры.

Для изучения закона затухания люминесценции препарат (охлажденный жидким воздухом в прозрачном дьюаровском сосуде) приводился во вращательное движение, так что, возбуждая его близким ультрафиолетом в некоторой точке круговой траектории, получали временную развертку послесвечения в виде светлой дуги со спадающей интенсивностью. Рядом с этой разверткой помещалась круговая полоса сравнения, создаваемая источником, вращавшимся вместе с препаратом. Яркость этого поля сравнения выравнивалась путем изменения мощности потребляемой источником сравнения с яркостью различных точек развертки послесвечения, чем и осуществлялось фотометрирование ее. Результаты представлялись графически: на оси абсцисс — время от момента возбуждения, а на оси ординат — относительные интенсивности фосфоресценции.

¹ Положения максимумов в спектре люминесценции, определенные фотографическим и спекрофотометрическим методами для голубой полосы AgCl и зеленой AgBr, оказались одинаковыми.

2. СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ ХЛОРИДА СЕРЕБРА

Спектрограммы чистых образцов AgCl, снятые с такой экспозицией, чтобы максимум полосы люминесценции был бы достаточно отчетлив (а не размыт вследствие передержки), обнаруживают одну полосу с максимумом около 480 м μ (рис. 2); мы будем называть ее «голубой» полосой. Однако у некоторых образцов, при увеличении экспозиции в 10 раз против нормальной, удается обнаружить вторую, более слабую «красную» полосу с максимумом около 640 м μ (рис. 2). У других же образцов красная полоса получается при нормальных экспозициях и имеет интенсивность, почти равную интенсивности голубой полосы.

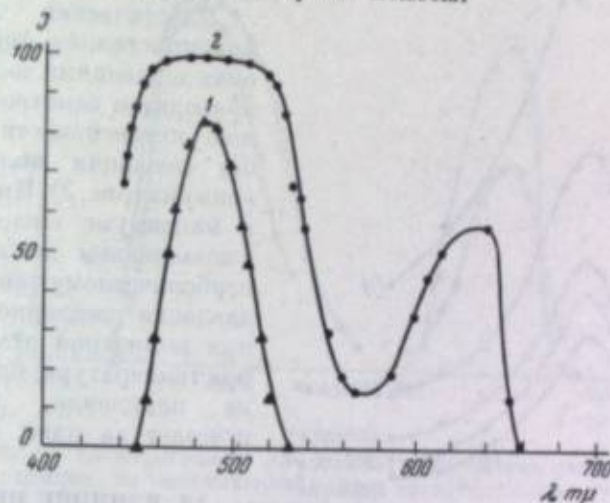


Рис. 2. Спектрограммы чистых образцов AgCl.
1 — экспозиция 3 мин.; 2 — экспозиция 30 мин.

Такие изменения интенсивности красной полосы наблюдаются при переходе от одной серии кристаллов, изготовленных из одного и того же исходного материала, к другой серии, что указывает на влияние чистоты исходного материала, — по видимому, несмотря на применение обычных мер очистки (повторная кристаллизация) AgCl сопутствует какая-то примесь, вызывающая красную полосу (а быть может примесь попадает в расплав AgCl из печи).

Рендалл [1] объяснял красную полосу наличием примеси Mn, — вообще очень деятельного активатора фосфоров. К вопросу о влиянии примеси Mn на красную полосу мы вернемся ниже, а теперь отметим следующие свойства голубой полосы. Она появляется при охлаждении кристаллов AgCl по крайней мере до -100° и достигает значительной интенсивности при -120° , -130° . При охлаждении до -183° ее интенсивность остается практически неизменной, если образец имеет только эту голубую полосу; если же имеется еще и красная полоса, то интенсивность голубой несколько убывает при охлаждении (а красной возрастает).

Голубая полоса, излучаемая данным образцом при данной температуре, наиболее интенсивна, если она возбуждается на «естественной» поверхности монокристалла, получаемой при вынимании его из расплава. Если же эту поверхность удалить — срезыванием или растворением в гиосульфите, то интенсивность люминесценции меньше. Это значит, что центры люминесценции голубой полосы содержатся в большей концен-

трации на «естественной» поверхности кристалла, по которой он соприкасается с расплавом в момент, предшествующий выниманию. Следует предположить, что на этой поверхности кристаллическая решетка в значительной степени не упорядочена и, по видимому, на ней имеется много избыточных атомов Ag, которые, вероятно, и являются активаторами голубой полосы люминесценции AgCl, подобно Zn в фосфоре ZnS [2].

Пластическая деформация монокристаллов AgCl, создаваемая давлениями до 2000 кг/см^2 , приводит к заметному ослаблению интенсивности излучения без смещения положения максимума (рис. 3). Интенсивность в максимуме спектра убывает с повышением давления по гиперболическому закону. Эффект давления медленно ослабевает при комнатной температуре, а при температуре, близкой к точке плавления, практически исчезает за один час¹.

3. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ МАРГАНЦА НА ИЗЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА СЕРЕБРА

Прибавление примеси Mn к AgCl (в виде MnCl_2 , введенного в количестве от 0,04 до 0,1 моляри. % в расплав AgCl) приводит к появлению интен-

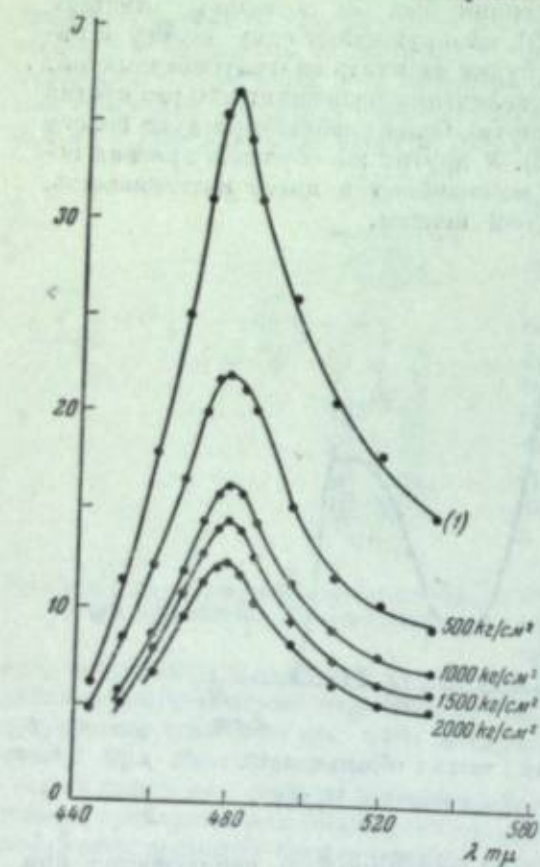


Рис. 3. Спектрограммы образцов AgCl, деформированного различной нагрузкой.
1 — недеформированный препарат

сивной красной полосы с максимумом около 640 мк . Она наблюдается у таких смешанных кристаллов при охлаждении всего лишь до -30° , а при -90° она уже довольно интенсивна, в то время как голубая полоса еще совершенно не появляется. При дальнейшем охлаждении таких образцов у них появляется и голубая полоса. Поэтому при -130° на спектрограмме получают обе полосы приблизительно одинаковой интенсивности и, наконец, при еще большем охлаждении (-183°) происходит заметное увеличение интенсивности красной полосы и уменьшение интенсивности голубой.

Это ослабление голубой полосы, при охлаждении образца, содержащего примесь Mn, проявляется в тем большей мере, чем больше концентрация примеси, подобно тому, как это наблюдается у кристаллов с двумя активаторами [2].

Эти изменения относительной интенсивности голубой и красной полос приводят к резким изменениям цвета люминесценции при визуальном

наблюдении ее: при -90° образец светится красным, при -130° синим, при -183° лиловым.

С другой стороны, относительная интенсивность голубой и красной полос зависит еще от того, в каком месте кристалла возбуждается люминесценция: на «естественной» поверхности преобладает голубая полоса, на «искусственной» — красная (рис. 4); упомянутое выше ослабление голубой полосы с понижением температуры сильно заметно на «искусственных» поверхностях, т. е. внутренних слоях кристалла, и значительно

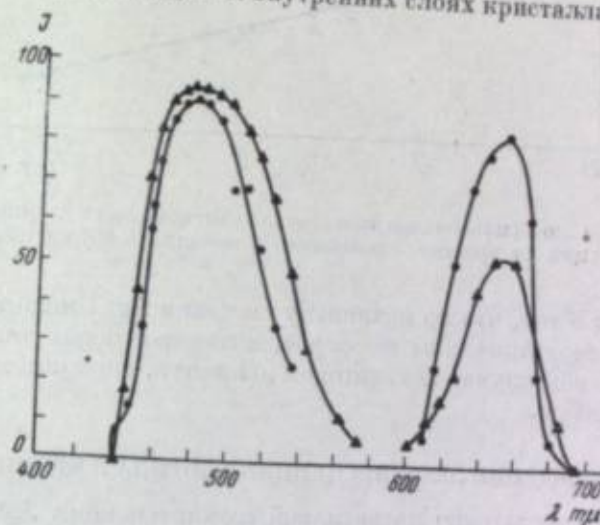


Рис. 4. Спектрограммы для случая возбуждения люминесценции на «естественной» (▲) и «искусственной» (●) поверхностях.

слабее на «естественной» поверхности. Это опять указывает на повышенную концентрацию центров голубой полосы на «естественной» поверхности и равномерное распределение по кристаллу центров красной полосы — ионов Mn^{++} .

Таким образом, из приведенных фактов можно сделать вывод, что смешанные кристаллы AgCl + Mn являются типичным фосфором с двумя активаторами Ag и Mn.

4. ЗАКОН ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Описанная установка не позволяла, по своим конструктивным особенностям, изучать затухание ранее, чем с момента $5 \cdot 10^{-2}$ сек. от момента возбуждения и в силу значительного ослабления яркости позже, чем $3,2 \cdot 10^{-2}$ сек. Результаты измерений зависимости интенсивности люминесценции I от времени t с момента возбуждения представлены в логарифмическом масштабе на рис. 5, из которого видно, что экспериментальные точки трех различных наблюдений (составляющих одну серию) хорошо ложатся на одну прямую.

Это означает, что затухание люминесценции AgCl происходит (в указанном интервале) по гиперболическому закону:

$$I = At^{-\alpha},$$

со значением коэффициента $\alpha = 0,25$.

¹ Эти опыты были выполнены А. С. Высочанским.

Для результатов измерения из глубокой области люминесценции AgCl (как правило, так же, как и для смеси AgCl и AgBr).

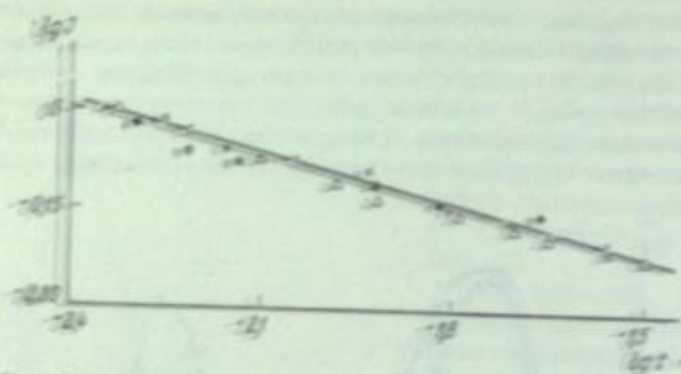


Рис. 6. Логарифмическая зависимость интенсивности люминесценции от времени, прошедшего с момента возбуждения.

Она говорит о том, что во меланкину свечении AgCl может быть отнесено к группе неорганических фосфоров, активированных тяжелыми металлами. В данном случае активатором являются, по-видимому, избыточные атомы серебра.

5. СПЕКТР ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ХЛОРИДА И БРОМИДА СЕРЕБРА

Возбуждение достаточно интенсивной люминесценции AgCl , а также AgBr происходит в сравнительно узкой области спектра с максимумом около 365 м μ (рис. 6).

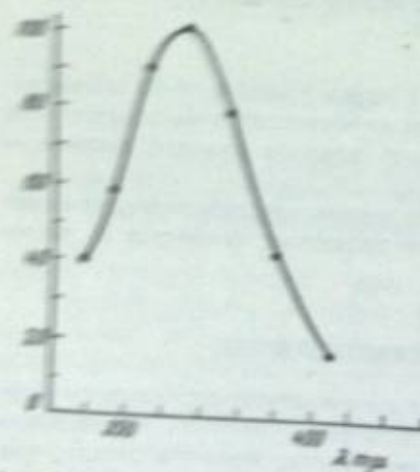


Рис. 6. Спектрограмма возбуждения люминесценции для AgCl и AgBr .

раз слабее, чем у AgCl . У этих же образцов применением инфракрасной пленки удалось обнаружить слабую красную полосу с максимумом 720 м μ , однако из-за резкой избирательной чувствительности этого фотоматериала возникли сомнения об истинном положении максимума.

* В нашей статье в ДАН СССР (60, 1153, 1948), вследствие опечатки, ошибочно указано 450 м μ .

6. СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БРОМИДА СЕРЕБРА

Люминесценция бромистого серебра в виде фотографической эмульсии была изучена Мейдингером [3], согласно данным которого чистое AgBr практически не светится, а с примесью AgI дает яркое свечение, с максимумом в области 540 м μ . Оптимальная концентрация примеси — AgI 2%.

