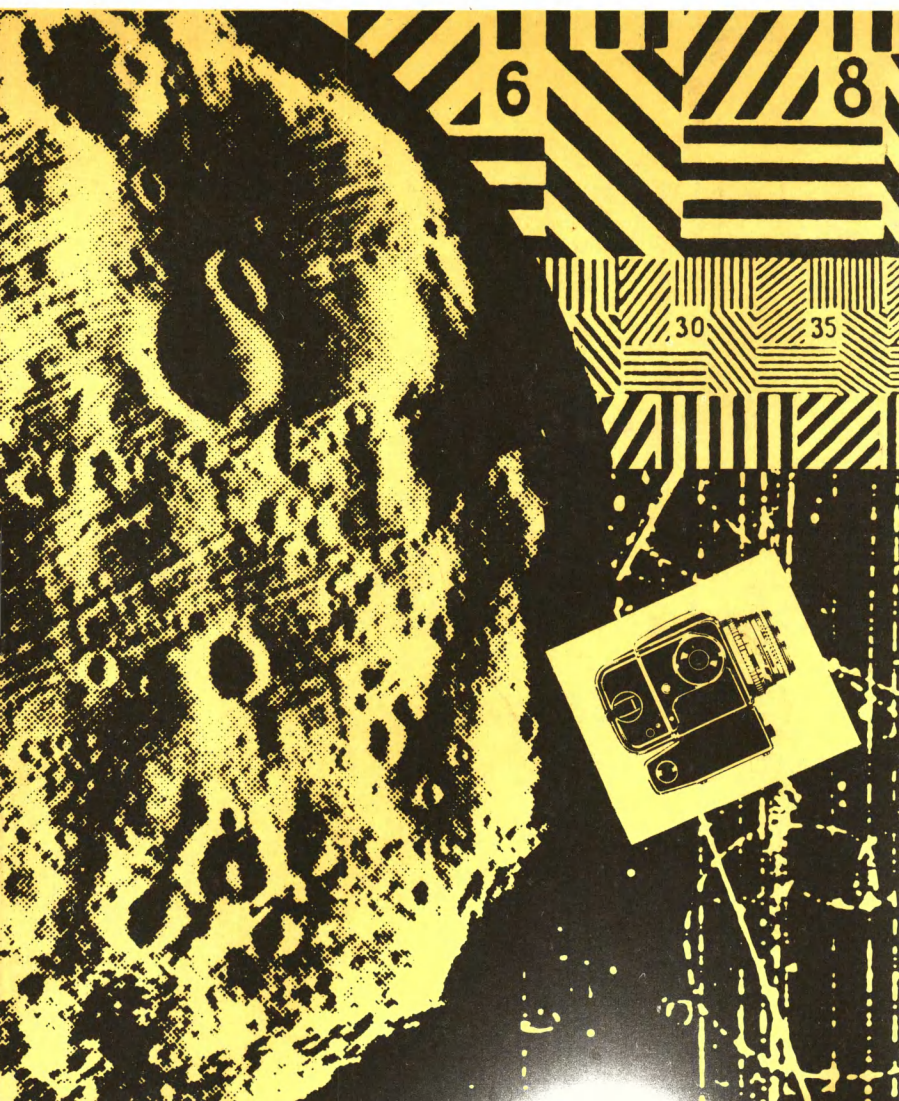


« Наука и технический прогресс »

К. В. Чибисов В. И. Шеберстов
А. А. Слущкин

Фотография в прошлом, настоящем и будущем





*Scan- nau;
Processing, OCR- waleriy*



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Серия «Наука и технический прогресс»

Основана в 1972 г.

К. В. Чибисов
В. И. Шеберстов
А. А. Слуцкий

Фотография в прошлом, настоящем и будущем

Ответственный редактор
доктор технических наук, профессор
Ю. А. БРЕСЛАВ



Москва «Наука»
1988

ББК 37.94
Ч 58
УДК 77«311/313»

Автор предисловия
доктор технических наук, профессор
Ю. А. БРЕСЛАВ

Рецензент
член-корреспондент АН СССР
М. В. АЛФИМОВ

Чиби́сов К. В. и др.

Ч 58 Фотография в прошлом, настоящем и будущем/
К. В. Чиби́сов, В. И. Шеберстов, А. А. Слупкин;
Отв. ред. и авт. предисл. Ю. А. Бреслав.— М.: Нау-
ка, 1988.— 175 с.: ил. (Серия «Наука и технический
прогресс»).

ISBN 5-02-001414-1

Книга посвящена развитию фотографии начиная с фото-
графических процессов первой половины XIX в. и кончая
современными способами фотографии с их богатыми воз-
можностями, позволяющими регистрировать быстротека-
ющие процессы, различные виды электромагнитного излу-
чения, точно воспроизводить цветные объекты и т. п. В по-
пулярной форме описаны этапы получения фотографиче-
ского изображения в классическом фотопроцессе и на мате-
риалах, не содержащих галогенидов серебра, с применением
так называемой бессеребряной фотографии. Показаны пер-
спективы развития фотографии.

Для широкого круга читателей.

Ч $\frac{2803080000-030}{054(02)-88}$ 80—86 НП

ББК 37.94

ISBN 5-02-001414-1

© Издательство «Наука», 1988

От редактора

1 марта 1987 г. исполнилось 90 лет со дня рождения одного из основоположников советской фотографической науки Константина Владимировича Чибисова, члена-корреспондента АН СССР, председателя Научного совета АН СССР по проблеме «Фотографические процессы регистрации информации», главного редактора «Журнала научной и прикладной фотографии и кинематографии».

Свыше 60 лет научная деятельность К. В. Чибисова была посвящена физико-химическим проблемам фотографии, ее результатом явился выдающийся вклад ученого в разработку теории фотографического процесса. Исследования К. В. Чибисова, охватывающие практически все этапы этого процесса: синтез эмульсий, фотолит, проявление, привели к важнейшему выводу об их химическом единстве.

Во многом благодаря теоретическим и экспериментальным исследованиям К. В. Чибисова фотография сегодня является крупным научно-техническим направлением, которое охватывает изучение фотографических и фотохимических процессов в светочувствительных средах, процессов синтеза и обработки светочувствительных материалов и их информационных свойств. Развитие фотографии обеспечивает прогресс многих важнейших областей науки и техники, в том числе аэрокосмических исследований, микроэлектроники, рентгенографии, оптической обработки информации и др.

Многочисленные труды К. В. Чибисова (свыше 300 публикаций) обобщены в его монографиях: «Теория фотографических процессов» (1935), «Химия фотографических эмульсий» (1975), «Природа фотографической чувствительности» (1980), «Общая фотография» (1984). В издательстве «Наука» готовится к печати монография К. В. Чибисова «Фотографическое проявление».

Настоящая, научно-популярная, книга «Фотография в прошлом, настоящем и будущем» написана К. В. Чибисовым в соавторстве с профессором В. И. Шеберстовым

и кандидатом технических наук А. А. Слупкиным и рассчитана на широкий круг читателей. В ней рассмотрены все важнейшие этапы развития фотографии, перспективы на ближайшее будущее. Простота изложения удачно сочетается с достаточно высоким научным уровнем популярного освещения таких сложных вопросов, как механизм образования скрытого изображения, химические процессы проявления и др. Все это позволило сделать книгу полезной, интересной и доступной самому широкому кругу читателей.

На мой взгляд, эта книга, написанная по инициативе и при непосредственном участии К. В. Чибисова,— яркое свидетельство его нестареющей любви к науке и стремления делиться своими знаниями.

Ю. А. Бреслав

От авторов

Стремление к отображению окружающего мира всегда было свойственно человеку. С развитием общества изобразительные средства непрерывно совершенствовались. Одним из основных способов отображения в течение последних 150 лет является фотография. К настоящему времени в мире получены многие миллиарды фотографических снимков, о фотографии написаны сотни книг, но интерес к этому процессу не ослабевает ни у профессионалов, ни у многомиллионной армии фотографов-любителей.

Термин «фотография» в переводе на русский язык означает «светопись», а в современном, более широком, понимании этого слова — «регистрация оптического изображения». Когда мы говорим «фотографический процесс», то имеем в виду превращение оптического изображения, проецируемого на светочувствительный слой, в стойкое фотографическое изображение при помощи химической (химико-фотографической) обработки этого слоя.

Далеко не всякий способ регистрации изображения на светочувствительном материале может быть назван фотографическим. Существуют, кроме того, копировальные способы, позволяющие, как и фотографические, получать изображение на светочувствительном материале. Мы будем рассматривать главным образом фотографические процессы.

Книга, предлагаемая вниманию читателей, — научно-популярная, и это должно определять как ее содержание, так и уровень изложения. Если ограничиться рассмотрением основ фотографического процесса, не останавливаясь, хотя бы кратко, на физико-химических принципах фотографии, станет невозможным понять сущность способов регистрации изображения. Кроме того, очень трудно будет оценить прогресс в области технических возможностей фотографии. С другой стороны, мы хотели, чтобы по своему уровню изложения книга была бы понятна широкому кругу читателей, многие из которых не имеют специальной подготовки.

При написании книги перед нами стояла задача прежде всего дать характеристику основных этапов и выявить тенденции развития фотографии. Мы также попытались прогнозировать развитие фотографии, в том числе ее отдельных процессов, на ближайшие 10—15 лет.

Книга состоит из Введения, семи разделов и Приложения, в котором приводятся основные характеристики наиболее широко применяемых фото- и киноматериалов.

Очевидно, что почти за полуторавековое существование фотографии процесс получения изображения неоднократно видоизменялся и одновременно модифицировалась терминология. В названиях первых процессов регистрации оптического изображения слова «фотография», «фотографический» не упоминались. Эти термины появились много позднее, когда для регистрации изображения стали применять светочувствительные материалы, содержащие галогениды серебра. Название этих материалов также неоднократно менялось: галоидосеребряные, галогенидосеребряные, галогенсеребряные. В настоящее время наиболее употребительным является термин «галогенсеребряный» (по аналогии с «бромсеребряный», «хлорсеребряный»), допускается и употребление термина «галогенидосеребряный». При написании раздела 1, содержащего очерк истории развития фотографии, мы сохранили терминологию описываемого периода.

Мы надеемся, что книга будет представлять интерес как для начинающих фотолюбителей, так и для лиц, давно занимающихся или интересующихся фотографией. Начинающим она поможет понять основы фотографических процессов, любителям «со стажем», вероятно, более интересным покажется материал по истории развития фотографии, а также разделы, посвященные относительно новым фотографическим процессам.

Будем благодарны за отклики и замечания по содержанию книги.

Введение

Современная фотография находит самое широкое применение как средство регистрации оптической (воспринимаемой зрительно) информации и как метод научного исследования.

Фотографические процессы используют в качестве одного из основных технических средств «отображения» информации в художественной, любительской и бытовой фотографии, а также в кинематографии.

Не меньшее, если не большее значение имеет фотография для различных отраслей науки и техники, например в ядерной физике. Как известно, само открытие радиоактивности было сделано с помощью фотографической пластинки. Фотография — незаменимый метод исследования в астрономии, недаром установление многих важных количественных закономерностей в фотографии связано с именами астрономов К. Шварцшильда (Германия), Дж. Гершеля (Англия) и др. Высокоскоростная фотография широко применяется при изучении быстропротекающих процессов: баллистических, пиротехнических; известны способы применения фотографии и для регистрации медленно протекающих процессов, например роста растений.

Фотографию используют при записи колебательных движений в механике, акустике, электротехнике. Весьма широко применяется фотография в металлографических исследованиях. Химики, минералоги, кристаллографы часто прибегают к помощи фотографии, например к рентгеноструктурному анализу, в основе которого лежат фотографические процессы. Без рентгеноскопии невозможно представить себе современную медицину. Фотография широко используется в криминалистике, находит применение также в исторических, палеонтологических, археологических, социально-экономических, искусствоведческих исследованиях.

Большой вклад вносит фотография в развитие ряда отраслей, связанных главным образом с технической об-

работкой информации. К таким отраслям относятся прежде всего полиграфия, картография, репрография и особенно важное направление репрографии — микрофильмирование (микрография).

Перечисление областей применения фотографии можно было бы продолжить, но нам кажется, что в этом нет необходимости, так как вряд ли у кого-нибудь из читателей возникнет сомнение в той важной роли, которую сегодня играет фотография в нашей жизни. Отметим только одну характерную деталь. Фотографический процесс достиг современного уровня развития благодаря непрерывному и многолетнему совершенствованию фотоматериалов, способов их обработки, фотографической аппаратуры. Другими словами, современная фотография — продукт прогресса научных и технических знаний. В то же время, как отмечалось выше, фотография сама служит развитию науки и техники, являясь эффективным средством научных исследований и технических работ.

Фотографический процесс состоит из двух главных стадий:

- образование скрытого изображения под действием энергии излучения, отраженного от объекта в процессе экспонирования;

- визуализация скрытого изображения проявлением, после которого видимое изображение может быть подвергнуто дополнительной обработке для повышения стойкости к внешним воздействиям.

В арсенале современной фотографии имеется множество способов регистрации изображения с применением фотографических процессов. Они отличаются друг от друга как технологическими операциями, главным образом способами визуализации и последующей обработки видимого изображения, так и составом (строением) применяемых при этом фотоматериалов. Кроме того, фотографические процессы различаются механизмом получения изображения, как скрытого, так и видимого. Другими словами, эти различия могут носить не только технический, но и принципиальный характер.

Классификация фотографических процессов, получивших в настоящее время широкое практическое применение или перспективных в этом отношении, дана в табл. 1.

Таким образом, фотография на современном этапе развития представляет собой комплекс технических средств и

Т а б л и ц а 1. Классификация фотографических процессов

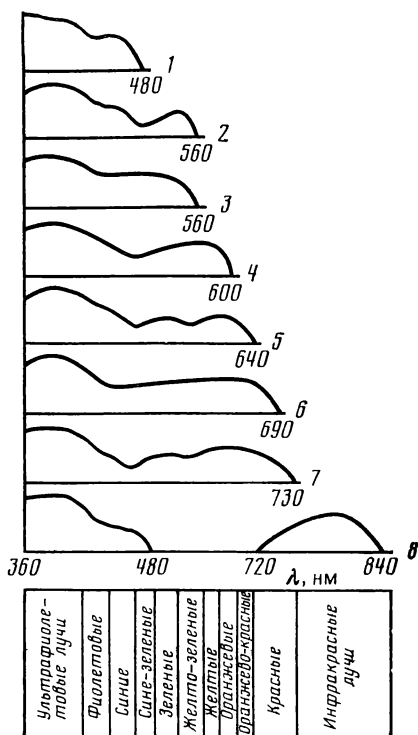
Процесс	Фотографический материал (светочувствительный слой)	Механизм образования скрытого изображения	Обработка	Процесс визуализации скрытого изображения	Конечное изображение
Классический фотографический	Галогенсеребряный эмульсионный слой	Фотолитическое восстановление серебра из галогенида	Химическая жидкостная	Каталитическое восстановление серебра на центрах скрытого изображения	Негативное, светопоглощающее
Фотографический с термопроявлением	Галогенсеребряный эмульсионный слой, содержащий проявляющее вещество и стабилизатор	То же	Химическая при нагревании	То же	То же
Фотографический с физическим проявлением	Галогенсеребряный эмульсионный слой, с низкой концентрацией серебра	»	Химическая жидкостная	Осаждение серебра или неблагородного металла из раствора на центрах скрытого изображения	»
Фотографический диффузионный	Фотокомплект, содержащий негативный материал со слоем галогенсеребряной эмульсии и позитивный материал с катализатором осаждения серебра	»	Химическая жидкостная или полужидкостная	Диффузионный пенинос восстановления серебра или красителя	Негативное или позитивное, светопоглощающее

Т а б л и ц а 1 (окончание)

Процесс	Фотографический материал (светочувствительный слой)	Механизм образования скрытого изображения	Обработка	Процесс визуализации скрытого изображения	Конечное изображение
Электрофотографический	Прозрачный слой органического фотопроводника	Избирательное разряжение фотопроводящего слоя	Жидкостная	Электростатическое осаждение частиц проявителя	То же
Фототермопластический	Прозрачный фотопроводящий термочувствительный слой	То же	Термическая	Образование микро-рельефа под действием электростатических сил	Негативное или позитивное, светорассеивающее
Миграционный	Непрозрачный слой из фотопроводящих частиц, диспергированных в термопластичном полимере	Избирательное заряжение миграционных частиц	Жидкостная, полужидкостная, термическая	Миграция заряженных частиц	Негативное или позитивное, светопоглощающее

Рис. 1. Спектральная чувствительность фотоматериалов

- 1 — несенсибилизированные фотоматериалы;
- 2 — ортохроматические;
- 3 — изоортохроматические;
- 4 — изохроматические;
- 5 — панхроматические;
- 6 — изопанхроматические;
- 7 — панинфрахроматические;
- 8 — инфрахроматические



технологических приемов, многие из которых обладают специфическими особенностями, позволяющими эффективно использовать их как в художественно-бытовой сфере, так и в научно-технической деятельности. Очевидно, что для решения столь разнородных задач фотография должна использовать достаточно разнообразные технические средства.