Методика изучения люминесценции монокристаллов AgBr была той же, что и в случае AgCl .

У двух монокристаллов AgBr мы наблюдали еще в 1940 г. зеленую люминесценцию с максимумом около 540 м μ ¹. Интенсивность ее во много

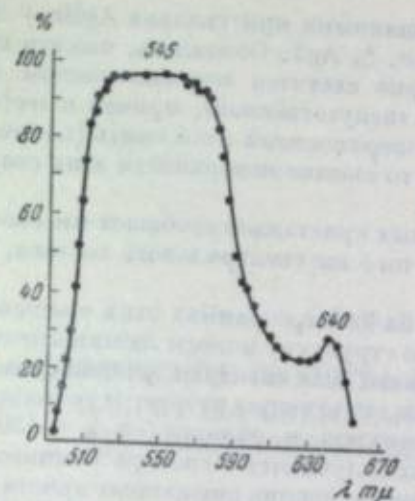


Рис. 7. Спектрограмма люминесценции для AgBr .

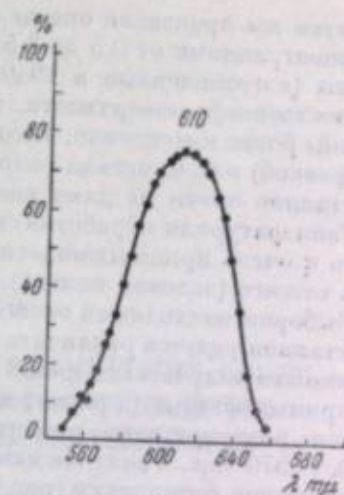


Рис. 8. Спектрограмма люминесценции образца после отжига при 400°.

Повторение в 1948 г. опытов с этими же образцами подтвердило наличие у них зеленой полосы, однако далекой красной полосы мы не смогли получить ни на одном из имевшихся у нас сортов пленок, но на изопанхроматической пленке (очувствительной примерно до 650 м μ) получался слабый максимум на 640 м μ (рис. 7). И снова резкий обрыв чувствительности со стороны длинных волн не позволяет убедиться в истинном положении максимума красной полосы; несомненно лишь то, что она существует, что следует также и из нижеследующего.

В противоположность двум упомянутым образцам монокристаллов AgBr у двух других зеленой полосы не обнаруживается, зато у них заметно очень слабое красное свечение.

Ввиду неопределенности происхождения упомянутых четырех образцов монокристаллов AgBr , мы изготовили новые образцы, стремясь достичь максимальной чистоты. У этих образцов AgBr зеленой полосы нет, а красная такая же слабая, как и у двух вышеупомянутых, положение ее максимума пока не удалось определить.

После этого с чистыми образцами AgBr были поставлены опыты по температурной обработке монокристаллов. Оказалось, что отжиг в течение одного часа при $t = +400^\circ$ сообщает всем кристаллам AgBr способность излучать довольно яркую оранжевую люминесценцию с максимумом около 610 м μ (рис. 8).

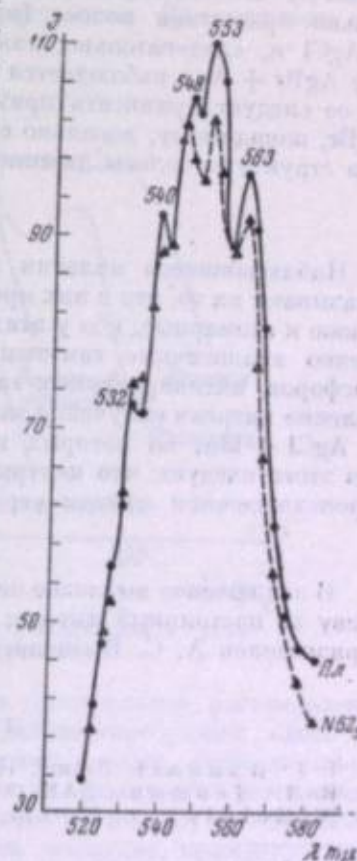


Рис. 9. Спектрограмма люминесценции обычной фотопленки.

Затем мы произвели опыты со смешанными кристаллами $\text{AgBr} + \text{AgI}$ с концентрациями от 0,5 до 2,5 молярн. % AgI . Оказалось, что эти кристаллы (изготовленные в 1940 г.) ярко светятся зеленым светом как с «естественной» поверхности, так и с «искусственной», причем с «естественной» более интенсивно. Если же поверхностный слой снять (например шлифовкой) или кристалл разрезать, то свежие поверхности этих старых кристаллов почти не дают свечения.

Температурная обработка смешанных кристаллов сообщает им способность к очень яркой люминесценции того же спектрального состава, как и до отжига (зеленая полоса).

Выбором подходящей экспозиции на спектрограммах этих смешанных кристаллов удастся различить тонкую структуру полосы люминесценции, однако это получается гораздо отчетливее, если спектр излучения снимается прямым фотометрированием. Тогда, как видно из рис. 9, обнаруживается ряд довольно резких максимумов в области от $\lambda = 530$ м μ до $\lambda = 570$ м μ . Такие же максимумы получаются в спектре люминесценции обычной фотопленки (рис. 9)¹. Люминесценция смешанных кристаллов $\text{AgBr} + \text{AgI}$ отличается этим от люминесценции чистых AgCl и AgBr .

Обнаружение тонкой структуры в спектре излучения $\text{AgBr} + \text{AgI}$, очевидно, указывает на наличие у этих кристаллов целого ряда локальных уровней, ответственных за люминесценцию. Поскольку таким образом у чистого AgBr (после температурной обработки) наблюдается только оранжевая полоса (являющаяся, очевидно, аналогом голубой у AgCl и, следовательно, также обусловленная атомарным серебром), а у $\text{AgBr} + \text{AgI}$ наблюдается значительно более яркая зеленая полоса, то ее следует приписать примеси йода, действие которого на решетку AgBr , по видимому, довольно сложного характера, на что указывает тонкая структура полосы люминесценции.

ВЫВОДЫ

Наблюдавшиеся явления люминесценции галоидных солей серебра указывают на то, что в них кроме коллоидальных частиц серебра имеются также и атомарные, ибо у этих люминофоров происходят явления, совершенно аналогичные таковым, обнаруживаемым [2] у неорганических фосфоров, активированных тяжелыми металлами, например перераспределение энергии излучения между двумя полосами — голубой и красной у $\text{AgCl} + \text{Mn}$, из которых вторая заведомо вызвана активатором Mn . Из этого следует, что центры первой — голубой полосы обязаны своим происхождением атомам серебра.

В заключение выражаю сердечную благодарность проф. Е. А. Кириллову за постоянный интерес к работе и ценные консультации. Я также признателен А. С. Височанскому и Э. М. Вирник за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. T. Randall. Nature, 142, 113, 1938; Proc. Roy. Soc., 179, 272, 1939.
2. В. Л. Левин. ДАН СССР, 54, 127, 1948.
3. W. Weidinger. Fortschr. der Phot., 3, 1, 1943.

¹ Отметим еще раз, что наш метод спектрофотометрирования значительно более чувствителен, чем фотографический, поэтому неудивительно, что Вейдлингер не заметил тонкой структуры полосы люминесценции фотопленки.

И. И. БРЕЙДО

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ И ПРИРОДА СПЕКТРАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ СОБСТВЕННОЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа имеет целью выяснить природу спектрального распределения «собственной» светочувствительности фотографического слоя, т. е. светочувствительности, обусловленной самим галоидным серебром, составляющим фотохимически активную часть слоя. Для решения этой

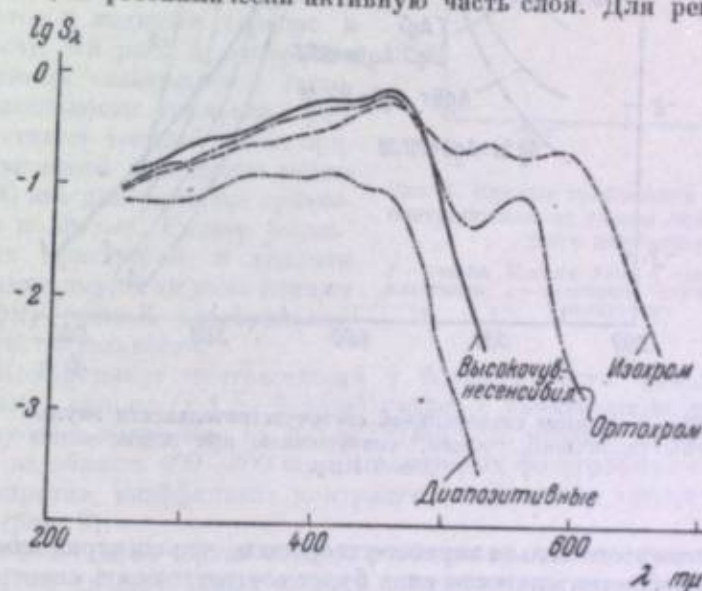


Рис. 1. Кривые спектральной светочувствительности ряда фотографических материалов

задачи казалось естественным сопоставить спектральное распределение светочувствительности фотографических галоидосеребряных слоев со спектральным ходом поглощения света этими слоями. Действительно, один из основных законов фотохимии гласит, что количество фотохимически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной лучистой энергии. Этот общий закон можно, очевидно, применить к частному случаю — фотохимическому процессу образования скрытого изображения в фотографических слоях, т. е. к первой стадии фотогра-

фического процесса, и прити к выводу, что общее количество фотолитически выделившегося серебра пропорционально количеству поглощенной энергии. Однако для фотографического процесса в целом, когда первая — фотохимическая — стадия сопровождается второй — чисто химической стадией проявления, конечный результат может и не быть однозначно связан с количеством фотолитически выделившегося серебра скрытого изображения.

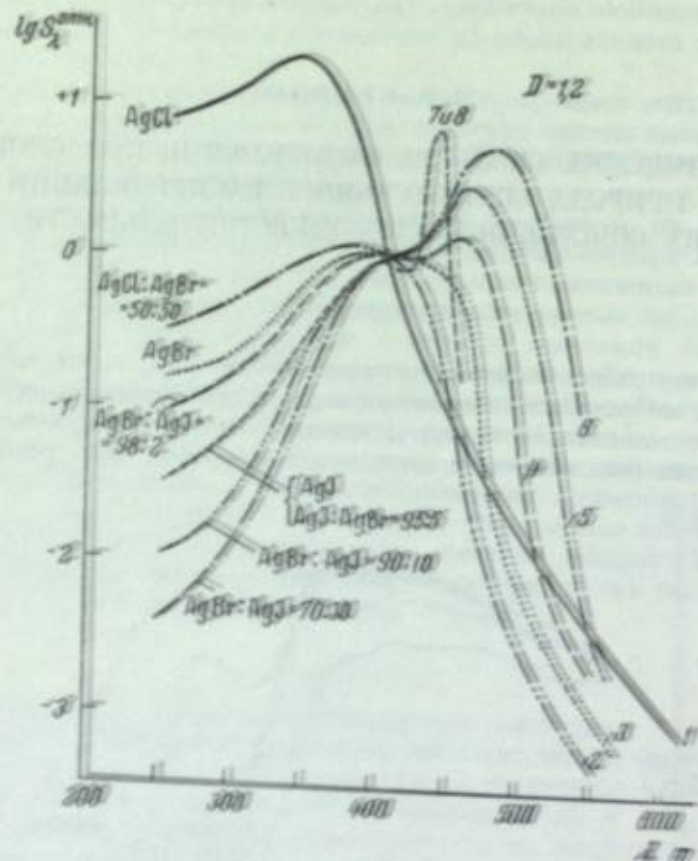


Рис. 2. Кривые спектральной светочувствительности эмульсий различного состава, совмещенные при длине волны $\lambda = 400$ м μ .

Вследствие этого можно заранее утверждать, что спектральные распределения светочувствительности слоев будут соответствовать спектральному ходу его поглощения. Этот вопрос может быть выяснен только экспериментально.

Как известно, подавляющая часть собственной светочувствительности фотографического слоя лежит в ультрафиолетовой и фиолетовой частях спектра, поэтому для ее изучения был применен разработанный в ГИИ автором спектральный сенситометр в абсолютных энергетических единицах для ультрафиолетовой области спектра [1]. Метод этот основан на тех же принципах, что и метод спектральной сенситометрии для видимой и инфракрасной областей [2].

Результаты изучения этих методом большого количества разнообразных фотографических материалов, как technically выпускаемых, так и

специально изготовленных, были уже нами опубликованы [3, 4]. Поэтому здесь мы только кратко их перечислим.

1. Спектральная светочувствительность (рис. 1) подавляющего большинства технически изготавливаемых фотографических материалов с уменьшением длины волны действующего излучения проходит через максимум в области от $\lambda = 400$ м μ до $\lambda = 450$ м μ , а в ультрафиолетовой части спектра систематически падает. По форме кривой спектральной светочувствительности большинство фотографических материалов может быть

разделено на две характерные группы: с более быстрым (преимущественно высокочувствительные материалы) и более медленным (преимущественно низкочувствительные материалы) падением светочувствительности в ультрафиолетовой области спектра.