В первую очередь это разнообразие должно относиться к свойствам фотографических материалов, имеющих различное назначение. Более подробно на свойствах фотографических материалов мы остановимся в дальнейшем. Характеристики этих материалов даны в Приложении.

Фотографические материалы можно классифицировать по нескольким признакам:

— по конечному изображению: черно-белые и цветные;

— по назначению: фотографические и кинематографические, первые, в свою очередь, могут быть общего и специального назначения;

Таблица 2. Характеристики галогенсеребряных материалов различного назначения

Галогенсеребряные материалы	Характеристики материала	
	светочувствительность S , ед. ГОСТ	разрешающая способность R , мм ⁻¹
Высшей чувствительности	1000—4000	40—60
Высокочувствительные	410—1000	60—90
Среднечувствительные	100—400	100—160
Малочувствительные	10—100	200—400
Специального назначения, в том числе для		
микрофильмирования	0,1—10	300—900
голографии	0,01—0,2	1000—5000

— по спектральной чувствительности: ортохроматические, изоортохроматические, изохроматические, панхроматические, изопанхроматические и т. д. (рис. 1);

— по интегральной чувствительности: высокочувствительные, среднечувствительные, малочувствительные (табл. 2).

При этом один и тот же материал часто может быть использован по нескольким назначениям. Например, малочувствительный материал, который при экспонировании от обычных источников света пригоден только для копирования, в сочетании с лазерными источниками света может быть использован и для фотографирования.

Несмотря на существенные различия между отдельными фотографическими процессами все они могут быть разделены на две большие группы.

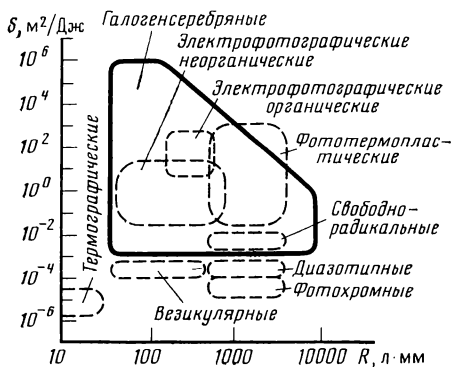


Рис. 2. Зоны светочувствительности (S) и разрешающей способности (R) галогенсеребряных и несеребряных светочувствительных материалов

1. Процессы на галогенсеребряных материалах.

2. Процессы на фотопроводящих материалах.

Последние часто объединяют общим названием «электрофотографические процессы». Фотография на галогенсеребряных материалах рассмотрена в разделах 2—5, электрофотографические процессы — в разделе 6.

Область применения того или иного фотографического материала определяется его характеристиками, среди которых наибольшее значение имеют светочувствительность и разрешающая способность. Можно без преувеличения сказать, что для определения уровня развития данного фотографического процесса (материала) достаточно сопоставить достигнутые значения светочувствительности и разрешающей способности с теоретически достижимым уровнем этих характеристик. Достигнутые пределы чувствительности и разрешающей способности для различных светочувствительных материалов приведены на рис. 2.

1. Краткий очерк истории изобретения и развития фотографии

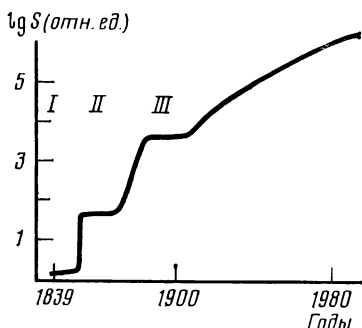
Датой «рождения» фотографии принято считать 7 января 1839 г., когда известный французский физик Доминик Франсуа Араго доложил на заседании Парижской академии наук общие принципы дагерротипии — фотографического процесса, изобретенного Луи Жак Манде Дагерром в 1835 г. Д. Араго не только ознакомил членов Академии с первым фотографическим процессом, но и дал физическое объяснение принципа образования скрытого изображения. В августе 1839 г. было опубликовано техническое описание дагерротипии, и с этого времени фотографический процесс стал достоянием человечества.

Начиная с 1835 г. фотографические процессы развивались сразу в двух направлениях: 1) получение серебряного изображения, главным образом на галогенсеребряных материалах, и 2) получение изображения на светочувствительных материалах, не содержащих серебра. В свою очередь процесс на галогенсеребряных материалах также развивался по нескольким направлениям параллельно.

Во-первых, развитию фотографии способствовали достижения двух наук — физики и химии. Достижения физики позволяли совершенствовать съемочное и другое фотографическое оборудование от камеры-обскуры до современной фотокиноаппаратуры. Успехи химии обусловили постепенный переход от серебряных пластинок, используемых Л. Дагерром, к современным фотоматериалам с широким диапазоном свойств.

Во-вторых, уже на ранних стадиях развития фотографии одновременно с совершенствованием классического фотографического процесса разрабатывались его технические модификации. Так, например, в течение одного 1839 г. опубликовано описание технического принципа дагерротипии, изобретена калотипия и разработаны основы технологии микрофильмирования, в 1900 г. впервые выпущены сухие ортохроматические бромжелатиновые фотопластинки, а также разработан цветной интерференционный процесс на альбуминно-желатиновых эмульсиях и т. п.

Рис. 3. Светочувствительность фотографических материалов на различных этапах развития фотографии



Классическая фотография прошла три основных этапа развития (табл. 3), каждый из которых существенно отличался от предыдущего и позволял сделать некоторый качественный скачок в расширении технических возможностей фотографии.

Первый этап (1839—1860 гг.) — разработка и совершенствование дагерротипного процесса.

Второй этап (1851—1882 гг.) — применение мокрого коллодионного процесса.

Третий этап (начало 1880-х годов — настоящее время) — применение сухих желатиновых слоев на основе галогенидов серебра.

При переходе от дагерротипии к мокрому коллодионному процессу светочувствительность увеличилась приблизительно в 100 раз, чувствительность сухих галогенсеребряных материалов в 10 000 раз выше, чем у альбуминных бумаг, применяемых при мокром коллодионном процессе (рис. 3). Светочувствительность современных фотографических процессов приблизительно в 1 млн. раз превышает светочувствительность дагерротипии. Итак, рассмотрим основные периоды развития классического фотографического процесса.

Дагерротипия

Как упоминалось выше, официальное признание дагерротипии получила в 1839 г., однако работа над созданием этого процесса началась более чем на 10 лет раньше. Автором дагерротипии признан француз Луи Жак Манде Дагерр, который, бесспорно, является основным разработчиком процесса. Вместе с тем едва ли справедливо умолчать о вкладе в его разработку Нисефора Ньепса.

Таблица 3. Основные этапы развития фотографических процессов

Год	Процессы на галогенсеребряных фотоматериалах		Процессы на несеребряных фотоматериалах
	классический фотопроцесс	технические модификации классического фотопроцесса	
	Первый этап		
1824			Гелиография (Н. Ньепс, Франция)
1835	Дагерротипия (Л. Дагерр, Франция)		
1839	Калотипия (Ф. Талбот, Англия)	Разработка технологии микрофильмирования (Дж. Данцер, Англия)	Цианотипия (Д. Гершель, Англия)
1842			
1847	Стекланные фотоластинки для калотипии (Н. де Сен Виктор, Франция) Первая фотокамера с использованием мехов для наводки на резкость (С. Л. Левицкий, Россия)		
	Второй этап		
1851	Мокрый коллоидный процесс (Ф. Скотт-Арчер, Англия)		Массовое применение микрофильмирования (Р. Дагрон, Франция)
1870			
1871	Получение галогенсеребряной эмульсии (Р. Медокс, Англия)		
1873	Открытие спектральной сенсibilизации (Х. Фогель, Германия)		

Таблица 3 (продолжение)

Год	Процессы на галогенсеребряных фотоматериалах		Процессы на несеребряных фотоматериалах
	классический фотопроект	технические модификации классического фотопроекта	
1877	Исследование природы скрытого изображения и механизма проявления (В. В. Лерманов, Россия) Изобретение фотокамеры с роликовой касетой для съемки на бромсеребряные коллоидные пластинки (В. Малаховский, Россия)		
1879	Изобретение стереоскопической фотокамеры (Д. П. Езучевский, Россия) Применение электрической дуги для экспонирования (С. С. Левицкий, Россия) Сухие бромжелатиновые фотопластинки		
1882	Первая гибкая пленка-подложка для фотоматериала (И. В. Болдырев, Россия) Изобретение «ментального» затвора фотоаппарата (С. А. Юровский, Россия)	Третий этап	
1885	Изобретение малогабаритного оборудования для съемки и обработки фотоматериала в полевых условиях (И. И. Филипенко, Россия)		
1889			Изобретение камеры для фотографирования цветного изображения через три светофильтра (Н. И. Козловский, Россия)

Таблица 3 (продолжение)

Год	Процессы на галогенсеребряных фотоматериалах		Процессы на несеребряных фотоматериалах
	классический фотопроект	технические модификации классического фотопроект	
1891		Получение «прямого» цветного изображения на галогенсеребряном слое (Г. Липман, США)	
1900	Ортохроматические бромжелатиновые фотопластинки	Интерференционный цветной процесс на альбуминно-желатиновых эмульсиях (Г. Липман; бр. Люмьер, Франция)	
1907		Процесс первичного цветного проявления (Б. Гомолка, Германия)	
		Автохромные фотопластинки с мо- зачным растром (бр. Люмьер)	
1912		Цветные фотобумаги «Утоколор»	
1923		Процесс вторичного цветного проявления (Р. Фишер, Германия)	Диазотипия (диазотипия)
1925		Патент на микрофильмирующую камеру динамической съемки (Дж. Мак-Картни, США)	
1928		Линзо-растровый метод аддитивной фотографии «Годаколор»	
1929		Цветной фотокомплект типа «Трипак»	

Таблица 3 (продолжение)

Год	Процессы на галогенсеребряных фотоматериалах		Процессы на несеребряных фотоматериалах
	классический фотопроект	технические модификации классического фотопроект	
1930	Панхроматические бромжелатиновые фотоматериалы	Первые коммерческие системы для экспозиции микрофильмов	Патент на способ «ксерография» (Ч. Карлсон, США)
1935		Многослойные цветные материалы «Кодахром» и «Агфаколор»	
1937			
1939		Разработка технологии и аппаратуры для получения микрофильмов (И. Гебель, Австрия)	
		Разработка двухступенчатого диффузионного процесса (А. Ротт, Бельгия)	
1940	—	Новый вид микроформы — апертурная карта (Д. Ланген, Франция)	Промышленное применение ксерографии
1947		Одноступенчатый негативный диффузионный процесс (А. Лэнд, Англия)	
1949		Аппаратура для съемки и диффузионной обработки	
1950		Информационные системы на микроформах	

Таблица 3 (окончание)

Год	Процессы на галогенсеребряных фотоматериалах		Процессы на несеребряных фотоматериалах
	классический фотопроцесс	технические модификации классического фотопроцесса	
1952	Несеребряное физическое проявление галогенсеребряных материалов	Разработка первой СОМ-системы	Процесс «Термофакс» на теплочувствительной бумаге
1954			Прямой электрофотографический процесс «Электрофакс»
1955			Жидкое электрофотографическое проявление
1958			Везикулярный процесс (Р. Нотли, США)
1962			Реализация принципа фототермопластической записи (У. Гленн, США)
1963			Миграционный процесс (У. Гофф, США) Электрофотографические органические пленки Техническая реализация AMEN-процесса
1967			
1971			
1974			
1983			
		Промышленный выпуск термопроявляемой пленки «Сильнова» (фирма «Канон», Япония)	

Когда в 1827 г. Л. Дагерр, художник-декоратор из Парижа, познакомился с Н. Ньепсом, у него уже был некоторый опыт применения камеры-обскуры для создания диорамы¹. Дагерр рассказал автору процесса гелиографии о своих попытках получить стойкое изображение в камере-обсуре на слое порошка болонского камня (минерал, содержащий сульфат бария BaSO_4). Эти попытки не увенчались успехом. Нет сведений о том, принимал ли участие в этих работах Ньепс, но известно, что в 1829 г. между двумя исследователями был заключен договор о совместной работе сроком на 8 лет. По мнению Дагерра, все усилия впредь должны были быть направлены на получение снимков с натуры, поэтому он настоял, чтобы «множительный» процесс — «гелеографирование», — которым увлекался Ньепс, был оставлен.

Это важное решение, собственно, и привело к открытию первого фотографического процесса — «дагерротипии», так как оно заставило Л. Дагерра пойти по новому пути — искать светочувствительный материал для получения изображения, длительное время сохраняющегося на свету без изменения.

Успех в поисках светочувствительного материала для получения светостойкого изображения пришел к Л. Дагерру в 1833 г., уже после смерти Н. Ньепса, и был связан с изучением слоев иодистого серебра AgI . В свое время Ньепс пытался применять AgI в гелиографии, но нашел это малоперспективным. Следующим шагом было использование Дагерром паров ртути для усиления первичного (т. е. скрытого) изображения. Отметим, что ранее Ньепс безуспешно применял пары ртути для обработки полированной посеребренной пластинки, чтобы повысить (в результате образования ртутной амальгамы) белизну поверхности и в итоге увеличить контраст изображения на слое асфальтового лака.

Таким образом, вкладом Н. Ньепса в развитие дагерротипии следует считать, во-первых, применение отполированных посеребренных пластинок, во-вторых, идею использования иода для «очувствления» серебра, в-третьих, применение паров ртути для амальгамирования. Однако автором описанного гениального открытия все же следует считать Л. Дагерра: он стал работать с иодистым серебром, хотя Ньепс отрицал его полезность как свето-

¹ См. кн.: Раскин Н. М. Жозеф Нисефор Ньепс. Луи Жак Манде Дагерр. Вильям Генри Фокс Талбот. Л.: Наука, 1967. С. 98 (Серия НБЛ).

чувствительной среды; он применил пары ртути для проявления и тем самым открыл совершенно новый принцип усиления скрытого изображения.

Процесс дагерротипии, разработанный в 1835 г., заключался в следующем. Светочувствительный слой иодистого серебра, полученный нанесением иода на посеребренную пластинку, экспонировали до возникновения едва видимого изображения и подвергали воздействию ртутных паров (в специальном устройстве, где находился подогреваемый сосуд со ртутью). В местах большего или меньшего фотохимического разложения иодосеребряного (кристаллического) слоя ртутные пары образуют соответствующее количество амальгамы ртути, т. е. происходит проявление скрытого изображения.

Однако изображение, естественно, не было светоустойчиво, его надо было «закрепить» (отфиксировать), т. е. растворить неизменившееся иодистое серебро. Для этой цели Л. Дагерр применил теплый концентрированный раствор хлористого натрия NaCl . (Только в 1839 г. для закрепления изображения в дагерротипии было предложено использовать гипосульфит натрия, который и в настоящее время применяют в качестве основного ингридиента фиксирующего раствора).

Если рассматривать отфиксированный «дагерротип» под небольшим углом, так, чтобы свет, отражаясь от теневых участков зеркально, не попадал в глаза, то изображение будет восприниматься как позитивное; при некотором же изменении поворота и попадании в глаза зеркально отраженных лучей будет наблюдаться негативное изображение. Итак, в одном дагерротипе как бы совмещены негативное и позитивное изображения.

Несмотря на то что дагерротипия получила относительно широкое применение, она имела слабые стороны. Прежде всего поверхностное изображение дагерротипа легко стиралось и плохо передавало тени, при съемке требовалась большая выдержка (40—50 мин); кроме того, одностадийный процесс давал зеркальное изображение. Однако Л. Дагерр не был ученым, он исчерпал запас своих идей и усовершенствованием дагерротипии занялись другие изобретатели, обладавшие знаниями физики и химии.

Дальнейшие усовершенствования сводились к следующему: для повышения прочности и качества изображения стали применять окрашивающий фиксаж; для повышения светочувствительности серебряную поверхность пред-

ложили обрабатывать парами иода и брома. В результате светочувствительность повысилась в 10—15 раз.

Эпоха дагерротипии оказалась недолговечной из-за технических недостатков процесса, а также по причине невозможности размножения снимков. Хорошая память о дагерротипии сохранилась в замечательных коллекциях дагерротипов в Эрмитаже и Историческом музее, а также за рубежом.

Строго говоря, первый процесс регистрации изображения на светочувствительном материале, получивший название *гелиография*, был изобретен еще в 1824 г. Его изобрел француз Жозеф Нисефор Ньепс, который к этому времени имел уже некоторую известность благодаря работам в области механики.

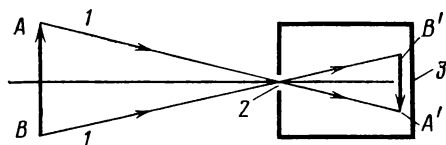


Рис. 4. Образование изображения в камере-обскуре

1 — лучи света; 2 — малое отверстие;
3 — матовое стекло или фотоматериал

Гелиография, однако, не может считаться фотографическим процессом. Это — копировальный, а точнее, формный процесс, близкий к современной литографии, в результате которого получали не фотографический снимок, а рельефное изображение, пригодное для получения копий на бумаге. В качестве светочувствительного материала Н. Ньепс использовал тонкий слой, получаемый на литографском камне или металлической пластинке из раствора сирийского асфальта в лавандовом масле. Сухой слой он экспонировал контактным способом или в камере-обскуре² 6—7 ч, погружал в раствор смеси лавандового масла с очищенной нефтью для удаления копировального слоя с неэкспонированных или слабоэкспонированных участков, промывал теплой водой для удаления растворителя. После этого Ньепс подвергал подложку кислотному травлению через полученную маску до получе-

² Камера-обскура (темная камера) была известна еще в XV в. Принцип получения изображения в камере-обскуре проиллюстрирован на рис. 4.

ния рельефа. Очевидно, что гелиография была первым фотолитографическим (но не фотографическим) процессом, однако в этом качестве она не нашла широкого применения из-за низкой светочувствительности копировального слоя.

В историю фотографии имя Ньепса вошло не только как изобретателя гелиографии, но и как человека, внесшего определенный вклад в разработку первого фотографического процесса — дагерротипии.

«Фотогеническое рисование» Талбота

Этот процесс, называемый также калотипией (талботипией), был изобретен англичанином Вильямом Генри Фоксом Талботом в 1839 г., знаменательном для истории фотографии. Ранее мы условно разделили развитие фотографии на три этапа, при этом каждый последующий этап характеризовался более высоким уровнем светочувствительности и качеством изображения по сравнению с предыдущим. Исходя из этих критериев трудно сказать, к какому этапу следует отнести калотипию. Дело в том, что, существенно отличаясь строением материала от дагерротипии, калотипия значительно уступала ей по качеству изображения (по крайней мере до 1847 г.). Забегая вперед, отметим, что заслуга Талбота в развитии фотографии заключается главным образом в разработке основ негативно-позитивного процесса.

В 1834 г. Ф. Талбот начал исследования, связанные с получением «светописного» изображения в камере-обскуре. В качестве светочувствительного материала он впервые применил хлористое серебро. Хлорид серебра получали обработкой хлоридом натрия бумаги, пропитанной азотнокислым серебром.

Талбот обнаружил, что с увеличением концентрации изображение сначала слабеет, а при значительном избытке не получается вовсе. Это привело его к мысли, что раствор хлорида натрия можно использовать как «закрепитель» изображения.

В январе 1839 г. в отчете «Об искусстве фотогенического рисования», адресованном Королевскому обществу, Ф. Талбот сообщал: «Если копия защищена от действия солнечного света, то она сама может служить объектом копирования и при помощи этого второго процесса свет

и тени воспроизводятся в их исходном положении...»³. Ясно, что здесь идет речь о превращении негативного изображения в позитивное при помощи контактной печати,— иными словами, это и есть открытие Талботом основ негативно-позитивного фотографического процесса, хотя технически он был осуществлен позднее, после того как негативное изображение начали получать на прозрачной подложке.

В указанном выше отчете Ф. Талбот не сообщал о применявшихся им химических соединениях, но несколько позднее (в феврале и марте 1839 г.) в докладах Королевскому обществу он сообщил о всех деталях процесса, названного им «калотипия» («талботипия»), а также о получении более чувствительной бромсеребряной фотобумаги. В 1841 г. Талботу был выдан патент на калотипный процесс, который состоял из следующих операций:

- получение слоя хлористого серебра последовательным погружением бумаги в растворы азотнокислого серебра и иодистого калия;

- обработка после сушки в растворе «галлонитрата серебра» — смеси галловой кислоты $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$ с нитратом серебра (этот способ сенсibilизации, в сущности, также был применен впервые), бумага при этом оказывалась чувствительной даже к лунному свету;

- проявление после экспонирования невидимого, т. е. скрытого, изображения раствором галлонитрата серебра и фиксирование раствором бромистого калия (впоследствии гипосульфитом).

В описании калотипии было сказано: «Калотипная картина негативна, т. е. естественный свет находится на месте тени. Копии, однако, позитивны, соответствуя положению света в природе»⁴. Галлонитрат серебра выполнял ту же функцию, что и пары ртути в дагерротипии, т. е. здесь также происходил процесс физического проявления.

Однако, несмотря на то что о калотипии было сообщено в печати на восемь лет раньше, все же автором первого практически широко применявшегося фотографического процесса является Л. Дагерр. Причина этого — низкое качество изображения, получавшегося в калотипном процессе вследствие искажения и потери деталей на позитиве при пропечатывании структуры бумаги-подложки.

³ Раскин Н. М. Ньепс. Дагерр. Талбот. С. 176.

⁴ Там же. С. 182.

Поэтому, естественно, что стали пытаться заменить бумагу стеклом. Это удалось только в 1847 г., когда Ньепс де Сен-Виктор (Франция) предложил альбумин в качестве среды, удерживающей на стекле светочувствительное вещество.

Процесс приготовления светочувствительного материала состоял из нескольких стадий: сначала готовили раствор иодистого калия в яичном белке путем его сбивания и отстаивания; этим раствором поливали стеклянные пластинки и слой высушивали; перед экспонированием пластинку погружали в раствор азотнокислого серебра; после высушивания экспонировали и скрытое изображение проявляли галловой кислотой. Негативы отличались хорошей передачей деталей оригинала, и при печати получались позитивы высокого качества, поэтому этот процесс просуществовал до появления мокрого коллодионного процесса.

Мокрый коллодионный процесс

Изобретатель этого процесса английский скульптор Ф. Скот-Арчер с 1846 г. занимался разработкой негативного фотографического процесса, используя при получении светочувствительного материала органическое вещество, имеющее формулу $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$ (коллоксилин). Описание нового процесса появилось в 1851 г., уже после смерти Скот-Арчера.

Мокрый коллодионный процесс включал следующие операции:

- приготовление коллодия — раствора коллоксилина;
- введение в него хорошо растворимых в спирто-эфирной смеси иодидов и бромидов (NH_4I ; CdJ_2 ; NH_4Br);
- нанесение этого раствора равномерным слоем на стеклянную пластинку;
- подсушивание слоя до застывания (но не высыхания);
- сенсibilизирование слоя погружением в раствор азотнокислого серебра, при этом в околоповерхностном слое коллодия выделяются частицы нерастворимых солей $AgBr$ и AgJ .

Влажную пластинку экспонировали, проявляли в растворе пирогалловой кислоты, фиксировали гипосульфитом и промывали.

Негативы, полученные с применением мокрого коллодионного процесса, характеризовались высоким качеством передачи деталей. Основной недостаток процесса — необходимость поддерживать материал до экспонирования во влажном состоянии во избежание кристаллизации солей и деформации слоя. С целью повышения сохраняемости пластинок в 1854 г. было предложено вводить в коллодионный слой гигроскопические вещества (например, нитрат магния $Mg(NO_3)_2$).

Более удачной модификацией коллодионного процесса был сухой коллодионно-альбуминный процесс, разработанный Ж. Топино в 1855 г. В дальнейшем этот процесс был усовершенствован А. Расселом, предложившим в 1864 г. сухие коллодион-таниновые пластинки. При получении пластинок раствор азотнокислого серебра вливали в коллодионный раствор, содержащий бромид, и получали суспензию $AgBr$, которую поливали на стеклянные пластинки, покрывали полученный слой раствором танина и высушивали.

Таким образом, к 80-м годам XIX в. сформировался негативно-позитивный фотографический процесс, включавший копировальную стадию. Было установлено, что первичное (скрытое) изображение должно образовываться при возможно короткой выдержке, затем, при проявлении, усиливаться до видимого.

При получении позитивного отпечатка применяли светочувствительную бумагу, процесс изготовления которой заключался в следующем. Бумажную подложку пропитывали слабым раствором хлорида натрия, сушили, затем перед эксплуатацией очувствляли раствором азотнокислого серебра и сушили. Видимое изображение получали уже в процессе экспонирования под негативом, закрепляли изображение гипосульфитом. Позднее было предложено перед очувствлением покрывать бумагу слоем альбумина. Начиная с 1881 г. хлорсеребряная желатиновая бумага появилась в продаже. Ее модификация, содержащая лимоннокислое серебро, носила название «аристотипная». Выпускали также коллоидную хлорсеребряную бумагу («целлоидинную»). Для улучшения цвета изображения бумагу обрабатывали фиксирующим раствором, содержащим хлорид золота $AuCl$. До 30-х годов нашего столетия коллодионную эмульсию (спектрально-несенсибилизированную) выпускали в продажу для трехцветной растровой репродукции. Однако следует отметить, что характерной особенностью этапа «коллодионного фотогра-

фического процесса» является не только его большая продолжительность, но и то обстоятельство, что усовершенствования коллоидных материалов как бы обусловили переход к сухим галогенсеребряным желатиновым слоям.

Сухие галогенсеребряные желатиновые эмульсии

На предшествовавших стадиях развития фотографии центральное место занимала проблема повышения уровня светочувствительности фотоматериалов. Многочисленные последующие исследования позволили выделить два основных компонента фотоматериала: бромистое серебро — светочувствительная среда — и желатина — связующее вещество. Об уникальных свойствах галогенидов серебра и желатины, делающих эти вещества незаменимыми для фотографии в течение более чем 100 лет, мы еще не раз поговорим. Здесь только отметим, что «фотографический процесс» в современном понимании этого термина заявил о себе только после создания первых бромсеребряных сухих желатиновых эмульсионных слоев. С тех пор фотографические материалы, равно как и способы их получения, многократно подвергались усовершенствованиям, в ряде случаев имеющим принципиальный характер, тем не менее основа светочувствительного слоя — дисперсия галогенида серебра в желатине — сохраняется неизменной. Здесь нет никакой случайности: дело в том, что желатина в эмульсии не просто связующее или наполнитель. Ее свойства удивительно соответствуют «потребностям» галогенидов серебра в эмульсии, другими словами, желатина вносит свой вклад в характеристики фотографического материала.

Первые опыты по применению желатины как носителя галоидного серебра были проведены в 1853 г. П. Годеном и затем продолжены в 1868 г. В. Гаррисоном. Однако только после публикации в 1871 г. английским врачом Р. Медоксом сведений об изготовлении бромсеребряной желатиновой эмульсии было обращено должное внимание на новый способ получения фотографического материала. По способу, предложенному Медоксом, в раствор желатины с бромистым калием вводили раствор азотнокислого серебра и полученную суспензию AgBr наносили на пластинки, давали застыть до геля и высушивали. В дальнейшем был предложен ряд усовершенствований процесса, главные из которых: промывание эмульсии для

удаления растворимых солей (1873 г.); получение микрорекристаллов бромистого серебра в избытке бромида (1873 г.); введение желатины в два приема (1874 г.); продолжительное выдерживание жидкой эмульсии (после промывания геля) при низкой температуре или короткое нагревание на водяной бане (1878 г.); применение аммиака при осаждении галогенида серебра (1880 г.); приготовление смешанных бромидсеребряных эмульсий (1882 г.).

В конечном виде к началу 1880-х годов была принята следующая типичная последовательность операций при получении эмульсий:

- осаждение твердой фазы путем реакции двойного обмена — растворимую соль серебра вводят в раствор желатины, содержащей галогениды в сверхэквивалентном количестве;

- «эмульсификация» — реакционную смесь выдерживают в виде золя некоторое время (стадия первого созревания);

- студение золя, превращение его в гель;

- измельчение и тщательное промывание (до возможно более полного удаления растворимых солей);

- плавление и выдерживание при повышенной температуре (второе созревание), в конце этой стадии вводят некоторые добавки, улучшающие полив.

Для расширения спектральной чувствительности в длинноволновую область вводят сенсibilизирующие красители. В настоящее время эти операции, так же как полив и сушка, в значительной степени автоматизированы.

В течение ста лет применения сухих галогенсеребряных слоев разработано большое количество негативных и прямопозитивных фотокиноматериалов различного назначения для черно-белого и цветофотографического процессов.

2. Фотография на галогенсеребряных материалах

Общие сведения

Фотографический процесс на галогенсеребряных материалах, как в классическом варианте, так и в его различных модификациях, состоит из двух основных стадий: 1) получение скрытого изображения экспонированием; 2) уси-

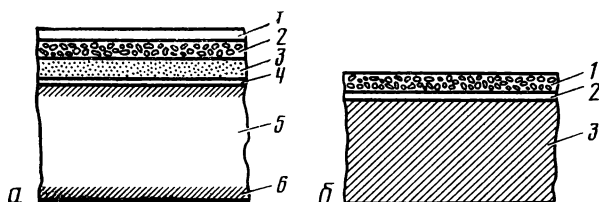


Рис. 5. Строение черно-белой негативной (а) и позитивной (б) галоген-серебряной пленки

а: 1 — защитный слой; 2 — второй слой эмульсии; 3 — первый слой эмульсии; 4 — подслой; 5 — основа; 6 — противоореальный слой;

б: 1 — слой эмульсии; 2 — подслой; 3 — основа

ление скрытого изображения до видимого. Скрытое изображение получают непосредственно в процессе экспонирования. Природа скрытого изображения будет рассмотрена ниже, сейчас отметим только, что в результате реакции фотолитиза, т. е. разложения галогенида серебра, образуются металлическое серебро и газообразный галоген в молекулярной форме. Скрытое изображение содержит небольшое количество атомов серебра из всех, потенциально способных к восстановлению, но и этой небольшой части достаточно для образования видимого изображения в результате второй стадии — усиления.

Приведенная схема получения скрытого изображения (сильно упрощенная) справедлива для всех процессов на галогенсеребряных материалах без исключения. Различия в фотопроцессах на галогенсеребряных материалах проявляются на стадии их обработки с целью усиления скрытого изображения в результате проявления и закрепления (фиксирования) проявленного изображения¹.

Строение типичных галогенсеребряных пленок, используемых в классическом негативно-позитивном процессе, приведено на рис. 5. Негативные фотоматериалы имеют более сложное строение, так как их применяют для получения собственно фотографического изображения, а позитивные пленки — только для копирования.

В качестве подложки фотоматериалов применяют бумагу, стекло и гибкие полимерные пленки (триацетатцеллюлозные или полиэфирные). Главная составная часть фотоматериала — светочувствительный слой — представ-

¹ Основы фотохимической обработки галогенсеребряных фотоматериалов рассмотрены в разделах 4 (черно-белый процесс) и 5 (цветофотографический процесс).

ляет собой суспензию микрокристаллов галогенидов серебра в защитном коллоиде — желатине или ее смеси с другими соединениями, чаще всего полимерными, так называемыми заменителями желатины. Помимо галогенида серебра и коллоида, в состав фотографической эмульсии входят различные добавки, оказывающие влияние на свойства фотоматериала, например химические и спектральные сенсibilизаторы, повышающие светочувствительность соответственно в зоне собственной чувствительности галогенидов серебра и в дополнительных зонах спектра.