2. Как показало исследование, форма кривой спектральной светочувствительности и положение по спектру ее максимума определяются в основном составом твердой фазы эмульсии (хлористое, бромистое и иодистое серебро и их смеси). На рис. 2 изображен ряд кривых спектральной светочувствительности эмульсий с разным составом твердой фазы; кривые совмещены при длине волны $\lambda = 400$ м μ для удобства сравнения их по форме. Размер эмульсионных кристаллов и условия созревания эмульсии мало влияют на форму кривой спектральной светочувствительности.

3. Коэффициент контрастности γ большей части фотографических материалов сильно (в 1,5—3 раза) падает с уменьшением длины волны действующего излучения от 450 до 250 м μ . Это падение приходится в основном на область 400—300 м μ . У некоторых фотографических материалов, напротив, коэффициент контрастности почти не зависит от длины волны (рис. 3).

Таково в общих чертах спектральное распределение фотографических свойств галогосеребряных слоев в интересующей нас области спектра. Для того, чтобы сопоставить его со спектральным ходом поглощения света этими слоями, нужно было изучить оптические свойства их.

1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Известно, что коэффициент поглощения массивного галогидного серебра с уменьшением длины волны ультрафиолетового излучения быстро растет и максимум поглощения лежит в далекой ультрафиолетовой области спектра [5, 6]. Можно было, однако, предполагать, что оптические свойства

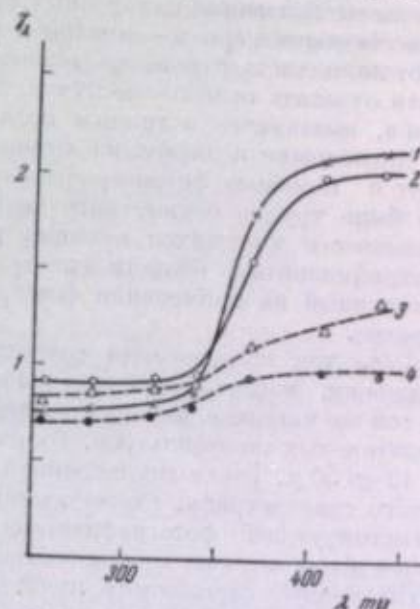


Рис. 3. Кривые зависимости коэффициента контрастности от длины волны действующего излучения.

1 — пленка Изапан FF; 2 — репродукционные пластины; 3 — пластины Изаорто; 4 — пленка Ультранепид

реального фотографического слоя, т. е. системы, состоящей из мелких кристалликов галоидного серебра в желатине, рассеивающих свет, будут сильно отличаться от оптических свойств монокристаллов галоидного серебра. Так как реальные фотографические слои в оптическом отношении были изучены очень мало, то было решено специально исследовать спектральный ход поглощения реального фотографического слоя. Трудность этой задачи заключалась в том, что обычные спектрофотометрические методы исследования однородных сред для нашего случая — мутной светорассеивающей среды — совершенно непригодны, так как они регистрируют лишь часть пучка, прошедшего без отклонения, и не дают возможности отделить ослабление пучка, вызванное рассеянием, от ослабления пучка, вызванного истинным поглощением.

Поглощение и диффузное отражение мутной среды чаще всего исследуют с помощью фотометрического шара [7]; в нашем случае, однако, это было трудно осуществить технически из-за недостаточной чувствительности имеющихся в нашем распоряжении приемников энергии в ультрафиолетовой области спектра. Поэтому был разработан метод, основанный на применении фотографической фотометрии. Опишем его кратко.

Объектом исследования служили тонкие эмульсионные пленки без подложки, поглощающей ультрафиолетовые лучи; они изготовлялись по той же методике, которая обычно применяется для получения цветных желатиновых светофильтров. Толщина пленок менялась в разных опытах от 12 до 50 μ . Такая эмульсионная пленка закладывалась в кассету кварцевого спектрографа, где ее зажимали между кварцевой пластинкой и регистрирующей фотографической пластинкой. Последняя служила приемником энергии, воспринимающим все прошедшее через исследуемый эмульсионный светофильтр лучи. На регистрирующей фотографической пластинке экспонировался ряд спектров ртутной лампы при разных экспозициях. Аналогичная спектросенситограмма экспонировалась на такой же пластинке в отсутствие эмульсионного светофильтра; таким образом получалась контрольная регистрирующая пластинка¹.

Оптическую плотность эмульсионного светофильтра при данной длине волны находили по смещению вдоль оси абсцисс монохроматических характеристических кривых, соответствующих основной регистрирующей пластинке по сравнению с контрольной. При применении описанного метода необходимо учитывать вторичное отражение света от исследуемой эмульсионной пленки. Действительно, свет, прошедший через исследуемую эмульсионную пленку, частично отражается от регистрирующей фотографической пластинки, опять попадает на эмульсионную пленку и, частично отражаясь от нее, снова действует на регистрирующую пластинку, от которой опять отражается, и т. д. Между тем свет, отраженный от контрольной пластинки, вдобавление на нее не попадает. Вследствие этого, определенная описанным выше способом оптическая плотность исследуемой эмульсионной пленки оказывается меньше действительной. Эта ошибка будет очень малой в ультрафиолетовой области спектра, где коэффициент отражения от эмульсионной пленки, как мы увидим дальше, очень мал, а поглощение велико, но в видимой области она может быть значительной. Поэтому необходимо ввести соответствующие поправки. Для этого достаточно знать коэффициенты отражения R_1 исследуемой пленки и R_2 — регистрирующей фотографической пластинки. Действительно, искомая

оптическая плотность эмульсионной пленки

$$D = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{\text{пр}}},$$

где Φ_0 — лучистый поток, падающий на пленку, а $\Phi_{\text{пр}}$ — лучистый поток, прошедший через нее.

Лучистые потоки Φ_0 и $\Phi_{\text{пр}}$ определялись нами по фотографическим чернениям, вызываемым ими на контрольной и регистрирующей пластинках. Однако вследствие отражений на контрольную и регистрирующую пластинку действуют вовсе не лучистые потоки Φ_0 и $\Phi_{\text{пр}}$, а потоки Φ'_0 и $\Phi'_{\text{пр}}$ соответственно равные

$$\begin{aligned} \Phi'_0 &= \Phi_0 (1 - R_2) \\ \Phi'_{\text{пр}} &= \Phi_{\text{пр}} (1 - R_2) + \Phi_{\text{пр}} R_2 R_1 (1 - R_2) + \Phi_{\text{пр}} R_2^2 R_1^2 (1 - R_2) + \dots = \\ &= \Phi_{\text{пр}} (1 - R_2) (1 + R_2 R_1 + R_2^2 R_1^2 + \dots) = \frac{\Phi_{\text{пр}} (1 - R_2)}{1 - R_1 R_2}, \end{aligned}$$

где R_1 и R_2 — коэффициенты отражения от эмульсионной пленки и регистрирующей пластинки. Вследствие этого непосредственно определяемое нами по смещению характеристических кривых кажущееся значение оптической плотности эмульсионной пленки D^* равно:

$$D^* = \lg \frac{\Phi_0 (1 - R_2) (1 - R_1 R_2)}{\Phi_{\text{пр}} (1 - R_2)} = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{\text{пр}}} + \lg (1 - R_1 R_2).$$

Следовательно, мы можем определить истинную оптическую плотность, введя соответствующие поправки в экспериментально получаемое значение D^* по формуле:

$$D = D^* - \lg (1 - R_1 R_2).$$

Из определяемой таким образом оптической плотности исследуемой эмульсионной пленки находят ее коэффициент пропускания $T = \frac{\Phi_{\text{пр}}}{\Phi_0}$.

Коэффициенты отражения эмульсионных пленок и регистрирующей пластинки измерялись также методом фотографической фотометрии. С помощью спектрографа, снабженного фотометрической приставкой, сравнивались два пучка: один — отраженный от испытуемой эмульсионной пленки, и второй — отраженный от поверхности, покрытой оксидом магния, коэффициент отражения которой был нами принят за единицу. Освещение сравниваемых образцов производилось сбоку под углом 45° к поверхности образца светом ртутной дуги.

Определив коэффициент пропускания эмульсионного слоя и его коэффициент отражения $R = \frac{\Phi_{\text{отр}}}{\Phi_0}$, мы рассчитывали относительное поглощение A^1 эмульсионного слоя, под которым понимали

¹ По аналогии с терминами «коэффициент пропускания» и «коэффициент отражения» эту величину следовало бы назвать «коэффициентом поглощения», как это и делается в светотехнике. Однако в физике «коэффициентом поглощения» обычно называют совсем другую величину. Во избежание путаницы мы и ввели термин «относительное поглощение».

¹ В дальнейшем мы ее будем называть просто «контрольной».

отношение поглощенной части лучистого потока $\Phi_{\text{погл}}$ ко всему лучистому потоку Φ_0 . Очевидно, что

$$A = \frac{\Phi_{\text{погл}}}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0 - \Phi_{\text{отр}} - \Phi_{\text{отр}}}{\Phi_0} = 1 - T - R.$$

Несколько слов о точности наших измерений. Известно, что фотографическая фотометрия дает удовлетворительные результаты лишь при соблюдении ряда требований, относящихся к экспонированию, проявлению и измерению образцов. Все эти требования соблюдались нами весьма строго. Все же средняя абсолютная ошибка в измерении оптических плотностей эмульсионных пленок составляла $\pm 0,05$, что дает относительную

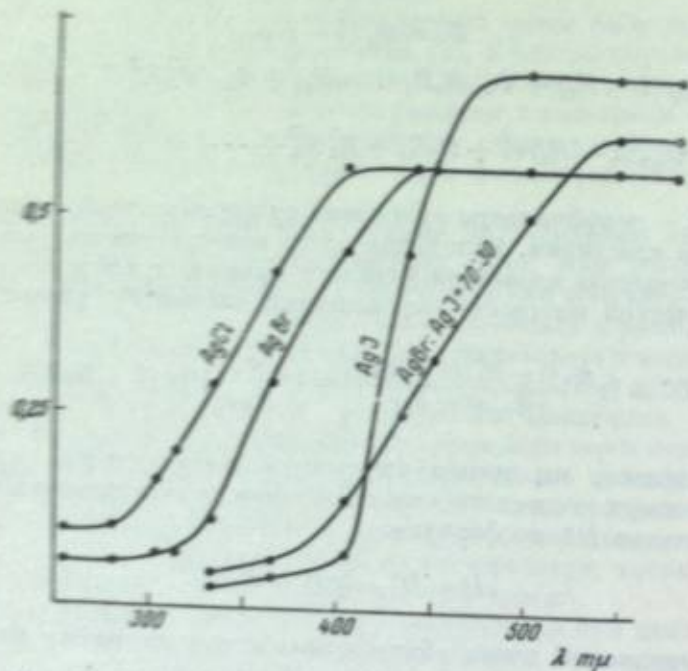


Рис. 4. Кривые зависимости коэффициента отражения от длины волны для эмульсионных слоев разного состава

ошибку в коэффициенте пропускания около 12%. Такого же порядка были погрешности при измерении коэффициентов отражения.

Перейдем теперь к изложению результатов исследования оптических свойств фотографических слоев. На рис. 4 представлены кривые зависимости коэффициента отражения R_λ от длины волны для специально изготовленных экспериментальных фотографических эмульсий с разным составом твердой фазы: хлористой, бромистой, иодистой и подбромистой с 30 молекулярными процентами иодида. Все эмульсии перед поливом пленок разбавлялись и концентрация галондного серебра в них была 0,045 г-моль/л; толщина пленок 50 μ .

Оказалось, что коэффициент отражения всех слоев резко падает при переходе от видимой части спектра к ультрафиолетовой; при $\lambda = 250$ μ для всех слоев он составляет всего 3—10%, причем ход кривых зависимости R_λ от λ для разных эмульсионных слоев различен. Наблюдаемое нами быстрое уменьшение коэффициента отражения в ультрафиолетовой области спектра связано с тем, что величина последнего определяется

многочисленным отражением света от индивидуальных кристалликов галондного серебра, сопровождаемым избирательным поглощением света последними. По мере уменьшения длины волны и роста поглощения каждым индивидуальным кристалликом уменьшается число отражающих частиц, и отражение будет происходить лишь от кристалликов, расположенных у поверхности. Применяя формулу Френеля для расчета отражения от одного кристаллика, можно показать, что низкое значение, к которому стремится величина коэффициента отражения для всех эмульсионных слоев с уменьшением длины волны, соответствует однократному отражению от одного ряда кристаллов.

На рис. 5 приведены спектральные кривые относительного поглощения A_λ для тех же четырех эмульсионных пленок. Из кривых мы видим, что относительное поглощение всех слоев в ультрафиолетовой области спектра быстро растет с уменьшением длины волны. При этом спектральный ход относительного поглощения для эмульсий разного состава различен; границы поглощения также различны: подосеребряная эмульсия начинает поглощать при больших длинах волн, чем бромосеребряная, а последняя—при больших длинах волн, чем хлоросеребряная. Сопоставляя спектральные кривые поглощения с данными о спектральной светочувствительности слоев, мы видим, что максимумы кривых спектральной светочувствительности расположены в той же последовательности, что и границы поглощения.

Представленные на рис. 5 кривые характеризуют поглощение эмульсионного слоя в целом, т. е. поглощение галондосеребряных эмульсионных кристаллов плюс поглощение расположенной между кристаллами желатины. Между тем фотохимически активным является только поглощение серебра; вследствие этого существенно правильно учесть поглощение желатины.