В эмульсионный слой вводят также стабилизаторы, дубители, пластификаторы, противоореольные красители, антистатические вещества и другие добавки, улучшающие эксплуатационные характеристики эмульсии и фотографического материала.

Светочувствительный материал может содержать один или несколько эмульсионных слоев, которые наносят на одну сторону подложки или на обе стороны, как это делают, например, при получении рентгеновских пленок. Один слой обычно имеют малочувствительные материалы, как негативные, так и позитивные. Высокочувствительные негативные материалы, как правило, содержат два эмульсионных слоя: нижний, малочувствительный, и верхний, высокочувствительный. Нижний слой часто называют грунтом, его назначение — предохранять верхний эмульсионный слой от воздействия ингредиентов подслоя и подложки.

Помимо подложки и эмульсионных слоев, фотографические материалы могут содержать различные вспомогательные слои и подслои: адгезионный, противоореольный, противоскручивающий, защитный, антистатический. Все сказанное относится не только к черно-белым, но и к цветофотографическим материалам, хотя, как будет показано в разделе 5, строение последних значительно сложнее.

Структура эмульсионного слоя. Синтез эмульсий

Светочувствительный эмульсионный слой представляет собой среду, состоящую из распределенных в желатиновой пленке мелких частиц галогенида серебра, удерживаемых желатиной на поверхности подложки (стекло, полиэтилентерефталат, триацетат целлюлозы, бумага и пр.). Частицы имеют кристаллическое строение и различаются

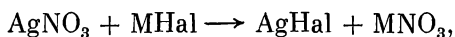
по величине, а их совокупность определяет полидисперсность.

Первое указание о кристаллическом строении эмульсионных зерен сделано в 1898 г. Бэнксом и относится к началу введения в практику галогенсеребряных желатиновых эмульсий, впервые предложенных Р. Медоксом. Впоследствии это было подтверждено многочисленными исследованиями, в том числе и электронно-микроскопическими, при этом было показано, что высокочувствительные слои содержат более крупнозернистую твердую фазу. Нанос эмульсии на подложку, т. е. число микрокристаллов на единице поверхности, толщина эмульсионного слоя и содержание серебра на единице поверхности фотоматериала находятся в зависимости от дисперсности эмульсионных зерен.

Установлено, что чем больше размеры микрокристаллов, тем выше светочувствительность, при этом рост ее происходит до известного предела, а кроющая способность уменьшается, поэтому при больших размерах микрокристаллов увеличивают и нанос эмульсии на подложку.

Название «фотографическая эмульсия» — условный технический термин, закрепившийся со времени введения в практику сухих желатиновых галогенсеребряных фотоматериалов. В действительности как жидкий полуфабрикат, так и воздушно-сухой фотографический слой представляет собой суспензию частиц галогенида серебра в золе или ксерогеле (сухом геле) желатины. Раньше считалось, что при высушивании политого желатинового слоя получались дисперсные системы «твердого в твердом», поэтому по аналогии с системами двух жидких веществ фотографические слои стали называть эмульсиями.

Образование твердой фазы начинается с реакции двойного обмена



при этом используют два способа смешивания реагирующих растворов: *однопоточный (одноструйный)*, когда раствор соли серебра вливают с различной скоростью в водно-желатиновый раствор галогенида щелочного металла MHal, и *двухпоточный (двухструйный)*, когда два отдельных раствора соли серебра и MHal вводят одновременно в реактор, содержащий раствор желатины. Второй способ является более совершенным, поскольку в нем на протяжении всей операции сохраняется эквивалентное соотношение реагентов. Этим методом достигают высокой



ЖОЗЕФ НИСЕФОР НЬЕПС

(1765—1833)

Нисефор Ньепс родился 7 марта 1765 г. в Шалон-Сюр-Соне (Франция) в семье адвоката. Получив образование в колледже иезуитов в Анжере, Н. Ньепс рано обнаружил склонность к технике и изобретательству. Вместе с братом Клодом Н. Ньепс изобрел один из первых вариантов двигателя внутреннего сгорания, названный им пирэолофором (греч.— производящий огонь), который работал на газообразном топливе. Н. Ньепс внес значительные усовершенствования в гидравлическую машину, получившие высокую оценку члена Французской академии Л. Карно. В области фотографии наибольшей удачей Н. Ньепса было изобретение фотокопировального процесса — гелиографии. Кроме того, именно Н. Ньепс создал первый фотографический аппарат, снабдив камеру-обскуру объективом. В память о заслугах Н. Ньепса после его смерти на его родине установлен памятник.



ЛУИ ЖАК МАНДЕ ДАГЕРР

(1787—1851)

Луи Дагерр родился 18 ноября 1787 г. в д. Кормей-ан-Паризи в семье мелкого судейского чиновника. Обладая способностями к рисованию, Л. Дагерр стал художником-декоратором и работал в Парижской Опере. В 30 лет он получил известность после внесенных им усовершенствований в диораму (разновидность панорамы). Изобретенный Л. Дагерром фотографический процесс — дагерротипия — был первым способом получения фотоснимка на галоген-серебряном слое. При создании этого процесса Л. Дагерр усовершенствовал объектив фотокамеры, изобретенный Н. Ньепсом, и разработал процесс фиксирования серебряного изображения. За заслуги в развитии фотографии был награжден орденом Почетного легиона, затем произведен в офицеры этого ордена. После смерти Л. Дагерра на его родине и в г. Бри установлены памятники.



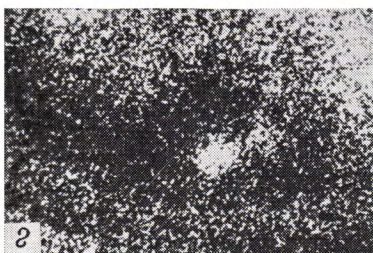
ВИЛЬЯМ ГЕНРИ ФОКС ТАЛБОТ
(1800—1877)

Фокс Талбот родился 11 февраля 1800 г. в имении деда, графа Айлчестера, в Дорсетшире (Англия). Получив прекрасное по тем временам образование сначала в Тринити-колледже, затем в университете в Хэрроу, Ф. Талбот целиком посвятил себя науке, стал членом Лондонского Королевского общества. Его исследования в области фотографии привели к изобретению нового фотографического процесса — калотипии. В целях популяризации этого процесса Ф. Талбот выпустил несколько книг, в том числе «Карандаш природы» и «Солнечные картины Шотландии», выдержавшие несколько изданий. Иллюстрации к книгам были изготовлены методом калотипии. Ф. Талботу принадлежит ряд открытий и изобретений, во многом определивших направления дальнейшего развития фотографии. К ним относятся открытие скрытого фотографического изображения, изобретение негативно-позитивного процесса, усовершенствование процесса фиксирования.



Фотографическое изображение при различном увеличении

a — натуральная величина;
б — увеличение $\times 25$;
в — $\times 250$;
г — $\times 2500$;
д — $\times 25\ 000$



степени однородности микрокристаллов как по размерам, так и по форме и, как следствие, однородной способности взаимодействовать с активными агентами при созревании и последующей обработке.

Кристаллизация AgHal — особая и весьма важная начальная стадия изготовления эмульсий, называемая эмульсификацией, и именно эта стадия определяет тип эмульсии. В результате эмульсификации получают реальные микрокристаллы с нарушениями идеальной решетки в виде собственных и примесных дефектов. Таким образом, весь процесс формирования твердой фазы эмульсий является кристаллизацией из раствора совокупности микрокристаллов AgHal с заранее заданными дефектами. В результате получают эмульсии со структурно-чувствительными свойствами, которые и определяют фотографические параметры.

Процесс кристаллизации состоит из нескольких последовательно или одновременно протекающих стадий:

- накопление ионов Ag^+ и Hal^- до пересыщения, когда образуется метастабильное состояние;
- зародышеобразование;
- рост зародышей и их частичное растворение;
- формирование микрокристаллов и их конечная граница.

Все указанные стадии происходят во время первого созревания, следующего непосредственно за эмульсификацией. При первом созревании, которое часто называют физическим в отличие от второго (химического) созревания, наиболее мелкие микрокристаллы растворяются, а крупные растут.

Эмульсионные микрокристаллы различаются не только размерами и распределением по размерам, но и структурой и огранкой. Кристаллы правильных форм — кубы и октаэдры — получают главным образом методом двухструйной эмульсификации. Кристаллы двойниковых структур: таблитчатые (плоские), угольчатые, многократные двойники — возникают преимущественно при одноструйной эмульсификации, особенно в избытке ионов галогена. В настоящее время идентифицировано более 20 форм эмульсионных микрокристаллов (В. Клейн, 1969 г.). Известны случаи синтеза сферических микрокристаллов, не имеющих ярковыраженной макроогранки.

При одноструйном методе сливания растворов сразу после введения раствора соли серебра образуется большая концентрация реагирующих компонентов и тем са-

мым даже при тщательном перемешивании создается значительная локальная неравномерность условий роста индивидуальных микрокристаллов. В результате изменения условий и скоростей роста возникают большие различия в размерах микрокристаллов и отсюда — сильно выраженная полидисперсность и неоднородность структур микрокристаллов.

Степень дисперсности — один из основных факторов, от которых зависят фотографические свойства эмульсии. При синтезе эмульсий особое значение имеет начальная стадия процесса, которая определяет тип эмульсии, обуславливает степень дисперсности и однородности микрокристаллов на всех стадиях формирования фотографических параметров. Характерным является постоянство с известного момента отношения S_i/\bar{x} — коэффициента светочувствительности, что указывает на существование в определенных пределах пропорциональности между фотографической чувствительностью S_i и средней площадью проекции микрокристаллов \bar{x} . Эта закономерность была подтверждена при исследовании влияния структуры микрокристаллов на фотографические свойства эмульсий (Х. Фризера, В. Клейна, 1956 г.).

Анионная часть решетки микрокристаллов фотографических эмульсий может быть неоднородной, т. е. может включать ионы разных галогенов. При соосаждении хлоридов и бромидов в присутствии иодида возникают сложные соотношения. В случае смешанных $\text{AgJ}(\text{Cl})$ -кристаллов существует предел «растворимости» хлорида в иодиде. При промежуточных концентрациях AgJ и AgCl формируются две соответственно насыщенные фазы $\text{AgJ}(\text{Cl})$ и $\text{AgCl}(\text{J})$. При сокристаллизации бромида и иодида серебра также имеются ограничения — в смешанных $\text{AgBr}(\text{J})$ -кристаллах кубической системы предельная концентрация иодида зависит от температуры.

Большой практический интерес представляют фотографические эмульсии типа ядро—оболочка, содержащие микрокристаллы с ядром одного галогенидного состава (или несеребряные ядра) и оболочку другого галогенидного состава. В таких микрокристаллах центры светочувствительности могут помещаться на поверхности ядер под оболочкой. Эти системы позволяют создавать прямые позитивные светочувствительные слои и обладают рядом оригинальных свойств.

Рост микрокристаллов при *первом созревании* протекает по механизму, описанному известным немецким фи-

зикохимиком В. Оствальдом,— происходит растворение мелких частиц и рост более крупных. Начало самого процесса не имеет резкой границы со стадией эмульсификации, один механизм роста постепенно сменяется другим.

Наряду с оствальдовским созреванием существует явление коалесценции (слипания), когда возникают парные и более крупные агрегаты в результате прямого контакта и контактной рекристаллизации ранее разделенных кристаллов,— это вызывает значительное изменение их размеров. При медленной эмульсификации протекает преимущественно созревание по Оствальду, тогда как при быстрой — коалесценция, в случае же двухструйного метода кристаллизации коалесценция не наблюдается.

Задача синтеза высококачественных эмульсий заключается в том, чтобы вся совокупность микрокристаллов обладала одинаковой скоростью химического созревания, которым заканчивается формирование фотографических свойств эмульсии. Это может быть достигнуто созданием на стадии первого созревания «однородных» эмульсий. При этом однородность должна распространяться на три категории свойств: гранулометрические, кристаллографические и кинетические в отношении скорости второго созревания. Из них наиболее важной является, по-видимому, кристаллографическая однородность. Подбором соответствующих условий кристаллизации достигают прежде всего гранулометрической однородности и вслед за ней кристаллографической. При наличии же идентичности кристаллографических форм и огранения можно достичь идентичности химического созревания, т. е. кинетической однородности.

Обычные приемы одноструйной эмульсификации обеспечивают указанные однородности лишь в первом приближении. Двухструйный метод дает значительно лучшие результаты. При малом содержании или отсутствии в реакционной смеси веществ, растворяющих галогенид серебра, образуются очень мелкие равнодисперсные кристаллы ($\sim 0,1$ мкм) кубической и октаэдрической огранки (при $p_{Ag} 10,0-7,5$) и с одинаковым распределением ионов иода. При сверхэквивалентном избытке KBr ($p_{Ag} 10,2-10,7$) формируются таблитчатые (трех- и шестиугольные) микрокристаллы с неоднородным распределением ионов галогена, которые рассредоточены тем равномернее, чем медленнее осаждение твердой фазы и чем меньше избыток KBr в этой стадии.

В практике синтеза эмульсий применяют две среды первого созревания — безаммиачную, когда в реакционную смесь вводят раствор AgNO_3 , или аммиачную с применением аммиаката серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$. При безаммиачном методе кристаллы имеют преимущественно таблитчатую конфигурацию, поэтому у них повышенную реакционную способность имеют грани на периферии. У аммиачных эмульсий лабильными участками служат выходы кристаллических дефектов на поверхность объемных микрокристаллов. Вместе с тем в аммиачной среде создаются условия более интенсивного роста кристаллов, особенно в начале первого созревания, что приводит к увеличенной глубинной дефектности по сравнению с кристаллизационным процессом в безаммиачной среде.

Первое созревание обычно прерывают студением эмульсии с последующим промыванием геля до определенной величины ρAg . Более совершенным способом удаления растворимых продуктов из реакционной смеси по окончании первого созревания служит отделение твердой фазы осаждением с применением *поверхностно-активных веществ (ПАВ)* или сополимеров желатины, спиртовой коагуляцией, сульфатным высаливанием или центрифугированием и сепарированием.

Второе (химическое) созревание состоит в том, что эмульсию после промывки от водорастворимых солей подвергают нагреванию в присутствии так называемых химических сенсibilизаторов (соединений двухвалентной серы, халькогенидов, солей золота и пр.). Эта процедура вызывает рост фотографической чувствительности без видимого изменения твердой фазы, т. е. ее дисперсность и формы кристаллов практически не изменяются. Сказанное справедливо лишь для низкодисперсных негативных эмульсий с размерами микрокристаллов $x \geq 0,15 \text{ мкм}^2$. В случае же высокодисперсных эмульсий ($x < 0,1 \text{ мкм}^2$) наблюдается рост микрокристаллов и после удаления растворимых продуктов.

Кинетика второго созревания зависит от условий кристаллизации; на этой стадии происходит рост поверхностной светочувствительности микрокристалла S_n за счет глубинной светочувствительности S_r вследствие адсорбции сенсibilизирующих веществ (химических сенсibilизаторов) микрокристаллами галогенидов серебра. При этом образуются примесные центры светочувствительности из сернистого серебра Ag_2S . Как будет показано ниже, уровень светочувствительности и вуали определяют

главным образом серебряные примесные центры, в том числе и центры, образующиеся в результате термического разложения сернистого серебра (В. Белоус, 1983 г.).

Светочувствительность эмульсии зависит и от продолжительности второго созревания. При чрезмерно большой его продолжительности с ростом чувствительности растет вуаль.

При недостаточном времени второго созревания рост светочувствительности может продолжаться при хранении эмульсии и даже после полива ее на подложку, т. е. уже в фотоматериале.

Механизм образования скрытого изображения

Уже на ранних стадиях развития фотографии ученые прекрасно понимали, что без изучения природы скрытого изображения и механизма его образования невозможно дальнейшее развитие фотографического процесса. Однако при исследовании скрытого изображения возникали большие трудности, связанные с тем, что долгое время эффект начального действия света был действительно «скрытым» — невидимым ни невооруженным глазом, ни с помощью приборов, существовавших в то время. В начальный период развития фотографии скрытое изображение изучали на основании наблюдений особенностей проявления и действия на изображение некоторых химических процессов (окисления, восстановления и др.). При этом считалось, что, несмотря на существование различных типов эмульсий, скрытое изображение должно быть в принципе одинаковым.

По мере развития фотографии возникали различные представления о физической сущности скрытого изображения. На основании экспериментальных данных, подкреплявшихся умозрительным обобщением, высказывались различные гипотезы об этом интереснейшем явлении. Вначале наиболее вероятным казалось предположение об образовании частиц серебра вследствие фотоллиза. Эту гипотезу высказал впервые Ф. Араго (1840 г.), а затем В. В. Лермантов (1872 г.), Р. Абегг (1899 г.) и др. Однако после обнаружения большой химической устойчивости скрытого изображения к окислению (например, азотной кислотой) возникла гипотеза фотохимического выделения субгалоидных соединений серебра (Ag_2J). Так в 1899 г. В. Лютер высказал мнение о существовании

соединения Ag_2Hal ; позднее А. Тривелли (1908 г.) указал на образование нескольких субгалоидов разного цвета. Однако в этом же году К. Ли получил аналогичные продукты при осаждении галоидного серебра в присутствии коллоидного, без действия света, что серьезно противоречило гипотезе о субгалоидном серебре.

В результате ученые вернулись к гипотезе образования свободного серебра, но в виде включенных в микрокристалл зародышей, вызывающих рост светочувствительности. Такое представление подкреплялось прямыми наблюдениями под микроскопом фотолиза и проявления индивидуальных эмульсионных микрокристаллов, в которых возникали дискретно расположенные скопления серебра. Это направление было развито американскими физиками Р. Герни и Н. Моттом, которые создали электронно-ионную теорию образования скрытого изображения, известную как теория Герни—Мотта (1938 г.). Со временем выяснилось, что и эта теория не может ответить на многие вопросы, возникавшие в процессе дальнейших экспериментальных исследований.

Развитию теоретических представлений о механизме образования скрытого изображения в значительной мере способствовали работы К. В. Чибисова с сотрудниками и У. Митчелла с сотрудниками, начатые в начале 1950-х годов.

Следует отметить, что и по сей день не существует всеобъемлющей теории образования скрытого фотографического изображения, хотя сложились общепринятые представления об основных стадиях этого процесса.

Для понимания даже в самом общем виде механизма образования скрытого изображения необходимо иметь представление о строении микрокристаллов галогенидов серебра и о природе центров чувствительности микрокристаллов. В твердом состоянии все галогениды серебра являются ионными кристаллами. Это означает, что в узлах кристаллической решетки чередуются катионы серебра Ag^+ и анионы галогена Hal^- (хлора, брома или иода), которые удерживаются на своих местах главным образом электрическими силами притяжения разноименных зарядов. Решетки бромида и хлорида серебра относятся к кубическим (рис. 6), в которых каждый ион серебра окружен шестью атомами галогена и, наоборот,— каждый ион галогена окружен шестью ионами серебра. Решетка иодида серебра более сложна и становится кубической только при температуре выше 146°C . Такие температуры не ти-

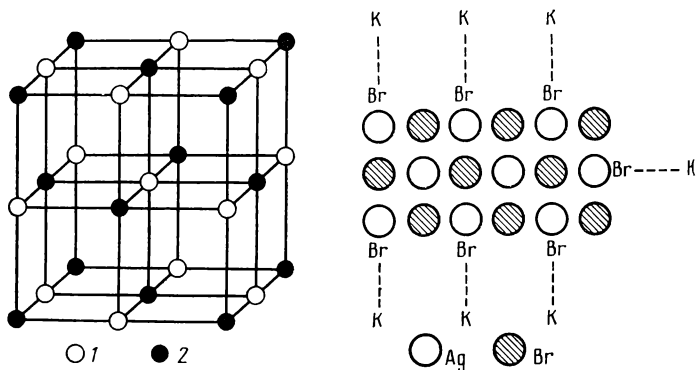


Рис. 6. Схема кубической решетки хлористого серебра и бромистого серебра

1 — ионы Ag^+ ; 2 — ионы Br^- и Cl^-

Рис. 7. Схема решетки бромистого серебра с адсорбированным бромистым калием на кубических гранях

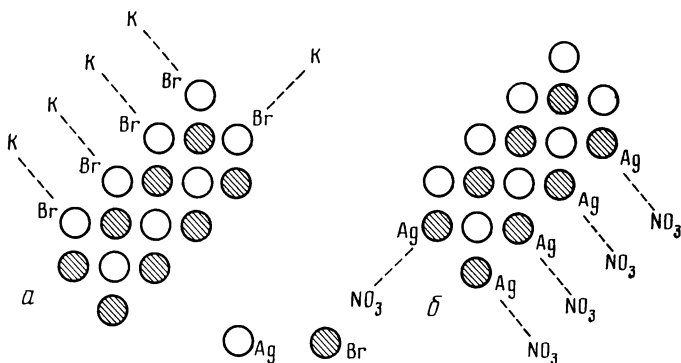


Рис. 8. Схема граней бромистого серебра

a — кристаллическая поверхность из ионов Ag^+ с адсорбированными ионами Br^- ; *б* — кристаллическая поверхность из ионов Br^- с адсорбированными ионами Ag^+

пичны для реальных условий, в которых находится фотографический материал.

Одна из граней кристаллической решетки AgBr изображена на рис. 7. На самом деле поверхности эмульсионных микрокристаллов образованы иначе: микрокристаллы имеют октаэдрическую форму, поэтому их поверх-

ность состоит из одинаковых ионов — серебра или галогена. Такую поверхность легко себе представить, если на рис. 6 мысленно провести плоскость под таким углом, чтобы она прошла только через ионы серебра или только через ионы галогенида. На рис. 8 показаны такие поверхности и возможные типы адсорбции ионов.

Поверхность, состоящая из ионов серебра, адсорбирует избыток ионов брома, связанных с ионами калия. Ионы калия могут свободно двигаться или замещаться другими ионами, но ионы брома прочно адсорбированы, поэтому микрокристалл заряжен отрицательно по отношению к окружающему раствору. Такое состояние достигается в том случае, когда микрокристалл образуется при избытке ионов галогена (см. рис. 8,а). На рис. 8,б схематически показано, как при избытке ионов серебра микрокристалл адсорбирует эти ионы. Такие микрокристаллы немедленно восстанавливаются под действием проявляющих веществ даже без экспонирования.

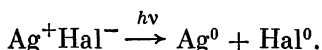
Энергия решетки микрокристалла в целом складывается из энергий всех составляющих ее ионов, но практическое значение для образования скрытого изображения имеют силы взаимодействия ближайших друг к другу ионов. Если решетка идеальна, т. е. последовательность чередования и взаиморасположения ионов не нарушена, то энергия решетки распределена, в среднем, поровну между ионами. Любое нарушение решетки означает нарушение попарного равновесия сил. Поэтому вблизи нарушения, называемого дефектом решетки, всегда происходит местное отклонение энергии от средней в сторону уменьшения.

Известно, что если в какой-либо точке пространства потенциальная энергия меньше, чем в окружающих точках, то попавшее в эту точку тело обладает большой устойчивостью. Например, для того, чтобы шарик мог вкатиться в ямку, он не должен расходовать для этого никакой внешней энергии, но, чтобы выбраться из ямки, ему необходимо внешнее воздействие. Очевидно, что на дне ямки положение шарика более устойчиво, чем на краю ямки или за ее пределами.

В кристаллах, в том числе и галогенсеребряных, места, обладающие меньшей потенциальной энергией, называют потенциальными ямами, или ловушками, а сравнивая их друг с другом, говорят о глубине ловушки. Потенциальные ямы образуются дефектами решетки, которые могут быть точечными, т. е. затрагивать один ион,

или протяженными, затрагивающими несколько (иногда несколько десятков) ионов. Дефекты могут быть собственными, т. е. присущими химически чистым микрокристаллам, или примесными, т. е. образованными посторонними ионами, атомами, молекулами, находящимися либо внутри, либо на поверхности кристалла. Независимо от природы дефекты решетки вносят важный вклад в образование скрытого изображения (см. ниже).

Под действием света в галогениде серебра происходит фотолитическое разложение с выделением металлического серебра и газообразного галогена:

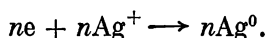


Так как приведенная реакция относится к фотохимическим, к ней применим закон квантовой эквивалентности А. Эйнштейна, согласно которому каждый поглощенный квант света изменяет одну молекулу среды, его поглотившей. В данном случае это означает, что поглощение кванта вызывает появление в кристалле одного свободного электрона за счет отрыва его от богатого электронами иона галогена. Этот электрон и восстанавливает один ион серебра. Образовавшиеся при фотохимическом процессе атомы серебра служат катализатором восстановления всего микрокристалла при проявлении. При отсутствии катализатора, т. е. при отсутствии действия света, микрокристалл при проявлении не восстанавливается.

Итак, скрытое изображение представляет собой небольшую группу атомов фотохимически восстановленного серебра. Ранее мы имели возможность отметить, что светочувствительность той или иной эмульсии, т. е. тех или иных микрокристаллов, сильно зависит от режима первого и второго созреваний эмульсии. Кроме того, мы знаем, что дефекты решетки способствуют восстановлению серебра при экспонировании. Как же связать воедино все эти факты и из разрозненных сведений построить общую схему?

Согласно теории Герни—Мотта, дело обстоит следующим образом. При освещении каждый микрокристалл эмульсии ведет себя независимо от других, поэтому возникновение способности к проявлению или ее отсутствие не связано с изменениями в соседних микрокристаллах. В результате освещения в микрокристалле галогенида серебра возникает внутренний фотоэффект, заключающийся в появлении свободных электронов. Электроны пере-

мещаются в пределах микрокристалла до тех пор, пока не попадут в потенциальные ловушки или ямы, способные удержать их на какое-то время. Наличие одного или нескольких электронов придает яме отрицательный заряд, который по закону Кулона притягивает подвижные ионы серебра, находящиеся поблизости. В результате вокруг ямы образуется группа атомов серебра по следующей реакции:



Группа атомов nAg^0 и является элементом скрытого изображения, а ямы, обладающие достаточной глубиной для удержания электронов, не что иное, как примесные центры, возникшие при втором созревании, и другие дефекты решетки. К этому необходимо добавить, что образование атома серебра вблизи ямы «углубляет» ее, так как возникает как бы дополнительный примесный серебряный центр. На этой особенности и основан процесс проявления скрытого изображения.

Мы говорим, что при формировании скрытого изображения и при проявлении происходит восстановление серебра. Но восстановление как химический процесс — это передача электронов от восстановителя к восстанавливаемому веществу. Проявляющее вещество (восстановитель) передает микрокристаллу галогенида серебра электроны, которые начинают перемещаться по кристаллу, пока не будут уловлены ямой и не начнут притягивать к себе ионы серебра.

Очевидно, что со всеми электронами, поставляемыми проявляющим веществом, будет происходить то же самое, что и с «собственными» электронами, появившимися вследствие фотоэффекта. Однако если для фотоэлектронов наиболее притягательными местами оказываются дефекты микрокристалла (ямы), то электроны из проявляющего вещества попадают в более глубокие ямы, образованные, как мы уже говорили, восстановленными атомами серебра. Следовательно, на стадии проявления происходит рост частиц серебра, возникающих при экспонировании, но новые частицы серебра не образуются.

Устойчивую группу атомов серебра, появляющуюся при действии света на микрокристаллы галогенида серебра, называют *центром скрытого изображения*. Как мы уже отмечали, эта группа катализирует проявление. Она может быть недостаточно большой для этого, но должна

быть достаточно стабильной, чтобы не распасться, а в дальнейшем послужить центром осаждения еще некоторого числа атомов серебра. Эти относительно слабые (малочисленные) группы атомов называют *субцентрами скрытого изображения*. Принадлежность группы атомов к центрам или субцентрам скрытого изображения зависит не только от размера группы, но и от свойств проявителя, главным образом его активности (подробнее об этом см. в разделе 4).

Важную роль в образовании скрытого изображения играют так называемые *центры чувствительности*, т. е. глубокие потенциальные ямы, содержащие примесные частицы, образующиеся в микрокристалле при химическом созревании. Рост центров чувствительности можно рассматривать как увеличение глубины соответствующих им потенциальных ям.

Распределение центров чувствительности на микрокристалле и глубина ям, создающих эти центры, определяют не только светочувствительность микрокристалла, но и уровень вуалирования. Связь между центрами чувствительности и потенциальными ямами схематически представлена на рис. 9. Нормальный центр чувствительности (1) способен принимать свободные электроны только из микрокристаллов галогенида серебра. Кроме того, он может образовывать субцентры (2) скрытого изображения, которые тоже принимают свободные электроны только из микрокристалла, но не из проявителя. Крупный центр скрытого изображения (3) принимает электроны как из микрокристалла, так и из проявителя, т. е. является центром проявления. Крупный центр чувствительности (4) является по существу центром вуали, так как способен без экспонирования и усиления дополнительными атомами серебра принимать электроны из проявителя.

Механизм образования скрытого изображения по Герни—Мотту может быть представлен схемой, приведенной на рис. 10. После поглощения кванта лучистой энергии ионом брома (а) образуются положительная дырка и свободный электрон, который после многократных переходов из одной неглубокой ямы в другую закрепляется в глубокой потенциальной яме на поверхности микрокристалла. Затем подвижный катион серебра нейтрализует электрон с образованием атома серебра Ag^0 (б). Подвижная дырка выходит на поверхность микрокристалла в месте нахождения какого-либо другого отрицательного заря-

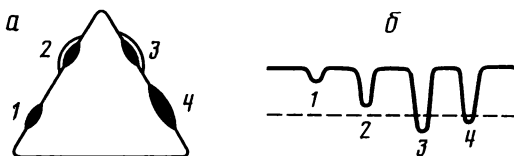


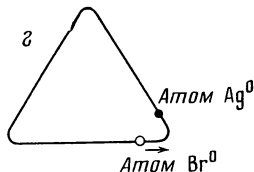
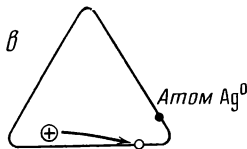
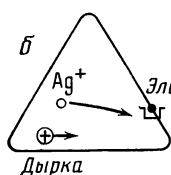
Рис. 9. Схематическое представление различных видов центров чувствительности и соответствующих им потенциальных ям

а — центры (темные участки — примесные вещества, светлые полосы — фотолитическое серебро);

б — потенциальные ямы (пунктиром показано положение электрона в молекуле проявляющего вещества)



Рис. 10. Стадии образования единичных атомов фотолитического серебра и брома при зарождении скрытого изображения



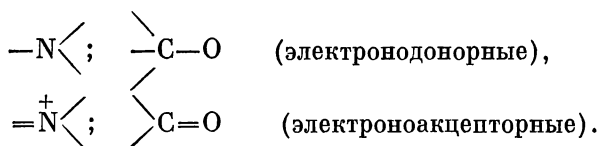
да, например иона брома (ϵ). На поверхности микрокристалла образуется атом брома Br^0 (ϵ), который может вступить в реакцию с ионом серебра Ag^+ . Однако в реальных фотоматериалах этому препятствует желатина, поэтому удастся проявить и закрепить серебряное изображение.

Спектральная сенсibilизация

Галогенсеребряные эмульсии обладают светочувствительностью двух видов. Во-первых, собственной чувствительностью к коротковолновой, т. е. сине-голубой зоне видимой части спектра. Во-вторых, примесной светочувствительностью к длинноволновой зоне, которая, однако, очень мала и практически не влияет на спектральную

чувствительность, поэтому эмульсия как таковая синечувствительна. В результате для практических целей возникла задача расширить спектральную чувствительность в длинноволновые области спектра. Начало реализации этой задачи было положено открытием Г. Фогелем в 1873 г. *оптической* (в современной терминологии — *спектральной*) *сенсibilизации*. Способ спектральной сенсibilизации заключается в том, что в эмульсию вводят красители, поглощающие свет в той части спектра, к которой надо сделать чувствительным материал. Не каждый краситель может быть спектральным сенсibilизатором, поскольку прежде всего он должен хорошо адсорбироваться на микрокристалле, образуя с ним как бы одно целое.