В литературе существовало мнение [8], что на долю желатины приходится значительная часть общего поглощения света фотографическим слоем, даже в сравнительно длинноволновой области спектра, так как вследствие многократных отражений от кристалликов галондного серебра длина пути луча в желатине и, следовательно, «эффективная» толщина желатины

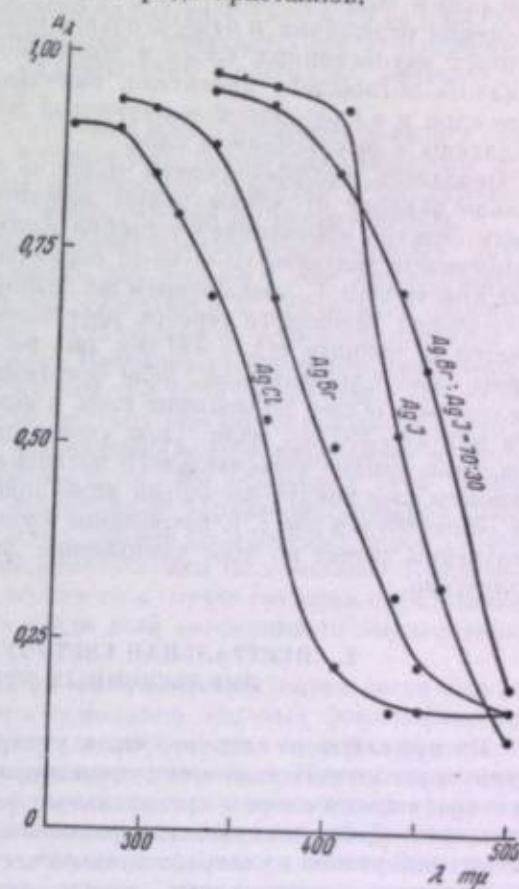


Рис. 5. Кривые зависимости относительного поглощения от длины волны для эмульсионных слоев разного состава

в эмульсионном слое¹ в сотни раз больше геометрической толщины его. Поставленные нами специальные опыты показали, что это мнение несправедливо. Опыты эти заключались в следующем. Для определения эффективной толщины желатины мы окрашивали эмульсионный слой и прозрачную желатиновую пленку одним и тем же количеством красителя. При этом подбирались красители, обладающие свойствами: 1) легко диффундировать в желатиновый слой и не адсорбироваться на галогидном серебре и 2) иметь полосу поглощения не только в видимой, но и в ультрафиолетовой частях спектра. Методом фотографической геометрии, описанным выше, в спектрально разложенном свете определялись коэффициенты отражения и относительное поглощение окрашенных и неокрашенных эмульсионных слоев и желатиновых пленок. Отсюда рассчитывалось поглощение красителя, находящегося в желатине эмульсионного слоя и в однородной желатиновой пленке, и эффективная толщина желатины в эмульсионном слое.

Оказалось, что эффективная толщина желатины эмульсионного слоя сильно зависит от длины волны действующего излучения. В видимой части спектра эффективная толщина желатины оказывается больше геометрической толщины слоя из-за отражения света от граней эмульсионных кристаллов. С уменьшением же длины волны и ростом коэффициента поглощения галогидного серебра эффективная толщина желатины уменьшается и, начиная с $\lambda = 330$ мк, она не превышает геометрической толщины слоя. Следовательно, доля фотохимически неактивного поглощения желатины в общем поглощении слоя в целом в исследованной нами области при $\lambda > 250$ мк мала. Если учесть поглощение желатины, то спектральные кривые относительного поглощения галогидного серебра эмульсионного слоя пойдут несколько ниже кривых рис. 5, однако общий ход их останется тем же, т. е. поглощение в ультрафиолетовой области спектра неизменно растет по мере уменьшения длины волны ультрафиолетового излучения.

2. СПЕКТРАЛЬНАЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭМУЛЬСИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Из предыдущего следует, что в ультрафиолетовой области спектра не существует соответствия между спектральным ходом поглощения света фотографическим слоем и спектральным распределением его светочувствительности. Действительно, спектральная светочувствительность фотографических материалов в ультрафиолетовой части спектра уменьшается по мере уменьшения длины волны; между тем поглощение при этих условиях неизменно растет (рис. 5). Заметим, что такого рода несоответствие наблюдается лишь в ультрафиолетовой области спектра. В видимой области спектра аналогичные опыты были уже ранее проделаны [9]; они показали, что при $\lambda > 410$ мк логарифм спектральной светочувствительности пропорционален логарифму относительного поглощения.

Наша задача заключалась в том, чтобы выяснить причину наблюдаемого в ультрафиолетовой области спектра понижения светочувствительности при одновременном росте поглощения света фотографическим слоем.

¹ Под последним мы будем понимать такую толщину гомогенного желатинового слоя, которая вызвала бы такое же относительное поглощение при прямом прохождении света через слой, какое приходится на долю желатины в общем поглощении эмульсионного слоя.

Для решения этой задачи нужно было прежде всего выяснить, связано ли падение спектральной чувствительности фотографического слоя в ультрафиолетовой части спектра с уменьшением светочувствительности самих эмульсионных кристаллов, или же это свойство характерно лишь для эмульсионного слоя в целом. Другими словами, нужно было определить кривую спектральной светочувствительности эмульсионных кристаллов. Мы считали, что последнюю можно определить, изучая весьма тонкие эмульсионные слои, содержащие практически один ряд галогидосеребряных эмульсионных кристаллов, не экранирующих друг друга. Подобные слои получались путем сильного (в 10—20 раз) разбавления эмульсии водой и полива ее в количестве 0,5 мл на пластинку 6×9 см. Микроскопическое наблюдение показало, что в полученных таким образом тонких слоях эмульсионные кристаллы действительно лежат почти в одной плоскости.

На однослойных пластинках обычным методом экспонировались спектросенситограммы. Последние проявлялись метолгидрохиноновым проявителем; остановка проявления достигалась купанием в двухпроцентном растворе уксусной кислоты, фиксирование не производилось.

Оценка спектральной светочувствительности производилась двумя методами. Первый, непосредственный, заключался в том, что под микроскопом с 90-кратным иммерсионным объективом и 25-кратным окуляром подсчитывалось число кристаллов, оставшихся не проявленными на каждом поле спектросенситограммы. Непосредственно число проявленных кристаллов подсчитать нельзя, так как при проявлении некоторые из них могут притти в соприкосновение; поэтому оно вычислялось по разности между первоначальным числом кристаллов (до экспонирования) и числом кристаллов, оставшихся непроявленными. На основании этих данных строились своеобразные монохроматические характеристические кривые, представляющие собой зависимость процента проявленных зерен серебра от логарифма экспозиции монохроматическим излучением. Критерием спектральной светочувствительности в этом случае служила определенная доля (50%) проявленных зерен среди всей совокупности эмульсионных кристаллов.

Второй метод измерения спектральной светочувствительности был подобен методу, применяемому при испытании обычных фотографических слоев. На однослойных пластинках после проявления появляются хотя и малые, но вполне заметные оптические плотности. Последние должны быть пропорциональны общему количеству проявленных зерен серебра и поэтому могут служить мерой спектральной светочувствительности эмульсионных кристаллов. Эти оптические плотности можно было измерить на денситометре и по ним построить монохроматические характеристические кривые. Иногда мы искусственно увеличивали контраст, перепечатывая контактным путем спектросенситограммы на диапозитивные пластинки; при этом экспозиция при печати подбиралась так, чтобы использовать только прямолинейный участок характеристической кривой диапозитивных пластинок. Тогда характеристические кривые строились по измерениям оптических плотностей на отпечатке спектросенситограммы. Спектральная светочувствительность определялась по некоторой условной плотности почернения.

Кривые спектральной светочувствительности тонких слоев, определенные вышеописанными двумя способами, оказались одинаковыми.

На рис. 6 приведена кривая спектральной светочувствительности хлоросеребряных эмульсионных кристаллов и кривые спектральной светочувствительности толстых слоев той же эмульсии. Кривые совмещены при

$\lambda = 365$ м μ . Как видно из рисунка, светочувствительность хлоросеребряных эмульсионных кристаллов быстро растет с уменьшением длины волны, не обнаруживая никакой тенденции к понижению и тем самым резко отличается от спектральной светочувствительности толстых слоев той же эмульсии.

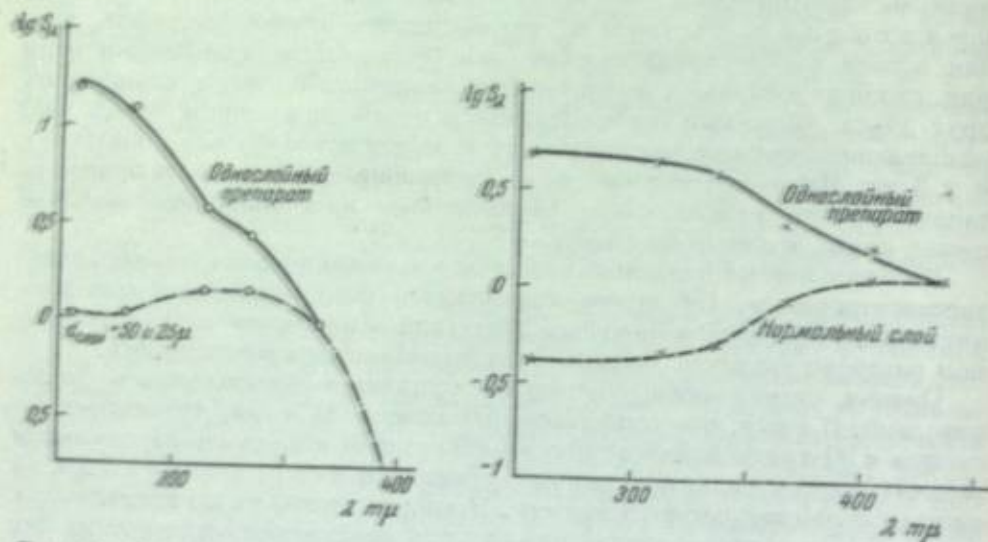


Рис. 6. Кривые спектральной светочувствительности тонкого хлоросеребряного слоя, содержащего один ряд эмульсионных кристаллов, и толстых слоев той же эмульсии

Рис. 7. Кривые спектральной светочувствительности тонкого и толстого слоев эмульсии пластинок Исоорто

Тот же результат получился для других исследованных слоев. Рис. 7 показывает, например, что спектральная светочувствительность пластинок Исоорто падает с уменьшением длины волны ультрафиолетового излучения, в то время как спектральная чувствительность самих эмульсионных кристаллов растет.

Мы приходим таким образом к следующему выводу. Кривая спектральной светочувствительности эмульсионных кристаллов приблизительно следует спектральному ходу относительного поглощения. Наблюдаемое падение светочувствительности фотографического слоя при сильном росте поглощения не может быть объяснено ходом кривой спектральной светочувствительности самих эмульсионных кристаллов, а является некоторым новым свойством, характерным лишь для слоя в целом.

3. ЗАВИСИМОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА В ПРОЯВЛЕННОМ ФОТОГРАФИЧЕСКОМ СЛОЕ ОТ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА ДЕЙСТВУЮЩЕГО СВЕТА

Результаты, изложенные в предыдущем параграфе, указывают, что причины падения светочувствительности в ультрафиолетовой области спектра надо искать не в отдельном эмульсионном зерне, а в условиях, создающихся в самом эмульсионном слое. В связи с этим следует рассмотреть, как распределяется лучистая энергия, поглощенная фотографическим слоем, в его толще. Судить об этом можно по распределению

серебра в проявленном фотографическом слое; последнее легко наблюдать на поперечных микросрезях проявленного слоя.

Для получения микросрезей нами применялась следующая методика. Кусочки проявленной фотографической пленки с интересующим нас почернением заглавливались в парафин и приклеивались к деревянным болванкам, зажимаемым в держатель микротомы, с помощью которого делались срезы толщиной около 10 м μ . Полученный срез приклеивался к предметному стеклу каплей синтетической смолы и покрывался покровным стеклом. Так как показатель преломления смолы близок к показателю

преломления желатин и целлулоида, то при рассматривании такого среза в микроскоп видны лишь проявленные зерна серебра, а граница между желатиновым слоем и целлулоидной подложкой плохо заметна. Чтобы избежать этого, мы предварительно окрашивали фотографическую пленку в растворе такого красителя, который хорошо окрашивает желатиновый слой и не проникает в целлулоидную подложку. Микросрезы рассматривались в микроскоп с объективом 40 \times и окуляром 15 \times и фотографировались фотоаппаратом «Спорт». С целью экономии времени в некоторых случаях мы ограничивались рассматриванием среза под микроскопом и зарисовкой его.

Описанным выше способом на ряде фотографических слоев изучалось, каким образом распределяются по слою проявленные зерна, образующие в совокупности некоторую постоянную плотность почернения при действии излучения разных длин волн.

На рис. 8 для высокочувствительной панхроматической пленки представлены микросрезы ряда приблизительно одинаковых по плотности почернений, полученных под действием излучений различных длин волн. Из рисунка видно, что характер распределения серебра в слое сильно зависит от длины волны действующего на слой излучения. При действии синеволновых лучей ($\lambda = 436$ м μ) зерна серебра распределяются по всей толщине слоя, однако распределение их неравномерно: количество их убывает от поверхности слоя в глубину. По мере уменьшения длины волны эта неравномерность возрастает и уже при $\lambda = 365$ м μ в глубине слоя проявленных зерен нет вовсе. Будем называть «эффективной» толщиной эмульсионного слоя ту часть его общей толщины, в которой после проявления образуется металлическое серебро. Мы видим, что уже при $\lambda = 365$ м μ эффективная толщина слоя меньше полной его толщины.

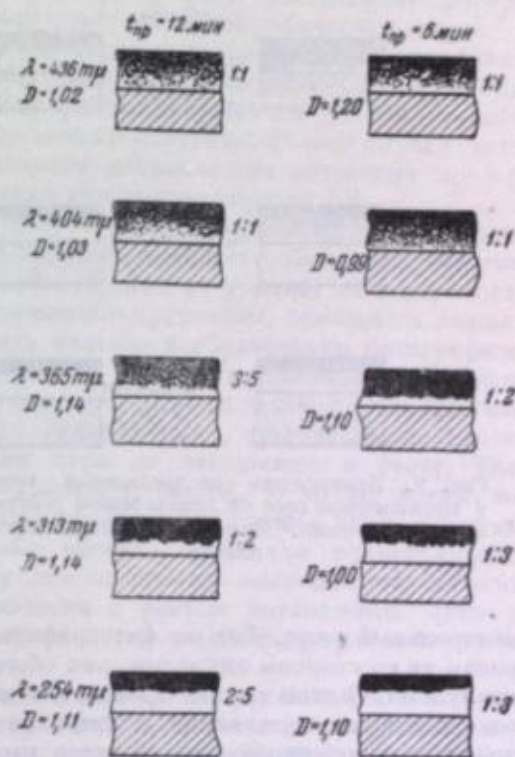


Рис. 8. Зависимость распределения серебра в проявленном слое от длины волны действующего излучения. Материал — высокочувствительная пленка

При действии излучений с еще меньшей длиной волны эффективная толщина слоя делается еще меньшей. Ту же картину, но выраженную еще более отчетливо, мы видим снова при другом времени проявления.

На рис. 9 приведены аналогичные микросрезы для другого фотографического материала. В этом случае убывание эффективной толщины слоя с уменьшением длины волны действующего излучения идет еще быстрее. Для того, чтобы удостовериться, что наблюдаемый характер распределения серебра в слое не связан с тем, что проявитель за время проявления не успевает проявить кристаллы, лежащие в глубине слоя, мы поставили

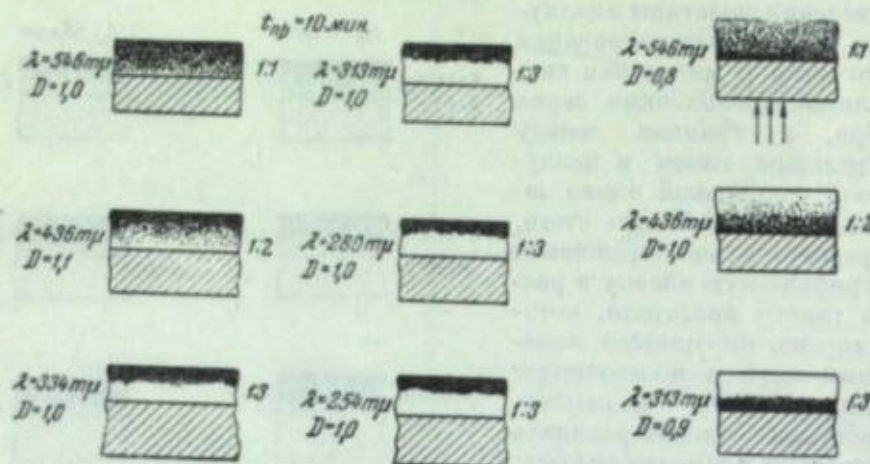


Рис. 9. Зависимость распределения серебра в проявленном слое от длины волны действующего излучения. Материал — фототехническая пленка

Рис. 10. Вид микросрезов при проявлении слоя, экспонированного со стороны целлулоида. Материал — фототехническая пленка

контрольный опыт. Тот же фотографический материал был проэкспонирован не со стороны эмульсии, как обычно, а с обратной стороны, через целлулоид. В этом случае проявитель доходил раньше до неосвещенных поверхностных кристаллов и лишь затем до освещенных кристаллов, лежащих в глубине. Из рис. 10 видно, что характер распределения серебра остался тем же, эффективная толщина слоя для $\lambda = 254 \text{ м}\mu$ составляла попрежнему лишь $\frac{1}{3}$ всей толщины слоя.

Итак, мы приходим к следующему выводу: распределение проявленного серебра в слое сильно зависит от длины волны действующего излучения; при действии сильно поглощаемого излучения проявленное почернение в основном сосредоточивается в верхней части слоя. Это свидетельствует о том, что при действии на слой сильно поглощаемых ультрафиолетовых лучей излучение в малой степени проникает в глубь фотографического слоя и освещенность быстро убывает от поверхности слоя в глубину.

4. ПРИЧИНЫ УМЕНЬШЕНИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА КонтРАСТНОСТИ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА

При действии сильно поглощаемого излучения эмульсионные кристаллы, лежащие в глубине слоя, начинают принимать участие в образовании изображения лишь при очень больших экспозициях.

При этих условиях эмульсионные кристаллы, лежащие вблизи поверхности слоя, поглотят число квантов света значительно большее критического числа [10], необходимого для того, чтобы сделать их проявляемыми. Этот «избыток» поглощенных квантов никак не скажется на проявляемости кристаллов [11], не будет вызывать увеличения плотности и поэтому пропадет для конечного результата фотографического процесса.

Подводя итог всему описанному выше экспериментальному материалу, мы можем следующим образом объяснить природу спектрального распределения собственной светочувствительности фотографических слоев.

При действии мало поглощаемого излучения (длинноволновая область собственной чувствительности) освещенность мало меняется по глубине слоя, и эмульсионные кристаллы, расположенные на разной глубине, находятся в приблизительно одинаковых условиях. В этом случае светочувствительность слоя с уменьшением длины волны возрастает пропорционально возрастанию поглощения галоидного серебра [9].

Совершенно другая картина получается при действии на слой сильно поглощаемого излучения (коротковолновая область собственной чувствительности). В этом случае освещенность быстро убывает от поверхности слоя в глубину, и поэтому эмульсионные кристаллы, лежащие в нижних частях слоя, начинают принимать участие в образовании фотографического изображения только при весьма больших экспозициях. Подходя к вопросу с несколько формально-сенситометрической точки зрения, можно сказать, что индивидуальная «эффективная» светочувствительность кристаллов, лежащих в глубине слоя по отношению к свету, упавшему на поверхность слоя, оказывается малой. В то же время поверхностные кристаллы поглощают значительно большее число квантов, чем необходимо для того, чтобы сделать кристаллы проявляемыми. Это приводит к неэффективному использованию поглощенной энергии и к понижению светочувствительности с ростом поглощения. Этим и объясняется падение светочувствительности в ультрафиолетовой части спектра.

Все это подтверждает высказанное вначале предположение о том, что окончательный результат фотографического процесса может быть не однозначно связан с количеством фотолитически выделившегося серебра скрытого изображения.

Перейдем теперь к причинам уменьшения коэффициента контрастности в ультрафиолетовой части спектра. Известно, что коэффициент контрастности фотографического слоя является мерой однообразия эмульсионных кристаллов по их индивидуальной светочувствительности. Различие последней обусловлено разными причинами: размерами кристаллов, наличием нарушений и примесей в кристаллической решетке галоидного серебра и т. д. Чем более разнообразны кристаллы по светочувствительности, тем коэффициент контрастности меньше. Как мы только что видели, при сильном поглощении света в слое возникают добавочные различия в индивидуальной «эффективной» светочувствительности кристаллов, связанные с глубиной расположения их в слое. Это обстоятельство увеличивает разнообразие кристаллов по светочувствительности и тем самым приводит к уменьшению коэффициента контрастности.

Значение этого фактора будет различным для разных фотографических материалов. Чем более однородны кристаллы по своей исходной светочувствительности, тем сильнее будут сказываться различия в «эффективной» светочувствительности, появившиеся при росте поглощения, тем сильнее будет убывать коэффициент контрастности с уменьшением длины

волны. Чем более разнообразны кристаллы по исходной светочувствительности, тем влияние роста поглощения будет меньшим и тем более постоянным будет коэффициент контрастности при изменении длины волны ультрафиолетового излучения. Этим обстоятельством и объясняется отмеченное выше различие хода зависимости коэффициентов контрастности от длины волны у фотографических материалов разного типа (см. рис. 3). Недавно Узбб [12] в одной из своих статей предложил геометрическую схему, приводящую к тем же выводам.

Изложенные выше причины, приводящие к падению чувствительности в ультрафиолетовой области спектра для обычного фотографического слоя, не действуют для тонких слоев, состоящих из одного ряда незкранирующихся друг друга кристаллов. Соответственно этому, как мы видели,

Таблица 1

Относительное поглощение и спектральная светочувствительность эмульсионных кристаллов пластинок Изаорто

λ м μ	A_{λ}	$S_{\lambda \text{ отн.}}$
400	0,10	1
350	0,34	2,0
300	0,81	3,0
250	0,95	3,0

спектральная светочувствительность таких слоев, совпадающая со спектральной светочувствительностью самих эмульсионных кристаллов, не падает с уменьшением длины волны ультрафиолетового излучения. Для того, чтобы оценить, в какой мере кривая спектральной светочувствительности эмульсионных кристаллов следует спектральному ходу их относительного поглощения, мы рассчитали это последнее для монохроматических излучений $\lambda = 400$ м μ , 350 м μ , 300 м μ и 250 м μ . Этот расчет мог, конечно, дать лишь приблизительные результаты. Необходимую для расчета среднюю толщину эмульсионного кристалла аммиачной

эмульсии мы приняли за 0,5 μ , исходя из данных И. Р. Протас [13] и считая среднюю площадь кристалла рассматриваемой эмульсии равной 1 μ^2 . В табл. 1 приведены полученные из расчета данные.

Из таблицы мы видим, что соответствие кривых спектральной светочувствительности и относительного поглощения оказывается неполным. Если учесть приближенный характер данных, положенных в основу расчета, то такое расхождение не вызывает удивления. Впрочем, не исключена возможность того, что спектральная светочувствительность эмульсионных кристаллов возрастает с уменьшением длины волны падающего излучения, действительно, несколько медленнее, чем относительное поглощение. Это может объясняться, например, теми же причинами, которые приводят к уменьшению квантового выхода при образовании скрытого изображения под действием излучения большой интенсивности (отклонение от закона взаимозаместимости при больших уровнях освещенности). Однако из полученных нами данных (см. кривые рис. 6 и 7 и табл. 1) видно, что это обстоятельство может играть лишь второстепенную роль по сравнению с вышеперечисленными факторами, действующими для эмульсионного слоя в целом. Действительно, мы видели, что расхождение между спектральным ходом относительного поглощения эмульсионных кристаллов и их спектральной светочувствительностью мало по сравнению с расхождением кривых спектральной светочувствительности эмульсионных кристаллов и нормальных фотографических слоев, состоящих из их совокупности.

В заключение автор выражает благодарность профессору Ю. Н. Гороховскому за постановку этой работы и за руководство ею.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. ДАН СССР, 28, 703, 1940.
2. Ю. Н. Гороховский. Тр. ГОИ, 14, 321, 1941.
3. И. И. Брейдо. Журн. техн. физ., 14, 199, 1944.
4. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. Журн. физ. хим., 18, 152, 1944.
5. H. Fesefeldt, Z. Gyulai. Göttingen Nachr., Phys. Math. Kl., 226, 1929.
6. Б. У. Барщевский. ДАН СССР, 65, 25, 1949.
7. П. М. Тиходеев. Световые измерения в светотехнике. ОНТИ, 1936.
8. J. Eggert, W. Noddak. Zts. Phys., 20, 299, 1933.
9. J. Eggert, M. Biltz. Wiss. Veröff. Agfa, 6, 23, 1939.
10. С. П. Шувалов. Журн. физ. хим., 8, 387, 1936.
11. T. Svedberg. Zts. wiss. Phot., 20, 36, 1921.
12. J. H. Webb. J. Opt. Soc. Amer., 38, 27, 1948.
13. И. Р. Протас, П. Х. Прусс, Ю. А. Кракау. Журн. прикл. хим., 22, 823, 1949.

П. В. МЕЙКЛЯР

ОБРАЗОВАНИЕ СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОСВЕЩЕНИЯ

Процесс образования центров скрытого изображения состоит из двух ступеней: электронной, не зависящей от температуры, и ионной, зависящей от температуры. В настоящей работе рассматриваются некоторые особенности кинетики этого процесса и то различие в кинетике, которое удается наблюдать при различных условиях освещения.