Было синтезировано множество сенсibilизирующих красителей для различных участков спектра. Среди красителей-сенсibilизаторов особое место занимают производные полиметиновых соединений. Молекулы таких красителей состоят из трех частей: полиметиновой цепи с нечетным числом метиновых групп ($=\text{CH}-$) и двух групп — электронодонорной и электроноакцепторной. Из многих таких групп только некоторые придают соединению сенсibilизирующие свойства, например



Применяют разнообразные полиметиновые красители, которые делятся на три класса: 1) основные (цианины); 2) кислые (оксанины); 3) нейтральные (мероцианины).

Зона сенсibilизации красителей зависит от длины цепи и природы электронодонорных и акцепторных групп, а также заместителей в цепи.

Сенсibilизированная эмульсия содержит на поверхности микрокристаллов адсорбированные молекулы красителя, следовательно, конечный эффект сенсibilизации должен зависеть от состояния твердой фазы. При этом отмечаются следующие особенности: во-первых, зона сенсibilизации определяется спектральным поглощением красителя в адсорбированном состоянии и, во-вторых, краситель влияет и на другие свойства эмульсии.

Красители могут реагировать с ионами серебра, образуя труднорастворимые комплексные соединения, явля-

ящиеся причиной вуалирования эмульсии. Красители, содержащие более пяти метиновых групп, обладают сильной вуалирующей способностью: последняя связана с неустойчивостью комплексных соединений и их разложением с выделением серебра.

Важной стороной проблемы спектральной сенсibilизации является взаимосвязь последней с *химической сенсibilизацией*, создающей примесную длинноволновую светочувствительность. Установлено, что краситель, адсорбируясь на активных центрах поверхности микрокристаллов, может препятствовать химической сенсibilизации. Тем не менее эффективность спектральной сенсibilизации по отношению к собственной чувствительности галогенида серебра практически не зависит от степени химической сенсibilизации. Наряду с этим имеются сведения о том, что степень сенсibilизации мероцианиновыми красителями зависит от типа химической сенсibilизации.

Механизм спектральной сенсibilизации в настоящее время нельзя считать окончательно выясненным. Экспериментально доказано, что скрытые изображения, созданные действием сине-фиолетового излучения, поглощаемого самим галогенидом серебра, и действием излучения более длинноволновой части спектра, поглощаемого красителем (спектральным сенсibilизатором), совершенно одинаковы. Теория Герни—Мотта этот факт легко объясняет. Если поглощение света красителем вызовет освобождение электрона, передаваемого затем в микрокристалл галогенида серебра, то все остальное будет происходить так, как если бы свет поглощался непосредственно в микрокристалле. Однако и по сей день окончательно не выяснен вопрос, что же передает сенсibilизирующий краситель микрокристаллу галогенида серебра: электрон или энергию возбуждения? Тем не менее возникновение в галогениде серебра свободных электронов при поглощении света той части спектра, которая в отсутствие красителя не вызывает фотоэффекта в микрокристалле, доказано прямыми опытами. Это означает, что в первом приближении механизм спектральной сенсibilизации согласуется с теорией Герни—Мотта.

3. Основные характеристики фотографического процесса

Уже на первых этапах развития фотографии возникла необходимость дать качественную оценку фотографическим материалам. По мере совершенствования фотографического процесса и расширения номенклатуры светочувствительных веществ, роста их потребления эта необходимость стала еще более насущной. Фотографический процесс характеризуют при помощи довольно большого количества параметров, определяемых с применением стандартных методик. Эти параметры подразделяют на две группы.

К первой группе относятся параметры, характеризующие фотографические свойства эмульсионных или других светочувствительных слоев, такие, как светочувствительность, контрастность, фотографическая широта, вуалеобразование. Эти параметры, называемые сенситометрическими, измеряют в процессе сенситометрических испытаний.

Вторую группу составляют параметры, характеризующие структурные свойства светочувствительного слоя, например зернистость, резкость, разрешающая способность, ореолообразование. Эти параметры измеряют при помощи структурометрических (микросенситометрических) испытаний.

В связи с тем, что в основе фотографического процесса лежит изменение свойств фотоматериала под действием света, основной его характеристикой следует считать способность реагировать на действие света, т. е. *светочувствительность*.

Под действием света на эмульсионный слой с последующим проявлением и фиксированием в слое создается стойкое фотографическое почернение. Оно образуется в результате избирательного восстановления до металлического серебра только тех частиц галогенида серебра, которые получили необходимое фотохимическое изменение. Эмульсионный слой состоит из частиц галогенида серебра, поэтому и проявленный слой сохраняет зернистую структуру.

При прохождении света через проявленный слой агрегаты серебра не только экранируют световой поток, но и частично его рассеивают, что в сумме вызывает потемнение слоя. Следовательно, фотографическое почернение может быть измерено двумя способами: определе-

нием количества проявленного серебра на единице площади или фотометрическим измерением степени ослабления света, прошедшего через эмульсионный слой. Второй путь более приемлем, так как его легче реализовать. Впервые фотометрический метод применил в 1878 г. Р. Эбнай; теоретическое его обоснование было сделано Ч. Хертером и Дж. Дриффилдом в 1890 г.; однако практическое решение этой проблемы относится к 1925 г., когда в Париже на Международном конгрессе по фотографии была рекомендована стандартная методика.

Сенситометрические характеристики черно-белых фотографических материалов

Термин *сенситометрия* происходит от латинского *sensitivus* — чувствительный и греческого *metreo* — измеряю. Сенситометрические испытания включают следующие этапы:

- экспонирование материала в специальных приборах — сенситометрах, обеспечивающих строго заданные экспозиции, возрастающие или убывающие по определенному закону;

- проявление материала в стандартных условиях;

- измерение плотности почернения слоя или оптической плотности (D);

- построение графика зависимости оптической плотности от количества освещения (характеристической кривой);

- определение по характеристической кривой значений сенситометрических характеристик фотоматериала.

При экспонировании в сенситометре различным участкам фотоматериала сообщают разные, но точно известные количества световой энергии, которые изменяются от участка к участку по определенной закономерности. Обычно весь ряд экспозиций создают за один цикл экспонирования, при этом свет, прежде чем достичь фотоматериала, проходит через оптический ослабитель, поглощающий свет в разной, но точно известной степени. Такой ослабитель называют оптическим клином. Оптические клинья бывают непрерывные и ступенчатые (рис. 11), но и в том, и в другом случае ослабление проходящего светового потока пропорционально толщине соответствующего участка клина l , так как прозрачность соседних участков клина отличается на постоянную величину, называемую константой клина.

При экспонировании применяют источники света со строго оговоренными характеристиками, чаще всего лампы накаливания при определенной цветовой температуре нити. Используют светофильтры, которые либо максимально приближают свет лампы к дневному, либо имеют ярко выраженную полосу поглощения в синей, желтой или красной зоне спектра. Цветные светофильтры применяют только при специальных сенситометрических испытаниях. При общих сенситометрических испытаниях условия экспонирования должны быть максимально приближены к применяемым на практике.

Независимо от спектрального состава света при экспонировании в сенситометре всегда с высокой точностью измеряют освещенность фотоматериала за наиболее прозрачным участком клина. Зная толщину любого другого участка клина, а следовательно, его ослабляющую способность, легко определить освещенность фотоматериала, находящегося под этим участком клина.

Напомним, что фотографическое почернение зависит от условий освещения при экспонировании, и в первую очередь от количества освещения H . Эта зависимость выражается формулой $H = \lg(Et)$, где E — освещенность в плоскости светочувствительного слоя; t — время экспонирования. Почернение, а следовательно, и оптическая плотность D фотографического изображения зависят также от условий проявления: состава проявителя, температуры и времени проявления. После экспонирования в сенситометре материал проявляют строго в заданных условиях, обеспечивающих максимальную воспроизводимость результатов. Эти условия для разных типов фотоматериалов различны и должны приближаться к встречающимся на практике.

В результате проявления получают сенситограмму (рис. 12), представляющую собой набор участков, называемых полями сенситограммы, обладающих различной оптической плотностью. Оптическая плотность, которую измеряют в специальном приборе — денситометре (от латинского *densitas* — плотность), — связана с прямым почернением фотографического слоя следующим образом. Если на поле сенситограммы падает световой поток Φ_0 , то после прохождения через поле этот поток, обозначенный Φ , ослабляется и ослабление зависит от данного почернения. Мерой почернения служит оптическая плотность, определяемая как $D = \lg(\Phi_0/\Phi)$. Например, зная, что оптическая плотность данного поля сенситограммы

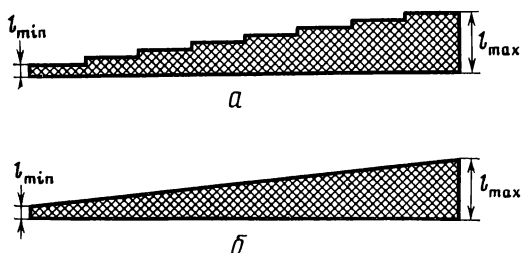


Рис. 11. Оптические клинья

a — ступенчатый;
б — непрерывный клин

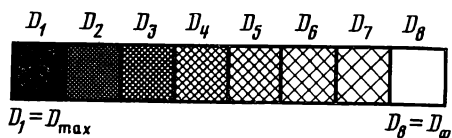


Рис. 12. Сенситограмма

равна 2,0, легко подсчитать, что световой поток ослабляется этим полем в 100 раз ($\lg 100 = 2,0$).

Результаты измерения плотностей всех полей сенситограммы принято представлять на графике, где по оси абсцисс отложен десятичный логарифм количества освещения (экспозиции) $\lg H$, а по оси ординат — оптическая плотность почернения D . Логарифмическую шкалу используют для того, чтобы уменьшить длину кривой и наглядно представить возрастание оптической плотности при соответствующем изменении количества освещения. Указанный график зависимости $D = f(\lg H)$ получил название характеристической кривой. Обычно этот график строят на стандартном сенситометрическом бланке (рис. 13), удобном как для построения сенситометрической кривой, так и для определения по ней характеристик материала. Характеристическая кривая, впервые предложенная в 1891 г. Ч. Хертером и Дж. Дриффилдом для оценки сенситометрических характеристик, и в наши дни является основой количественного метода определения свойств фотоматериала.

На рис. 14 изображена типичная характеристическая кривая с обозначенными четырьмя областями: AB — начальная (область недодержек), точка A — порог почернения, граничащий с минимальной оптической плотностью D_0 (плотность вуали); BC — прямолинейная (область пропорциональной передачи); CE — начало соляризации¹

¹ Эффект соляризации заключается в том, что при очень больших передержках фотолитически восстанавливается значительно больше серебра, чем это необходимо, чтобы инициировать проявление

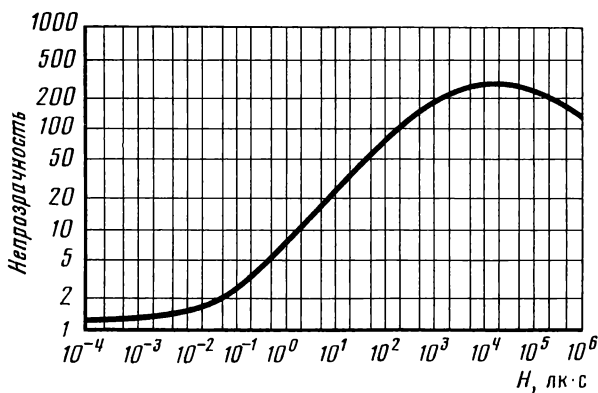


Рис. 13. Характеристическая кривая

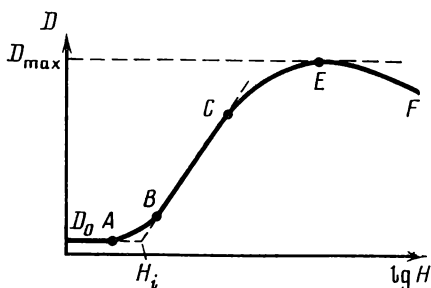


Рис. 14. Характеристическая кривая с обозначением ее основных областей

(область передержек), верхняя точка E — максимальная оптическая плотность D_{\max} , граничащая с соляризацией EF .

Точка A , в которой на слое впервые обнаруживают почернение, т. е. значение D начинает отличаться от значений, лежащих на горизонтальном участке кривой, называется *порогом почернения*. До этой точки плотность, хотя и не равна нулю, но одинакова при всех экспозициях, а значит не является следствием экспонирования. Эта величина складывается из плотности фона \bar{D}_ϕ и плотности вуали D_0 . Плотность фона появляется в результате

ние. Теоретически возможно, что восстановится все серебро на поверхности микрокристалла, однако на практике такая ситуация маловероятна. Тем не менее большие передержки возможны и приводят к тому, что потенциальные возможности проявления, или, как говорят, проявляемость микрокристалла, снижаются. В результате после достижения некоторого значения экспозиции плотность почернения уменьшается.

поглощения света подложкой, а также желатиной, часть которой остается на подложке даже после самой тщательной обработки материала. Плотность вуали обусловлена количеством серебра, восстановившегося на участке, который не подвергся экспозиции. Как правило, плотность вуали зависит от времени второго (химического) созревания: чем больше «передержка» при этом созревании, тем выше D_0 . К другим причинам, вызывающим вуаль, относятся перепроявление слоя и воздействие внешних факторов (влаги, атмосферные загрязнения, радиоактивные излучения) на эмульсионный слой за время между его изготовлением и использованием.

Характеристическая кривая позволяет определять светочувствительность, контрастность, фотографическую широту и плотность вуали фотоматериала.

Для нахождения светочувствительности S на характеристической кривой выбирают определенную точку, соответствующую определенной плотности, называемой критериальной плотностью (см. ниже), и опускают из нее перпендикуляр на ось абсцисс. Точка пересечения соответствует критериальной экспозиции $H_{кр}$. В сенситометрии принято экспозицию выражать в люкс-секундах ($лк \cdot с$), несмотря на то, что люксы характеризуют освещенность только в видимой зоне спектра. При экспонировании ультрафиолетовым, инфракрасным излучением или излучением отдельных частей видимой зоны спектра освещенность выражается в энергетических единицах, обычно в джоулях (Дж). Тем не менее в практической сенситометрии и в фотографии вообще освещенность выражают в люксах (отсюда и название прибора — люксметр), а экспозицию в люкс-секундах.

Итак, для нахождения светочувствительности необходимо задаться определенной критериальной плотностью. Ее величина для различных сенситометрических систем различна. В настоящее время применяют три сенситометрические системы: немецкую DIN (введена в 1934 г.), американскую ASA (введена в 1947 г.) и советскую ГОСТ (принята в 1944 г.). В СССР для черно-белых кино- и фотопленок общего назначения критериальная плотность $D_{кр}$ принята равной $0,1 + D_0$, т. е. плотность почернения превышает плотность вуали на 0,1. Для аэрофотопленок $D_{кр} = 0,85 + D_0$.

Определив по графику $D = f(\lg H)$ критериальную экспозицию $H_{кр}$, рассчитывают по формуле светочувствительность S , выражаемую в СССР в ед. ГОСТа. Свето-

Таблица 4. Соотношение величин светочувствительности в различных системах

Ед. ГОСТ	Усл. ед. ASA	Усл. град. DIN	Ед. ГОСТ	Усл. ед. ASA	Усл. град. DIN
1,4	1,3	2	250	320	26
2,8	2,5	5	400	400	27
5,5	5	8	700	630	29
11	10	11	800	800	30
22	20	14	1400	1250	32
32	40	17	2800	2500	35
65	80	20	5600	5000	38
130	160	23			

чувствительность всех пленок, кроме кионегативных, рассчитывают по формуле $S = 0,8/H_{кр}$, для кионегативных пленок чувствительность определяют по формуле $S = 0,5/H_{кр}$, для аэрофотопленок $S = 10/H_{кр}$. Величину светочувствительности фотоматериала мы встречаем на упаковке фотопленок. Например, светочувствительность пленки «Фото-65» равна 65 ед. ГОСТа, «Фото-130» — в 2 раза выше и т. д.

В сенситометрических системах, принятых в других странах, подсчет светочувствительности более сложен. Например, система DIN предусматривает использование формулы $10 \lg H_0/H_{кр}$, где $H_0 = 1$ лк · с. В системе ASA критериальную точку определяют по количеству освещения в точке характеристической кривой, для которой градиент составляет 0,3 от среднего градиента при логарифме экспозиции, равном 0,3. При этом для определения этой точки необходимо прибегать к графическим построениям на характеристической кривой.