Увеличивая интенсивность света, падающего на кристалл галогидного серебра, мы увеличиваем количество электронов, освобождаемых в единицу времени. Поэтому при большой интенсивности падающего света создается большая концентрация свободных электронов. Первые из освобождаемых светом электронов попадают на наиболее глубокие в энергетическом смысле центры закрепления, т. е. на центры светочувствительности, и заряжают их отрицательно. Так как ионный процесс, приводящий к нейтрализации этих электронов, длится некоторое время, то при большой концентрации электронов нейтрализация не успевает произойти прежде чем к центру светочувствительности подойдут следующие свободные электроны. В этом случае эти последние электроны оттолкнутся от центра закрепления и будут искать менее выгодные в энергетическом смысле центры. Иными словами можно сказать, что при попадании первых порций электронов на центр закрепления его потенциал изменяется, что делает невозможным дальнейшее закрепление электронов, до нейтрализации уже имеющихся на центре. Как показывает расчет, в каждом месте закрепления электрона в кристалле может находиться только по одному связанному электрону. С увеличением интенсивности падающего света освобождающиеся электроны распыляются по большему числу центров закрепления.

Это иначе можно сформулировать следующим образом. При кратковременном и интенсивном освещении фотографического слоя образуется большое число мелких центров скрытого изображения, а при длительном и слабом освещении меньшее число более крупных центров. Доказательству этого положения и посвящена настоящая работа.

Как известно, максимум кривой спектрального поглощения света центрами окраски (коллоидные частицы) фотохимически окрашенных кристаллов галогидного серебра располагается в области $\lambda = 520-560$ м μ для AgCl и $\lambda = 620-690$ м μ для AgBr. Считая, что окраска возникает в результате рассеяния света коллоидными частицами металлического серебра, и пользуясь расчетами поглощения и рассеяния света по Релею-Ми, можно сопоставить положение каждого максимума со средним размером коллоидных частиц. В этой связи нам хочется напомнить результаты

нашей старой работы [1], полученные для монокристаллов хлористого серебра, из которой следует, что а) с увеличением количества падающего света коллоидная частица растет и б) при увеличении освещенности образуются более мелкие коллоидные частицы. Это видно из рис. 1, где освещенность увеличивается при переходе к ниже расположенным кривым.

Так как количество света, падающее на слой при обычных фотографических экспозициях, значительно меньше, чем то, которое необходимо для появления окраски у монокристаллов, то при исследовании действия света большой интенсивности на фотографический слой приходится освещать его весьма кратковременно. Известно [2], что при кратковременном и интенсивном освещении фотографического слоя образуются центры скрытого изображения, расположенные в глубине кристалла.

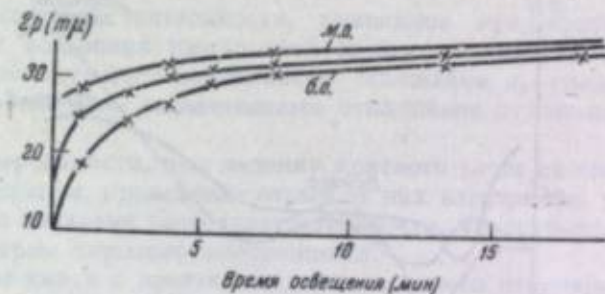


Рис. 1. Зависимость средних размеров коллоидных частиц Ag от условий освещения.

Кратковременное и интенсивное освещение фотографического слоя производилось с помощью импульсной лампы [3]. Продолжительность основной части вспышки этой лампы составляла 10^{-5} сек. Фотографический слой равномерно освещался лампой так, чтобы после проявления получить плотность почернения около единицы. Вторичное длительное и слабое освещение производилось в спектрографе, что давало возможность определить спектральную чувствительность слоя, получившего предварительную кратковременную засветку. Спектральная чувствительность определялась по методу, близкому к методу ГОИ [4], причем время освещения всегда составляло 5 минут. Между собой сравнивались две кривые спектральной чувствительности, из которых первая S'_λ получена при освещении слоя сперва вспышкой импульсной лампы, а затем в спектрографе, а вторая S''_λ сперва в спектрографе, а затем вспышкой импульсной лампы. Разность $\Delta \lg S_\lambda = \lg S'_\lambda - \lg S''_\lambda$ количественно характеризовала изменение спектральной чувствительности слоя, вызванное предварительным действием кратковременного освещения.

Зависимость $\Delta \lg S_\lambda$ от длины волны изображена на рис. 2. Видно, что после освещения слоя вспышкой импульсной лампы наблюдается общее увеличение светочувствительности, особенно большое в красной части спектра (в 7—8 раз). Это общее увеличение светочувствительности можно объяснить тем, что при предварительном кратковременном и интенсивном освещении слоя образуется большое количество мелких непроявляемых «субцентров», наличие которых при последующем длительном освещении увеличивает эффективность последнего. В самом деле, при длительном освещении слоя, когда на ранних стадиях образования центра скрытого изображения он частично рассасывается в процессе образования под влиянием теплового движения, наличие предварительно образованных

затравок в виде субцентров уменьшает такое рассасывание и, следовательно, увеличивает эффективность падающего слабого света. Это обнаруживается в том, что после кратковременного и интенсивного освещения слоя значительно уменьшается отклонение от закона взаимозаместимости для последующего длительного и слабого освещения.

Мы произвели такое измерение отклонений от закона взаимозаместимости для слоя как без предварительного освещения вспышкой импульсной лампы, так и с предварительным освещением. Измерение было сделано для двух областей спектра — для близкой ультрафиолетовой области и для длинноволновой части спектральной чувствительности неенсиби-

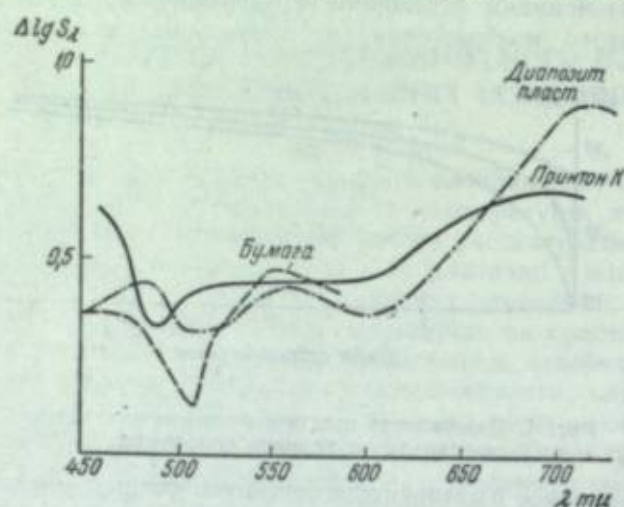


Рис. 2. Зависимость $\Delta \lg S_{\lambda}$ от длины волны

лизированного слоя. Источником света служила ртутная кварцевая лампа, экранируемая в одном случае светофильтром Ug-5 фирмы Шотта, вырезающим область спектра 300—380 мкм, а в другом случае светофильтром ЖС-8, пропускающим излучение с длиной волны больше 500 мкм. Фотографический слой помещался за графитовым ступенчатым оптическим клином с разностью плотностей соседних ступеней 0,17 в коротковолновой и 0,13 в длинноволновой областях спектра. Длительное и слабое освещение производилось в течение 10, 100 и 1000 сек.

В табл. 1 приведены данные для логарифма количества освещения $\lg H$ в зависимости от времени освещения для пленки Принтон К для $D = 1$. $\lg H$ для $t = 10$ сек. принят условно за 1,00. Из таблицы видно, что отклонения от закона взаимозаместимости одинаковы для обеих областей спектра. Параллельно определялось изменение светочувствительности слоя, вызванное предварительным кратковременным освещением слоя вспышкой импульсной лампы для каждой из этих областей спектра и для каждого из времен последующего длительного и слабого освещения. Эти данные ($\Delta \lg S$) также приведены в табл. 2. $\Delta \lg S$ для 10 сек. принята условно за 1,00.

Из табл. 1 видно, что увеличение светочувствительности слоя, вызванное предварительным кратковременным его освещением, зависит от времени последующего освещения только в коротковолновой области спектра. Это увеличение светочувствительности здесь просто устраняет те причины, которые вызывают отклонения от закона взаимозаместимости при длительных временах освещения. В длинноволновой области спектра, где

Таблица 1

Зависимость логарифма количества освещения и изменения светочувствительного слоя от времени

Область спектра	$\lambda = 300-380 \text{ мкм}$			$\lambda > 500 \text{ мкм}$		
	$t_{\text{сек}}$	10	100	1000	10	100
$\lg H$	1,00	1,11	1,40	1,00	1,12	1,38
$\Delta \lg S$	1,00	1,17	1,41	1,00	1,00	1,03

увеличение светочувствительности, вызванное предварительным освещением слоя вспышкой импульсной лампы, не зависит от продолжительности последующего длительного освещения и, следовательно, не связано с процессами, вызывающими отклонение от закона взаимозаместимости.

По всей вероятности, при падении красного света на слой, в котором имеются субцентры, происходит отрыв от них электронов, улавливаемых в дальнейшем центрами светочувствительности, что дальше идет к образованию центров скрытого изображения.

Отсутствие связи с процессами, вызывающими отклонение от закона взаимозаместимости, а также соответствие между положением максимума кривой спектрального поглощения света окрашенного монокристалла AgBr и положением максимума кривой зависимости $\Delta \lg S$ от длины волны в длинноволновой области спектра позволяют предположить, что эта полоса поглощения определяется мельчайшими частицами серебра, образующимися в эмульсионном кристалле при его освещении.

Это, как нам кажется, является доказательством того, что и при малом количестве света, соответствующем фотографическим экспозициям, в зернах слоя образуются мельчайшие частицы серебра.

Другим критерием величины образующихся центров скрытого изображения является степень рассасывания их при последующем действии красного света. Если бы центры скрытого изображения, образующиеся при различных условиях освещения были одинаковы, то скрытое изображение, приводящее после проявления к некоторой определенной плотности почернения, рассасывалось бы всегда красным светом в одинаковой степени вне зависимости от уровня освещенности при его образовании. Опыт показывает обратное.

Приведем табл. 2 из нашей работы [5], посвященной изучению процесса рассасывания скрытого изображения красным светом при различных уровнях освещенности. За меру рассасывания принят сдвиг характеристической кривой вдоль оси $\lg H$, получившийся в результате дополнительного действия красного света в течение 15 сек. ($\Delta \lg H_{15}$), 30 сек. ($\Delta \lg H_{30}$) и 60 сек. ($\Delta \lg H_{60}$). Во втором столбце этой таблицы приведены значения логарифма количества освещения ($\lg Et$), необходимого для создания над вуалью плотности почернения, равной единице.

Из табл. 2 видно, что при увеличении длительности предварительного освещения, при одновременном уменьшении освещенности, рассасывание скрытого изображения при последующем действии красного света уменьшается. Причину этого следует искать в том, что при уменьшении интенсивности падающего света образуются более крупные частицы, труднее рассасываемые красным светом.

Таблица 2

Характеристика рассасывания скрытого изображения

$\lg t$	$\lg Et$	$\Delta \lg H_{10}$	$\Delta \lg H_{10}$	$\Delta \lg H_{10}$
-0,65	-1,57	0,11	0,15	0,20
1,00	-1,40	0,11	0,14	0,18
2,08	-1,20	0,10	0,12	0,15
3,80	-0,83	0,07	0,10	0,12
4,03	-0,59	0,03	0,06	0,09

Интересно было проследить эту же закономерность в области очень коротких времен освещения.

Предварительное освещение слоя производилось в одном случае импульсной лампой, а в другом случае лампой сенситометра ГОИ [6]. Продолжительность вспышки импульсной лампы составляла 10^{-5} сек. Продолжительность освещения лампой сенситометра составляла 2—3 минуты. В обоих случаях достигалась плотность почернения, созданного предварительным освещением, около единицы. Действие красного света, рассасывающего скрытое изображение, производилось в спектрографе. Результаты опытов представлены на табл. 3. Величина рассасывания скрытого изображения характеризуется уменьшением плотности почернения ΔD . λ_{max} означает длину волны, при которой рассасывающее действие инфракрасного излучения максимально. Так как количество инфракрасного излучения, падающее на слой, изменялось в зависимости от плотности нейтрального ступенчатого оптического клина, расположенного перед входной щелью спектрографа, то в табл. 3 приведены данные для двух полей этого клина, причем количество лучистой энергии, проходящей через первое поле клина, было приблизительно в 7,5 раз больше, чем через девятое поле клина.

Таблица 3

Уменьшение плотности почернения ΔD при освещении фотографических слоев

Фотографический слой	Предварительное освещение импульсной лампой				Предварительное освещение импульсной лампой сенситометра			
	девятое поле клина		первое поле клина		девятое поле клина		первое поле клина	
	λ_{max}	ΔD	λ_{max}	ΔD	λ_{max}	ΔD	λ_{max}	ΔD
Пленка При-тон К	Не наблюдается				870	0,07	770	0,23
Двацветные пленки	880	0,08	880	0,14	880	0,16	780	0,65
Фотографическая бумага	840	0,03	780	0,20	840	0,30	740	0,60

Из табл. 3 видно, что центры скрытого изображения, образованные при освещении импульсной лампой, сравнительно плохо рассасываются

красным светом. Это можно объяснить, повидимому, тем, что предварительное освещение вспышкой импульсной лампы вызывает увеличение светочувствительности слоя в длинноволновой области спектра, т. е. вызывает появление субцентров, которые могут быть и «донорами» электронов.