Применение в разных системах различных методов расчета светочувствительности затрудняет переход от одних единиц светочувствительности к другим. Поэтому для перевода единиц используют справочные таблицы (табл. 4). В последние годы на упаковке фотографических пленок общего назначения указывают светочувствительность в единицах ГОСТ, DIN и ASA.

Другим важным параметром фотоматериала, определяемым по характеристической кривой, является *коэффициент контрастности*, обозначаемый греческой буквой γ . Фотолюбители знают, что коэффициент контрастности в значительной степени определяет применимость материала для тех или иных целей, например для портретной съемки, репродуцирования и т. д. На упаковке

фотобумаг указывают контрастность эмульсионного слоя: мягкая, нормальная, контрастная и т. д.

На характеристической кривой коэффициент контрастности γ определяют как тангенс угла α , образованного прямолинейным участком характеристической кривой с осью $\lg H$ (рис. 15). Кроме указанного графического метода, коэффициент контрастности может быть рассчитан по уравнению

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha \frac{D_2 - D_1}{\lg H_2 - \lg H_1},$$

при этом значения, необходимые для решения этого уравнения, снимают непосредственно с характеристической кривой. Для практических целей не всегда необходим точный расчет γ , а достаточно визуального контроля. Очевидно, что чем больше угол α , тем выше контрастность материала, а значит тем меньше интервал оптических плотностей, который может быть передан данным материалом.

Еще одним важным параметром является так называемая *фотографическая широта*, т. е. разность $\lg H$ для начала и конца прямолинейного участка. На характеристической кривой прямолинейный участок часто называют областью пропорционального воспроизведения, или фотографической широтой L . Величина L для данной характеристической кривой выражает диапазон экспозиций (или их логарифмов), в котором достигается пропорциональное воспроизведение, т. е. наибольший интервал яркостей, который светочувствительный материал может воспроизвести без нарушения пропорциональности яркостей объекта. При этом следует учитывать, что передача экспозиций в изображении равносильна передаче яркостей в объекте съемки. Фотографическую широту рассчитывают следующим образом (см. рис. 15): $L = \lg H_2 - \lg H_1$ (в логарифмических единицах) или $L = H_2/H_1$ (в единицах экспозиции).

Вне прямолинейного участка передача деталей будет всегда хуже, чем в его пределах, поэтому для получения хорошего снимка важно иметь фотоматериал с возможно большей фотографической широтой. Кроме того, используя материал с большой широтой, можно не бояться небольших погрешностей в выборе экспозиции. Большая фотографическая широта может быть реализована на материалах с умеренной контрастностью.

Из изложенного видно, что характеристическая кривая по существу представляет собой объединенную и самую общую форму записи основных сенситометрических характеристик фотоматериала, которые необходимо учитывать при съемке: светочувствительность, контрастность, фотографическая широта, вуалеобразование.

Структурометрические характеристики черно-белых фотографических материалов

Проявленное изображение состоит из скопления частиц металлического серебра, хотя и воспринимается невооруженным глазом как сплошное (рисунок на вклейке, *а*). При увеличении в десятки раз неоднородность изображения становится заметной (тот же рисунок, *б*, *в*), а при увеличении приблизительно в 2500 раз видны отдельные частицы серебра (тот же рисунок, *г*). Неоднородность, или зернистость, изображения во многом зависит от природы проявляющего вещества. Например, метол и диаминофенол образуют компактные массы тонких волокон, гидрохинон и его производные способствуют образованию более грубых волокон, но, независимо от строения проявляющего вещества, частицы серебра имеют волокнистую структуру (тот же рисунок, *д*).

Фотографическое изображение состоит из частиц серебра и желатины, которые имеют различные показатели преломления (соответственно 2,4 и 1,5). Это обстоятельство вызывает светорассеяние, начинающееся с момента вхождения пучка в слой. Светорассеяние вызвано многократным отражением и дифракцией, т. е. преломлением света, чему способствует большая концентрация микрокристаллов галогенида серебра. Светорассеяние оказывает вредное действие на качество фотографического изображения уже на стадии экспонирования, хотя визуально его можно обнаружить только после проявления изображения. Дело в том, что рассеянные лучи создают скрытое изображение также и в микрокристаллах галогенида серебра, не подвергнутых прямому действию света. После проявления выявляются такие побочные эффекты, как *ореолообразование*, ухудшение резкости и разрешающей способности.

Светорассеяние в эмульсионном слое не желательно прежде всего из-за образования диффузного ореола, к которому добавляется еще оптическое явление, вызванное полным внутренним отражением от нижней поверхности

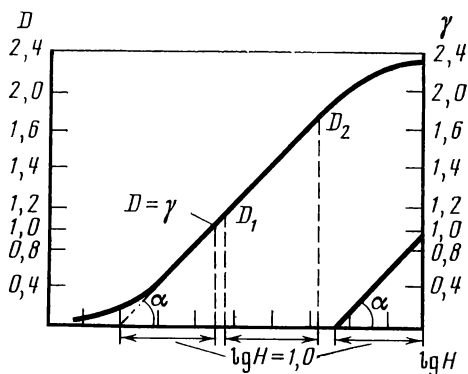


Рис. 15. Графический метод определения коэффициента контрастности γ

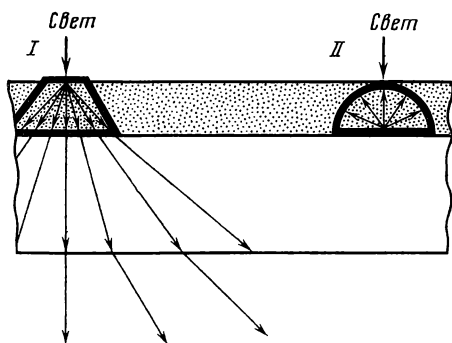


Рис. 16. Схема образования ореолов диффузного рассеяния (I) и отражения (II)

подложки (граница стекло—воздух). Изолированно картину ореолообразования можно показать, если подействовать на эмульсионный слой узким ярким пучком света, создающим точечное изображение. Вообще же такое явление возникает при фотографировании любых многодетальных объектов, содержащих яркие элементы. Из сказанного выше следует, что по характеру и происхождению различаются два типа ореолов: диффузные и ореолы отражения.

На рис. 16 схематически показано возникновение такого сложного ореола. При этом ореол рассеяния образуется непосредственно на границе оптического изображения и затем сходит на нет на сравнительно малом расстоянии, тогда как ореол отражения появляется на некотором расстоянии, которое зависит от толщины подложки, особенно четко он виден на фотопластинках.

Для устранения вредного влияния ореола было предложено несколько способов. Так, например, некоторое

время назад в эмульсию вводили желтый краситель, поглощающий рассеивающие лучи. В настоящее время применяют противоореольные контрслои, которые наносят на тыльную поверхность подложки. В состав контрслоя входит композиция из трех водорастворимых красителей, спектры поглощения которых перекрывают видимую область спектра. При химической обработке пленки красители удаляются из контрслоя. Для устранения ореола отражения на фотопластинки между подложкой и слоем галогенсеребряной эмульсии наносят подслой из низкочувствительной эмульсии с низкой концентрацией микрокристаллов и вследствие этого со слабо выраженным светорассеянием. Кроме того, в подслой или контрслой вводят противоореольные красители, которые обесцвечиваются в щелочном проявителе.

Ореолы отражения наблюдаются также у фотобумаги; свет, прошедший через слой, диффузно отражается от подложки и снова проходит через тот же слой; кроме того, имеют значение вторичные отражения. Устранению этого явления может способствовать введение в эмульсию красителя, который вымывается при обработке.

Существуют различные методы определения ореольности; один из них состоит в следующем: фотослой освещают через ступенчатый оптический клин, под который подложена узкая полоска из непрозрачного материала (например, станиоля); на полученной «ореолограмме» отсчитывают пороги почернения и начала ореола; их отношение будет выражать величину, характеризующую ореольность слоя.

В результате светорассеяния ухудшается также зернистость изображения. Следует различать зернистость и гранулярность изображения. *Зернистость* является субъективным ощущением неоднородности изображения, возникающим в глазу наблюдателя. *Гранулярность* — это неоднородность изображения, обусловленная частицами серебряного слоя, которая может быть измерена физическими методами.

Для измерения гранулярности могут быть использованы микроденситометрические и денситометрические методы, а также визуальные с проекционным увеличением.

Микроденситометрические методы основаны на применении приборов — микроденситометров, позволяющих измерять оптическую плотность на участках, ширина которых составляет доли миллиметра, т. е. практически в точке. На этих приборах получают сведения о средне-

квадратичном значении отклонений оптической плотности от среднего значения. Эти отклонения вызваны гранулярностью слоя, поэтому полученные среднеквадратичные значения являются параметрами, определяющими гранулярность.

Денситометрические методы основаны на определении коэффициента Калье, т. е. отношения регулярной оптической плотности к диффузной. Измерение обоих видов плотностей важно для практической фотографии. Представим себе, что в фотографический слой входит единичный луч света. Из слоя выходит уже не один луч, а система лучей, рассеянных частицами серебра в различных направлениях. При этом только часть лучей выходит в том же направлении, что и падающий (рис. 17). Если измерить только эти прямые лучи, оптическая плотность почернения получится большей, чем она есть на самом деле, так как пропускание будет меньше. Если же при измерении учитывается весь световой поток, рассеянный слоем, плотность почернения получится значительно ближе к реальной. Плотность, измеренную в параллельном пучке прямых лучей, называют *регулярной оптической плотностью* и обозначают D_{\parallel} ; плотность, измеренную в рассеянном световом потоке, называют *диффузной оптической плотностью* и обозначают $D_{\#}$. Отношение $D_{\parallel}/D_{\#}$ называют коэффициентом Калье, который возрастает с увеличением гранулярности почернения. Конечно, легче сделать оптический прибор для измерения регулярной плотности, однако в практических целях желательно измерять диффузную плотность. Дело в том, что при контактной печати фотобумага воспринимает прямой и рассеянный свет, а при проекционной печати объектив находится на некотором расстоянии от изображения, поэтому не может собрать весь рассеянный почернением свет. В этом случае значение эффективной оптической плотности находится между D_{\parallel} и $D_{\#}$.

Проекционные методы измерения гранулярности основаны на визуальном сравнении почернения, увеличенного до появления зернистой структуры, с исходным почернением, проявленным до оптической плотности, равной 0,5.

Еще одним следствием светорассеяния является ухудшение резкости на краях оптического изображения. Это явление называют в фотографии *краевым эффектом*. Если объект, имеющий ровный край, например лезвие бритвы, приложить к светочувствительному слою и произвести

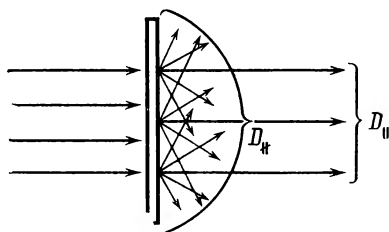
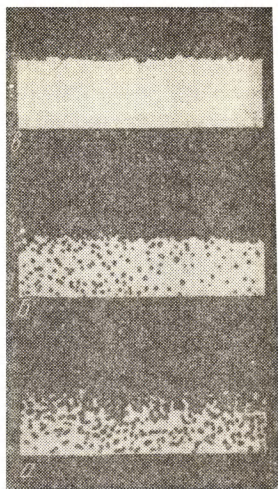


Рис. 17. Рассеяние света фотографическим почернением и определение регулярной $D_{||}$ и диффузной $D_{\#}$ оптических плотностей

Рис. 18. Размытие изображений края бритвы, полученных на высокочувствительной (а), среднечувствительной (б) и низкочувствительной (в) эмульсии



короткое экспонирование, линия раздела экспонированного и неэкспонированного участков после проявления будет казаться резкой. Однако даже при небольшом увеличении зернистая структура изображения делает эту линию неровной (рис. 18). С увеличением экспозиции зернистость возрастает, следовательно, резкость изображения снижается.

При прочих равных условиях резкость изображения будет ниже на высокочувствительных эмульсиях (см. рис. 18). Этот факт объясняется тем, что высокочувствительные эмульсии, во-первых, содержат микрокристаллы, менее однородные по величине, во-вторых, средний размер микрокристаллов таких эмульсий больше, чем у низкочувствительных. Обе эти причины способствуют большому светорассеянию в высокочувствительных эмульсиях.

Ухудшение резкости на краях изображения — краевой эффект — возникает не только в результате светорассеяния, но и в результате пограничных явлений, имеющих место при химической обработке слоя. Дело в том, что свежий, т. е. неистощенный, проявитель, богатый неокисленными проявляющими веществами, диффундирует к сильно освещенным при экспонировании участкам и усиливает процесс восстановления серебра на границе сильно и слабо освещенных полей. В то же время продукты реакции проявления, тормозящие восстановительный процесс, диффундируют к слабо освещенным участкам и

вызывают задержку проявления. В результате на краю сильно освещенного участка наблюдается уменьшение D (эффект Каймо), на остальных участках — увеличение оптической плотности D (эффект обрамления).

При использовании «энергичных» проявителей, содержащих проявляющие вещества с высокой активностью, краевые эффекты практически не наблюдаются, напротив, в слабощелочных или разбавленных проявителях они возникают вполне отчетливо, особенно в начале проявления. Однако химические пограничные эффекты часто противодействуют диффузному (под действием света) расплыванию изображения, т. е. улучшают резкость.

С резкостью изображения тесно связана *разрешающая способность* фотографического слоя, хотя зависимость между этими двумя параметрами и не является прямой. Разрешающей способностью R называют способность фотографического слоя резко передавать, или «разрешать», мелкие детали. Количественно R выражают расстоянием между изображениями двух соседних линий, которые могут быть раздельно воспроизведены слоем. Обычно разрешающую способность принято выражать как величину, обратную этому расстоянию (в мм^{-1}). Тогда чем больше число линий, которые могут быть воспроизведены, т. е. чем больше расстояние между линиями, тем выше разрешающая способность. При условии что линии разделены промежутками, равными им по ширине, разрешающую способность можно выразить числом линий на миллиметр.

Разрешающую способность измеряют методами резольвотрии (от латинского *resolve* — разрешать), основанными на фотографировании тест-объекта, или миры. Миры представляют собой совокупность черных фигур разного размера, обычно это чередующиеся штрихи и пробелы, закономерно изменяющиеся по частоте и величине (рис. 19). Тест-объект, кроме штриховых элементов, может содержать элементы других видов, например точки, толстые линии и др. Приборы для фотографирования при резольвотрических испытаниях называют резольвометрами.

Разрешающая способность зависит от величины зернистости (возрастает с уменьшением зерен) и толщины эмульсионного слоя. При чрезмерной толщине из-за многократного рассеяния света уменьшается резкость изображения, однако в слишком тонком эмульсионном слое четкость контуров изображения также уменьшается из-за

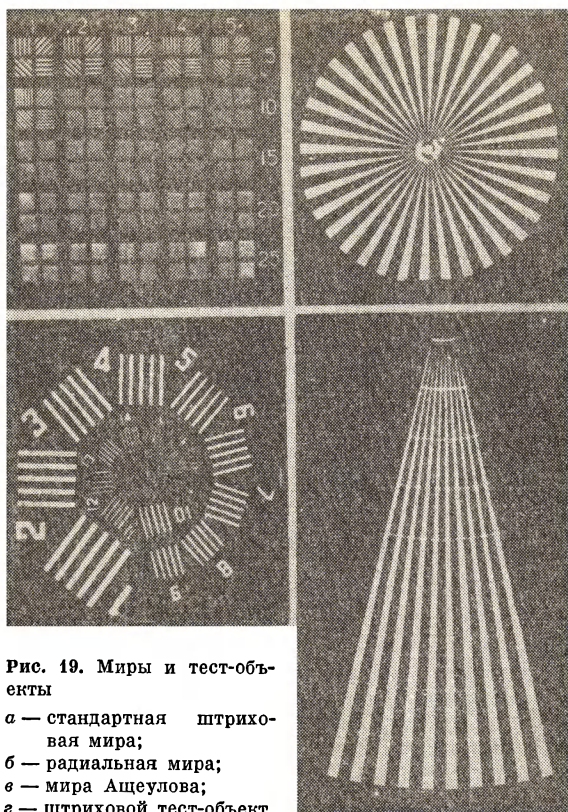


Рис. 19. Миры и тест-объекты

- а — стандартная штриховая мира;
- б — радиальная мира;
- в — мира Ащеулова;
- г — штриховой тест-объект

светорассеяния. В обоих случаях разрешение снижается. При увеличении экспозиции разрешающая способность уменьшается в результате нерезкости изображения. С увеличением контрастности тест-объекта повышается измеренное разрешение слоя.