Таким образом мы получаем для рассасывания скрытого изображения красным цветом ту же закономерность, что и для отклонений от закона взаимозаместимости. Имеется некоторое оптимальное время освещения и,

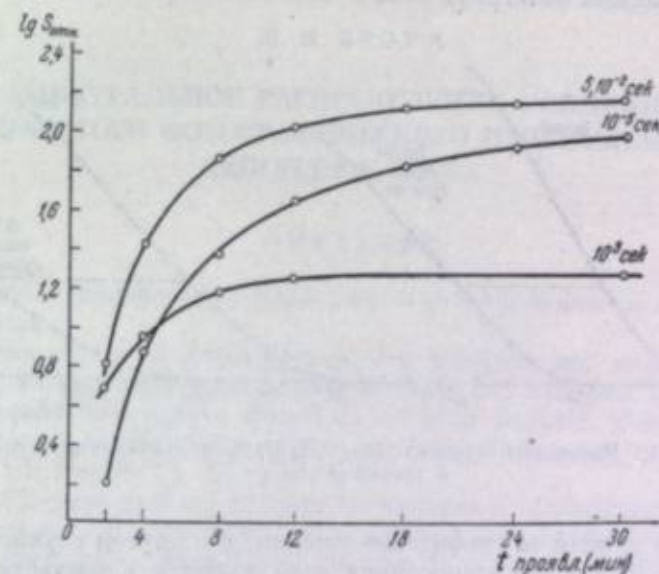


Рис. 3. Кривые зависимости логарифма светочувствительности $\lg S$ от времени проявления для различного времени освещения

соответственно, оптимальная освещенность при образовании скрытого изображения, при котором последующее рассасывание скрытого изображения красным светом наиболее эффективно. При больших, а также при меньших временах освещения и, соответственно, при меньших, а также при больших уровнях освещенности предварительного освещения последующее рассасывающее действие красного света становится меньше.

Еще одно доказательство того, что при кратковременном и интенсивном освещении слоя образуется большое число более мелких центров скрытого изображения, дает кинетика проявления скрытого изображения, полученного при разных временах освещения.

Фотографический слой экспонировался за ступенчатым графитовым клином в одном случае импульсной лампой (10^{-5} сек.), в другом случае в сенситометре ($5 \cdot 10^{-2}$ сек.) и в третьем случае также в сенситометре, но длительное время (10^3 сек.). После этого экспонированные образцы проявлялись разное время — 2, 4, 8, 12, 24 и 30 сек., в проявителе Чибисова при 20° . По полученным сенситограммам определялась светочувствительность (для $D = 1$) для каждого случая экспозиции и проявления. После этого строились кривые зависимости логарифма светочувствительности ($\lg S$) от времени проявления для каждого из времен освещения (рис. 3). Из рис. 3 видно, что центры скрытого изображения, образованные при кратковременном освещении, проявляются медленнее, чем центры,

образованные при длительном и слабом освещении слоя. Это, естественно, объясняется тем, что в первом случае образуются мелкие, а во втором крупные центры.

Приведем, наконец, результаты еще одного опыта, сделанного по совету Г. П. Кравца. Если при кратковременном освещении образуются более мелкие центры скрытого изображения, то они могут быть легче разрушены окислителем. Мы применили методику обработки слоя окислителями, описанную недавно Н. Перфиловым [7]. Высокочувствительный панхроматический фотографический слой экспонировался в одном случае

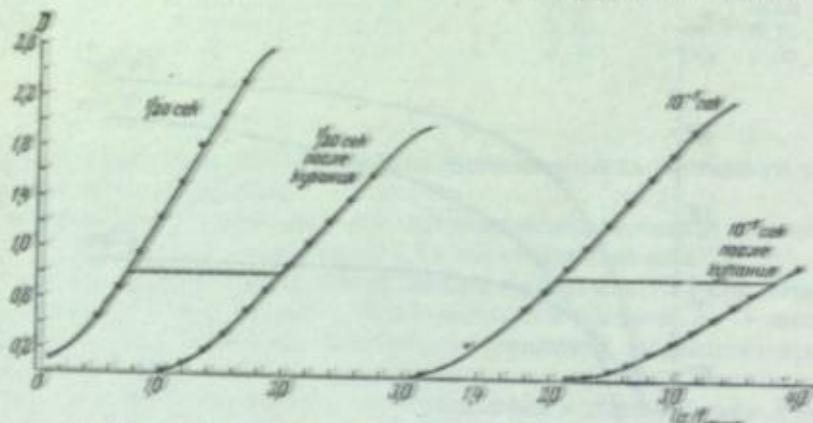


Рис. 4. Изменение кривых $D = f(\lg H)$ в результате окислительной обработки в хромовой кислоте

импульсной лампой за графитовым клином, а в другом случае в сенситометре ГОИ. После экспонирования слой купался в растворе хромовой кислоты (конц. $3 \cdot 10^{-2}$ г/см³) в течение 5 минут, промывался и затем проявлялся в проявителе Фабриуса при 20° в течение 6 минут. Из кривых рис. 4 видно, что купание в растворе хромовой кислоты сильнее ослабляет то скрытое изображение, которое образовано кратковременным и интенсивным освещением слоя ($\Delta \lg H = 1,75$), чем то, которое образовано более длительным и более слабым освещением ($\Delta \lg H = 1,2$).

Все описанное здесь результаты опыта хорошо объясняется при предположении образования при кратковременном и интенсивном освещении слоя большого числа мелких центров, а при длительном и слабом освещении — малого числа крупных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Мейклар. ДАН СССР, 24, 226, 1948.
2. W. E. Berg, A. Marriage, C. W. Stevens. Phot. Jour., 81, 413, 1946.
3. К. С. Вульфсон. Записки, № 11, 1946.
4. ФОСТ 2812—45.
5. П. В. Мейклар. ДАН СССР, 54, 205, 1948.
6. ФОСТ 2817—45.
7. Н. Перфилов. Журн. техн. физ., 16, в. 4, 1946.

Ж. Л. БРОУН

СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УСИЛЕНИЯ СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

ВВЕДЕНИЕ

Двойное экспонирование фотослоев было предметом неоднократного исследования.

Усиление скрытого фотографического изображения второй экспозицией с малой освещенностью наблюдал Мур [1]; Гайдрих [2] наблюдал тот же эффект, экспонируя фотослой вначале малыми освещенностями, а затем большими. Изучением этого явления занимались также Бертон и Берг [3] и Бертон [4, 5].

Мур [1] изучал процесс двойной экспозиции на негативных эмульсиях и добивался второй экспозицией повышения чувствительности, определяемой по порогу, в 2—4 раза. Исследования Мура показали, что, во-первых, усиление скрытого фотографического изображения не зависит от спектрального состава света, которым производится вторая экспозиция, и, во-вторых, усиление не имеет места, если экспозиция с малой освещенностью предшествует экспозиции с большой освещенностью.

Последнее утверждение полностью расходится с точкой зрения Гайдриха [2], который приходит к выводу, что порядок экспозиции — с большой и малой освещенностью — значения не имеет.

Первая экспозиция фотослоев, помимо образования скрытого изображения, состоящего из частиц, способных проявляться, образует также сублатентное изображение, центры которого в обычных условиях проявляться неспособны.

Бертон и Берг [3] применяли технику двойной экспозиции для изучения сублатентного изображения. Ими обнаружено, что вторая экспозиция с малой освещенностью может превращать частицы сублатентного изображения в центры проявления, оказывая в то же время очень слабое действие на остальные частицы нормального, скрытого фотографического изображения.

Поведению сублатентного изображения в интервале времени между первой и второй экспозицией посвящены работы Бертон [4, 5]. Он приходит к выводу, что плотность, образованная первой экспозицией и второй экспозицией, после которой тотчас же следует проявление, понижается с увеличением интервала времени между первой и второй экспозицией.

Усиление скрытого фотографического изображения второй экспозицией имеет большое практическое значение, например для съемки слабых спектральных линий, слабых звезд, съемки «лупой времени» и т. д.

Но вместе с тем это же явление представляет большой интерес и для теории фотографических процессов, так как позволяет глубже подойти к пониманию свойств скрытого изображения. В этом отношении могло бы оказаться весьма плодотворным спектральное исследование рассматриваемого явления. Однако в предыдущих работах для второй экспозиции применялся или белый свет, или широкие участки спектра, выделяемые фильтрами. Нам представлялось желательным несколько уточнить этого рода исследования путем выделения возможно узких спектральных интервалов, практически свободных от постороннего света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс усиления скрытого фотографического изображения второй экспозицией исследовался нами на установке, схема которой представлена на рис. 1.

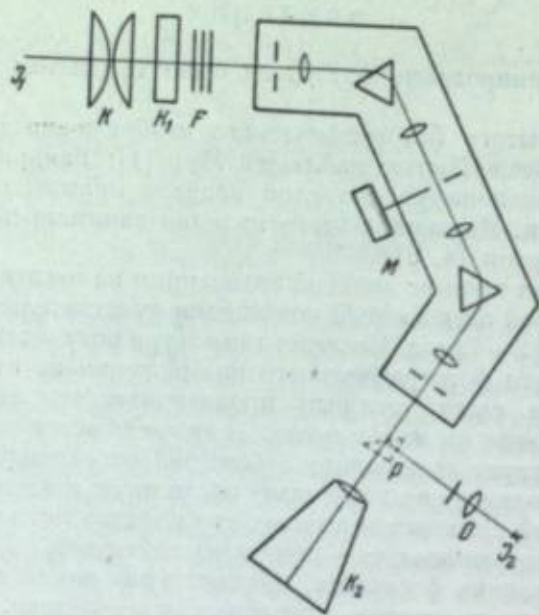


Рис. 1. Схема установки

Здесь J_1 — источник света, которым проводится вторая экспозиция монохроматическим светом. В качестве такого источника употреблялась газополная лампа прожекторного типа, питаемая аккумуляторной батареей. K — конденсор, K_1 — плоскопараллельная кювета, с дистиллированной водой, F — набор нейтральных фильтров, ослабляющих световой поток (в случае необходимости), M — двойной монохроматор, J_2 — источник света для первой экспозиции белым светом — газополная лампа автомобильного типа, питаемая также аккумуляторной батареей, O — объектив с затвором; P — призма полного внутреннего отражения, вводимая при первой экспозиции, K_2 — фотокамера.

Испытуемый слой закладывался в кассету и освещался от источника J_2 последовательными выдержками в 1, 2, 4, 8, 16 и 32 сек. для негативных слоев и в 16, 32, 64, 128, 256 сек. для позитивных слоев, для чего после каждой выдержки кассета перемещалась вертикально на определенное

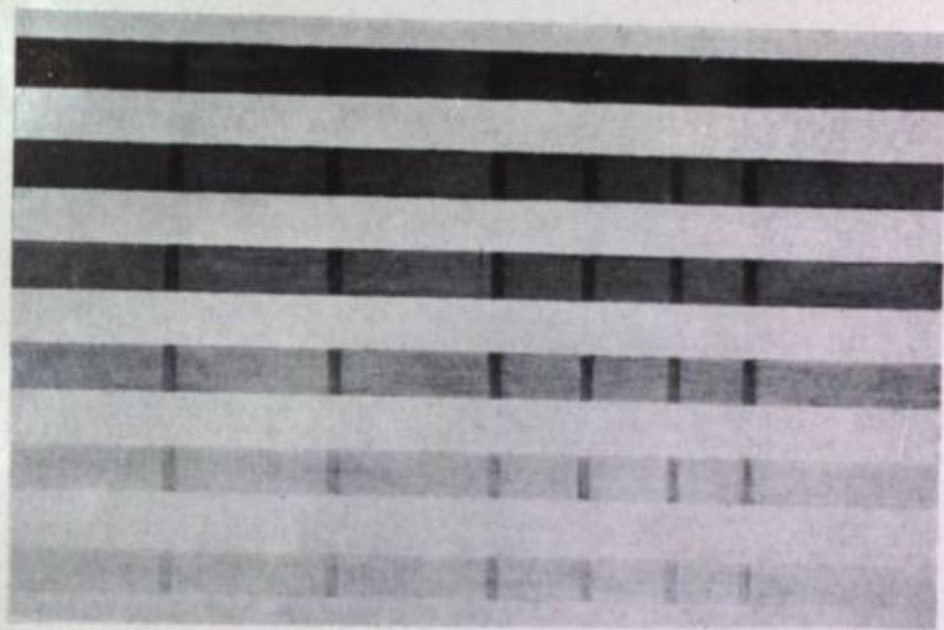


Рис. 2. Действие двойной экспозиции. Кинопленка Суперпан

расстояние. Затем призма P убиралась и фотокамера соединялась тубусом с монохроматором M (входная и выходная щели которого имели ширину порядка 0,02 мм), после чего производилась вторая экспозиция монохроматическим светом в интервале от 400 до 900 м μ (через каждые 50 м μ) для негативных фотослоев, а для позитивных фотослоев длинами волн: 400, 450, 500, 520, 540, 550, 560, 580, 600, 625 м μ . После каждой выдержки в один час для каждой длины волны кассета перемещалась горизонтально на определенное расстояние.

На рис. 2 представлен снимок, полученный описанной методикой. На этом снимке горизонтальные полосы представляют оптические плотности почернения, а вертикальные полосы получаются в результате второй экспозиции монохроматическим светом. В месте пересечения этих двух полосок видна плотность, получающаяся в результате действия обеих экспозиций. В промежутках между горизонтальными полосками можно видеть, дает ли вторая экспозиция заметную плотность.

Так как для практических целей желательно, чтобы вторая экспозиция, усиливающая действие первой экспозиции (которая в этом случае является рабочей), сама по себе не давала заметной оптической плотности почернения, то особое внимание было обращено на то, чтобы эти условия сохранялись в наших опытах. Многочисленными экспериментами было установлено, что этого можно достичь только в том случае, если вторая экспозиция производится в течение продолжительного времени при очень малой монохроматической фотоактивной освещенности, соответствующей порогу чувствительности испытуемых материалов. Поэтому при второй экспозиции в коротковолновой части приходилось резко снижать световой поток, включением нейтральных фильтров F . При этом для всех длин волн сохранялась постоянная выдержка — один час.

Усиливающее действие второй экспозиции определялось путем измерения прироста оптической плотности почернения, вызванной первой экспозицией.

Обозначим через D_1 оптическую плотность почернения, вызванную первой экспозицией; через D_2 — оптическую плотность почернения, вызванную второй экспозицией на незасвеченных участках (хотя в этой работе мы старались избежать таковой, но она могла образоваться, если интенсивность второй экспозиции немного превосходила порог чувствительности); через $D_{1,2}$ — оптическую плотность почернения, вызванную последовательным действием обеих экспозиций (на пересечении горизонтальной и вертикальной полосок, см. рис. 2).

Тогда при усилении скрытого фотографического изображения второй экспозицией $D_{1,2} > (D_1 + D_2)$ и прирост плотностей $\Delta D = D_{1,2} - (D_1 + D_2)$ характеризует усиление. Если же усиления нет, то $D_{1,2} = D_1 + D_2$.

Оптическая плотность почернения измерялась на фотоэлектрическом микрофотометре с объективным отсчетом. Микрофотометр градуировался по сенситограммам, изготовленным на тех же материалах, на которых производились основные опыты. Эти стандарты были тщательно измерены на денситометре Мартенса.

Вначале было установлено прямыми опытами, что усиление скрытого фотографического изображения описанной методикой возможно только в тех случаях, когда при первой экспозиции применяется большая освещенность, а при второй — малая. Этот факт можно рассматривать как доказательство того, что при выбранной нами для второй экспозиции освещенности последняя сама по себе не вызывает образования ни латентного, ни сублатентного изображения. Наши опыты, следовательно, не

подтверждают опытов Гайдриха [2], в основе которых лежит, вероятно, другое явление, отличное от рассматриваемого нами.

Этой методикой был испытан ряд пленок и пластинок, характеристики которых даны в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика испытанных пленок и пластинок

Сорт	Общая чувствительность, определенная по черноте	Положение максимумов спектральной светочувствительности (м μ)
Супер XX	2000	450; 600
Супер X	1500	445; 605
Суперпан	1100	460; 600
Диапозитивные пластинки	2	430

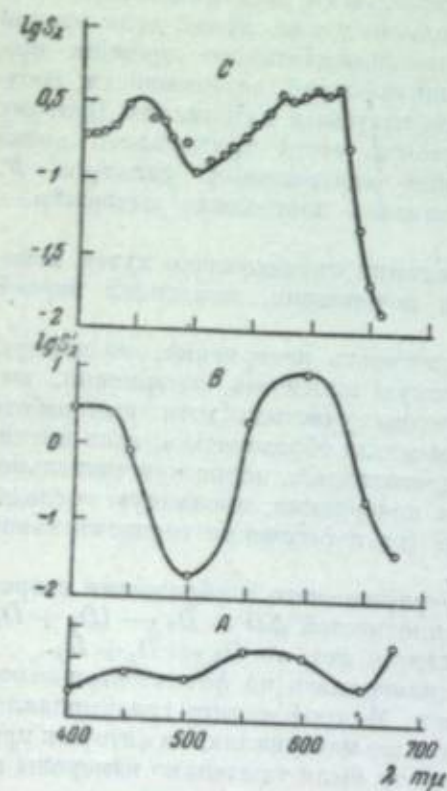


Рис. 3. Спектральная светочувствительность и распределение эффекта усиления (нилопленка Супер XX).

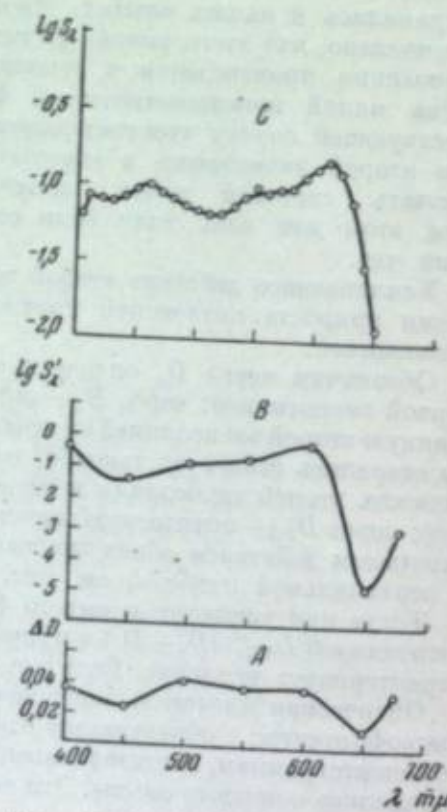


Рис. 4. Спектральная светочувствительность и распределение эффекта усиления (нилопленка Супер X).

Результаты этих испытаний представлены на рис. 3, 4, 5. Кривые А представляют собой зависимости прироста плотности от длины волны при условии, что вторая экспозиция для всех длин волны

производилась при очень слабой монохроматической фотоактивной освещенности, соответствующей порогу светочувствительности испытуемых материалов.

Кривые В являются теми же зависимостями, но полученными путем пересчета, в основу которого положен принцип определения спектральной светочувствительности, а именно: на оси ординат отложены величины

$$S_{\lambda}^1 = \frac{1}{H_{\lambda}},$$

где H_{λ} — приведенная вторая экспозиция, т. е. такая экспозиция, при которой для всех длин волны получается один и тот же прирост плотности, например наибольшая из всех полученных на опыте плотностей усиления. При расчете этой приведенной плотности усиления предполагалось, что для последней имеет место та же зависимость от логарифма экспозиции, что и в обычных условиях. Величину S_{λ}^1 по аналогии с S_{λ} можно назвать спектральной чувствительностью эффекта усиления или спектральным коэффициентом усиления.

На кривых С приведено спектральное распределение светочувствительности испытуемых материалов. Из сопоставления рассматриваемых кривых видно следующее:

1. Спектральное распределение эффекта усиления обнаруживает максимумы как в оригинальном, так и в приведенном виде.

2. Для сенсibilизированных материалов эти максимумы совпадают в пределах ошибок измерений с максимумами спектральной светочувствительности.

3. Для несенсibilизированных материалов (диапозитивные пластинки) поперечному наблюдается совпадение коротковолнового максимума усиления с максимумом спектральной светочувствительности, но, кроме того, наблюдаются еще два максимума (530 и 585 м μ), которые можно приписать сенсibilизации фотослоя первой экспозицией, в результате появления центров, аналогичных тем, которые наблюдал Е. А. Кириллов с сотрудниками [6] для фотохимически окрашенных AgCl и AgBr (525 и 585 м μ). Повидимому, эти центры, поглощая энергию в той области спектра, которая не поглощается чистым бромистым серебром, играют роль сенсibilизаторов.

Приведенное сопоставление рассматриваемых кривых позволяет думать, что механизм усиления скрытого фотографического изображения действием света связан в основном с первичным фотографическим процессом и, как это было высказано автором в предыдущих работах [7], сводится к достройке сублатентных центров за счет электронов, освобождаемых в результате первичного фотографического процесса. Нарастание центров в общих чертах происходит по двухступенчатой электронной схеме.

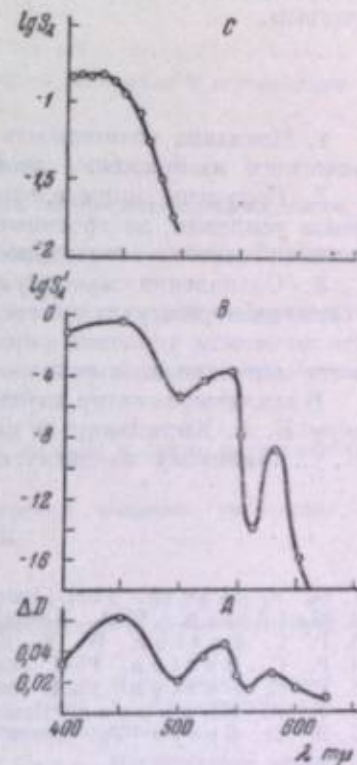


Рис. 5. Спектральная светочувствительность и распределение эффекта усиления (диапозитивные пластинки)

Если наши предположения о появлении максимумов в длинноволновой части (для случая несенсибилизированных материалов) правильны, то, очевидно, здесь имеет место фотографический эффект Беккереля для скрытого фотографического изображения. В этом случае находят объяснение опыты Гайдриха [2], которые можно себе представить таким образом, что в результате первой экспозиции светом малой фотоактивной освещенности, несколько превышающей порог чувствительности, происходит некоторое расширение спектральной области светочувствительности и соответствующее увеличение общей чувствительности. Поэтому вторая экспозиция дает после проявления большую оптическую плотность почернения в тех местах, где испытуемый материал стал более чувствительным.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность исследования усиления скрытого фотографического изображения двойной экспозицией спектральным методом.
 2. Получены кривые, выражающие спектральное распределение эффекта усиления, построенные аналогично кривым спектрального распределения светочувствительности.
 3. Совпадение максимумов спектрального распределения эффекта усиления и спектральной светочувствительности приводит к заключению, что механизм усиления скрытого фотографического изображения действием света связан в основном с первичным фотографическим процессом.
- В заключение автор выражает свою неизменную благодарность профессору Е. А. Кириллову за ценные советы и указания и профессору К. С. Ляликову за дискуссию и критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Moore, Phot. Journ., 81, 27, 1944.
2. Heidrich, Phot. Korresp., 74, 167, 1938.
3. P. C. Barlow, W. F. Berg, Phot. Journ., 86, В. 2, 1948.
4. P. C. Barlow, Phot. Journ., 86, В. 62, 1948.
5. P. C. Barlow, Phot. Journ., 88, В. 13, 1948.
6. Е. А. Кириллов, Изв. АН СССР, сер. физ., XII, 5, 523, 1948.
7. Ж. Л. Броун, Тр. Одесск. гос. ун-та, 13 (60), 76, 1952.

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции	3
К. В. Чибисов. Современные фотографические материалы и перспективы их дальнейшего совершенствования	5

Часть первая

Структурные свойства галюдосеребряных светочувствительных слоев

Ю. Н. Гороховский. Классификация структурных свойств фотографических слоев	23
К. С. Ляликов. Исследование физического созревания фотографических эмульсий	31
П. Ф. Игатов. Влияние аммиака и бромистого калия на дисперсность бромистого серебра в фотографических эмульсиях	39
П. В. Мейкляр, И. Р. Протас, П. Х. Прусс и Ю. А. Кракау. Влияние условий синтеза эмульсий на толщину и форму эмульсионных кристаллов	60
К. С. Ляликов. К вопросу о методе измерения толщины эмульсионных зерен	71
П. В. Мейкляр. Ответ К. С. Ляликову	73
И. Р. Протас, В. В. Воробьева, Ю. А. Кракау и П. Х. Прусс. Связь между разрешающей способностью и микроструктурой фотографических эмульсий	74
Ю. Н. Гороховский и Т. М. Левенберг. Исследование зернистой структуры проявленных фотографических слоев. I. Фотографический проекционный метод измерения макрозернистости почернений	86
Ю. Н. Гороховский и Т. М. Левенберг. Исследование зернистой структуры проявленных фотографических слоев. II. Зернистость позитивных фотографических изображений	98
Г. С. Баранов. Эффект светорассеяния в эмульсионном слое и его влияние на величину почернения	106
И. И. Брейдо. Микросенситометрическое исследование фотографических материалов	118
Л. П. Мороз. Разрешающая сила совокупности фотографического слоя и аберрационного объектива	135

Часть вторая

Природа светочувствительности и механизм образования скрытого фотографического изображения

П. В. Мейкляр. Анализ современных представлений об образовании скрытого фотографического изображения	149
К. В. Чибисов. О природе фотографической чувствительности	159

К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова. Природа центров светочувствительности и участие желатин в их образовании . . .	167
Е. А. Кириллов. Абсорбция света центрами окраски в галогидном серебре	183
Б. У. Барщевский. Внутренний фотоэффект и поглощение света в галогидных солях серебра	191
С. И. Голуб. Люминесценция галогидных солей серебра	205
И. И. Брейдо. Оптические свойства фотографических слоев и природа спектрального распределения их собственной светочувствительности . . .	213
П. В. Мейклар. Образование скрытого фотографического изображения при различных условиях освещения	228
Ж. Л. Броун. Спектральное распределение усиления скрытого фотографического изображения действием света	235

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР

Редактор издательства А. В. Панкратов
Технический редактор Н. А. Невраева
Корректоры Е. А. Есильева и Т. С. Петрикова
Обложка художника Э. А. Гутнова

РИСО АН СССР № 4532. Т-07275. Издат. № 3040.
Тип. заказ № 1126. Подп. и печ. 11/X 1951 г.
Формат бум. 70×108¹/₁₆. Печ. л. 20,89 + 6 вкл.
Бум. л. 7,62. Уч.-изд. л. 18,5. Тираж 3000.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10.

Цена 15 руб.