Современные кинофотоматериалы содержат эмульсионные слои с разрешающей способностью, варьируемой в широких пределах в зависимости от назначения. Например, киноплёнки имеют разрешающую способность $80\text{--}120\text{ мм}^{-1}$, аэроплёнки — до 700 мм^{-1} , фотоматериалы для голографии — $1000\text{--}10\,000\text{ мм}^{-1}$. Характеристики наиболее широко применяемых кинофотоматериалов даны в табл. I и II Приложения.

Значение и сущность визуализации скрытого изображения.

Фотографическое проявление

Непосредственный результат действия света на фотографический слой — скрытое изображение — принципиально невидимо не только невооруженным глазом, но и в любом оптическом микроскопе, так как размеры центров скрытого изображения ($10^{-7} - 10^{-8}$ см) лежат за пределами возможности оптического разрешения приборов. Для того чтобы прочесть информацию, записанную в фотографическом слое действием света, необходимо ее визуализировать, что осуществляется в процессе *фотографического проявления*.

Фотографическое проявление с *технической* стороны — способ весьма мощного усиления первоначальных результатов действия лучистой энергии на фотографический слой. С *химической* стороны фотографическое проявление — окислительно-восстановительная реакция, в результате которой серебро восстанавливается из ионного состояния в атомное, что в общем виде можно представить схемой



где Red^- — исходная и Ox — окисленная форма проявляющего вещества. Усиление полученного изображения осуществляется в процессе этой реакции. Степень усиления результатов действия света может быть очень велика, что можно показать следующим простым расчетом.

Если V , см^3 — объем эмульсионного микрокристалла, состоящего из галогенида серебра удельного веса d и молекулярной массы M , то число ионов Ag^+ в составе кристаллической решетки микрокристалла будет $VdNM^{-1}$, где N — число Авогадро ($6 \cdot 10^{23}$). Для того чтобы микрокристалл стал проявляемым, он должен поглотить α фотонов. В процессе проявления все ионы Ag^+ микрокристалла восстанавливаются до атомарного состояния. Следовательно, степень усиления K_{yc} , т. е. число атомов Ag , приходящихся на один израсходованный фотон, равна

$$K_{\text{yc}} = VdN/(M\alpha) \quad (1)$$

(величину K_{yc} называют также эффективным квантовым выходом фотографического процесса).

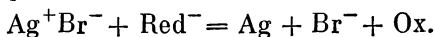
Опыт показывает, что, для того чтобы микрокристалл высокочувствительных слоев стал проявляемым, достаточно поглощения им четырех фотонов ($\alpha = 4$); средний объем V микрокристаллов таких слоев равен примерно 10^{-12} см³. Полагая, что микрокристалл состоит из AgBr ($d = 6,473$ г · см⁻³, $M = 187,8$), и подставляя указанные величины в формулу (1), получим $K_{yc} \simeq 5 \cdot 10^9$. Понятно, что для микрокристаллов меньшей светочувствительности ($\alpha > 4$) и (или) меньших размеров ($V < 10^{-12}$) степень усиления будет меньше и, напротив, для микрокристаллов большей светочувствительности ($\alpha < 4$) и (или) более крупных по размерам степень усиления (эффективный квантовый выход) будет еще больше. В литературе обычно приводятся значения K_{yc} , равные $10^5 - 10^{11}$ для разных фотоматериалов. Таким образом, если бы фотографическое проявление не было известно, выдержки или освещенности при фотографировании пришлось бы увеличить по меньшей мере в миллионы и миллиарды раз по сравнению с ныне применяемыми. При таких условиях, очевидно, фотография и кинематография не существовали бы.

Для образования фотографического изображения весьма важно то обстоятельство, что проявитель работает избирательно (селективно), в первую очередь он восстанавливает серебро тех микрокристаллов, в которых имеются центры скрытого изображения. Это объясняется тем, что серебряные частицы скрытого изображения и растущие в процессе проявления зародыши серебра оказывают каталитическое действие на окислительно-восстановительную реакцию (I). Поэтому участки слоя, получившие большую экспозицию, проявляются быстрее, чем участки, получившие меньшую экспозицию и, тем более, чем участки, вовсе неэкспонированные. Только при этих условиях возможна визуализация информации, записанной светом в слое.

Химическое проявление

Принято различать два типа фотографического проявления: *химическое* и *физическое*. Эти названия условны, так как в обоих случаях при проявлении протекают как химические, так и физические процессы.

При химическом проявлении происходит восстановление серебра из галогенида серебра эмульсионных микрокристаллов:



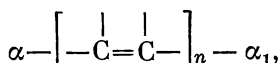
При физическом проявлении серебро восстанавливается на центрах проявления из растворенной соли серебра (или другого металла). В подавляющем большинстве случаев используют химическое проявление, к которому и относится дальнейшее изложение.

Фотографические проявители имеют, как правило, в своем составе: химический восстановитель (проявляющее вещество); вещество, создающее щелочную реакцию раствора (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH и т. п.); вещество, предохраняющее проявитель от быстрого окисления кислородом воздуха (обычно Na_2SO_3); противовуалирующее вещество, чаще всего KBr , иногда органическое (например, бензотриазол); растворитель (вода). Иногда в проявитель вводят некоторые вспомогательные вещества (смачиватель, дубитель и др.).

Проявляющим веществом может быть не любой химический восстановитель. Некоторые (например, Na_2SO_3) не в состоянии восстанавливать серебро эмульсионных микрокристаллов, другие (например, щелочной раствор SnCl_2) восстанавливают серебро неселективно, т. е. проявляют с одинаковой скоростью как экспонированные, так и неэкспонированные участки слоя. В настоящее время в качестве проявляющих веществ в основном используются органические соединения ароматического ряда.

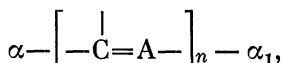
Связь структуры с проявляющей способностью органических соединений впервые установили в 90-х годах прошлого столетия братья А. и Л. Люмьер во Франции и М. Андресен в Германии, которые показали, что проявляющей способностью обладают ароматические соединения, содержащие по меньшей мере две «активные» группы (OH или NH_2) в орто- или пара-положении. Было найдено, что замещение водорода в OH -группе уничтожает ее активность; замещение водорода в NH_2 -группе электронодонорным заместителем усиливает, а электроноакцепторным — ослабляет активность группы; введение третьей (и т. д.) активной группы в молекулу усиливает проявляющую способность соединения.

Эти правила Кендалл (Англия) в 1936 г. распространил на алифатические соединения, указав, что проявляющей способностью обладают все соединения строения



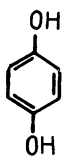
где α и α_1 — NH_2 - и OH -группы, а $n = 0, 1, 2, 3$. Строение проявляющих веществ ароматического ряда, содер-

жащих две активные группы в орто-положении, выражается этой формулой при $n = 1$, в пара-положении — при $n = 2$. При $n = 0$ это перекись водорода, гидроксилламин и гидразин, которые тоже обладают проявляющей способностью, при $n = 1$ это ароматические соединения. В 1954 г. Пельц преобразовал формулу Кендалла:

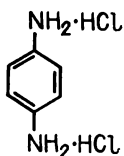


где А может быть атомом не только углерода, но и азота. Таким образом, Пельц распространил правило Кендалла на гетероциклические соединения.

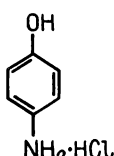
Среди алифатических и гетероциклических соединений проявляющей способностью обладают аскорбиновая и окситетрановая кислоты, оксиаминопиридин, оксиаминопиримидин и многие другие. Однако в настоящее время по-прежнему наиболее широкое применение находят оксиаминопроизводные ароматического ряда. Ниже приведены химические формулы наиболее употребительных проявляющих веществ:



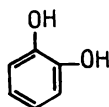
I



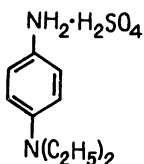
II



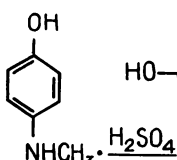
III



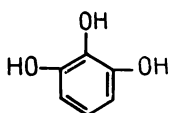
IV



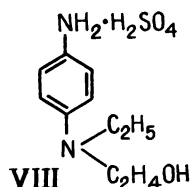
V



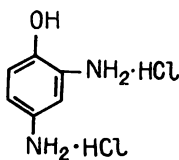
VI



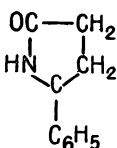
VII



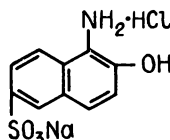
VIII



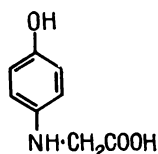
IX



X



XI



XII

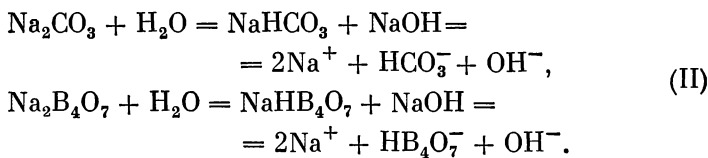
I — гидрохинон; II — дигидрохлорид пара-фенилендиамин;а;

- III — гидрохлорид пара-аминофенола;
 IV — пирокатехин (орто-дихлорбензол);
 V — цветное проявляющее вещество ЦПВ-1 (диэтил-1,4-диаминобензолсульфат);
 VI — метол (N-метил-пара-аминофенолсульфат);
 VII — пирогаллол (1,2,3-триоксидбензол);
 VIII — цветное проявляющее вещество ЦПВ-2 (этилоксиэтил-1,4-диаминобензолсульфат);
 IX — амидол (дигидрохлорид 2,4-диаминофенола);
 X — фенидон (2-фенилпиразолидон-5);
 XI — эйконоген (натриевая соль 1-амино-2-оксинафталин-6-сульфо-кислоты);
 XII — глицин (пара-оксифениламиноуксусная кислота).

Так как группа NH_2 (и ее производные) обладает основными свойствами, соединения, содержащие эту группу, кристаллизуются и поступают в употребление обычно в виде сернокислых или солянокислых солей.

Из всех соединений, приведенных здесь, только строение фенидона не удовлетворяет формулам Кендалла и Пельца. Но фенидон сам по себе проявляет очень слабо и употребляется лишь в супераддитивных смесях (см. ниже), главным образом в сочетании с гидрохиноном.

Для создания щелочной реакции проявляющего раствора чаще всего используют соли слабых кислот и сильных оснований (сода, поташ, бура), которые в водном растворе в результате гидролиза дают некоторое количество ионов OH^- , создающих щелочную реакцию раствора (едкие щелочи NaOH и KOH применяют редко, в основном в быстро работающих проявителях, см. ниже):



Степень щелочности раствора оценивается величиной pH . Как известно,

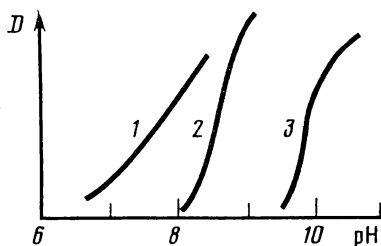
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-],$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — концентрации в растворе соответственно ионов H^+ и OH^- . При комнатной температуре (25°C) $\text{pH} + \text{pOH} \approx 14$. Поэтому, зная pH , мы тем самым можем определить pOH и, следовательно, концентрацию ионов OH^- :

pH	$[\text{H}^+],$ моль · л ⁻¹	$[\text{OH}^-],$ моль · л ⁻¹	Среда
5	10^{-5}	10^{-9}	Кислая
7	10^{-7}	10^{-7}	Нейтральная
9	10^{-9}	10^{-5}	Щелочная
11	10^{-11}	10^{-3}	»

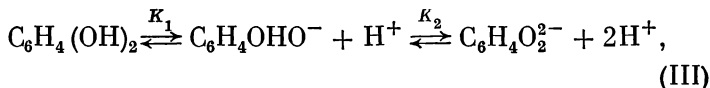
Рис. 20. Зависимость оптической плотности изображения от pH для различных проявителей

1 — метол;
2 — пирогаллол;
3 — гидрохинон



С увеличением щелочности раствора возрастает скорость проявления любым проявляющим веществом, но в разной степени в зависимости от состава его молекулы. Все оксибензолы (гидрохинон, пирокатехин и др.) в кислых и нейтральных растворах совершенно неактивны, они могут проявлять лишь в щелочных растворах, причем способность к проявлению быстро возрастает с увеличением pH (так, например, гидрохинон проявляет лишь при $\text{pH} \geq 9,5$). Вещества, в молекулах которых имеется активная аминогруппа (например, метол или амидол), способны проявлять в нейтральных и даже слабокислых растворах; с увеличением pH их проявляющая способность возрастает, но медленно. На рис. 20 приведены в виде примера кривые зависимости оптической плотности D нормально экспонированного слоя от величины pH трех проявителей при одной и той же продолжительности проявления. Как видно из рисунка, пирогаллол и гидрохинон начинают проявлять лишь в щелочном растворе (при pH 8 и 9,5 соответственно), а метол — при $\text{pH} \leq 7$.

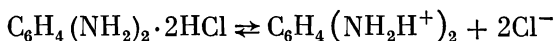
Влияние щелочности проявителя на его активность обусловлено тем, что органические проявляющие вещества — слабые кислоты (оксипроизводные) или основания (аминопроизводные), или амфотерные вещества (оксиаминопроизводные). В водных растворах они диссоциируют с образованием ионов водорода H^+ . Так, например, гидрохинон — двухосновная кислота — диссоциирует ступенчато:



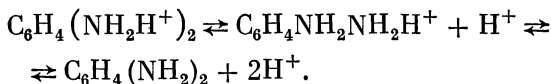
где K_1 и K_2 — константы первой и второй ступеней диссоциации, $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-10}$ и $K_2 = 3 \cdot 10^{-12}$ (эти значения показывают, что гидрохинон очень слабая кислота, более слабая, чем уксусная или угольная). В щелочном рас-

воре ионы H^+ связываются ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$), и приведенные равновесия (III) по мере увеличения щелочности раствора смещаются слева направо. При pH 12 весь гидрохинон в растворе находится в виде двухзарядных анионов ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$), при pH 10 около 18% гидрохинона находится в состоянии $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$, около 41% в виде $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHO}^-$ и 41% в виде молекул $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, при pH 8 весь гидрохинон в растворе находится в виде недиссоциированных молекул. Известно, что ионы $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$ обладают высокой проявляющей активностью, ионы $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHO}^-$ значительно меньшей, а молекулы $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ вообще не проявляют. Таким образом, понятно, почему с увеличением щелочности возрастает проявляющая активность гидрохинона.

Аналогичные отношения имеют место и в случае других проявляющих веществ. Так, диаминопроизводные (например, пара-фенилендиамин), как уже было упомянуто, в кристаллическом состоянии находятся в виде солянокислых или сернокислых солей, например $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$. В водном растворе они полностью диссоциируют на ионы:

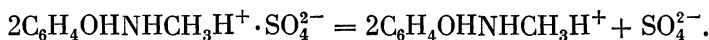


и далее, в зависимости от pH раствора,

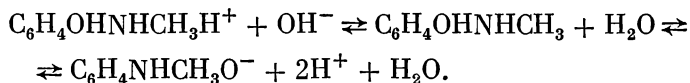


Последние равновесия по мере возрастания pH смещаются слева направо; проявляющей способностью обладают только молекулы $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Оксиаминопроизводные (например, метол) кристаллизуются также в виде солей, которые при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы:

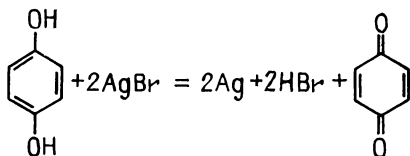


Катионы, далее, в зависимости от pH раствора диссоциируют:

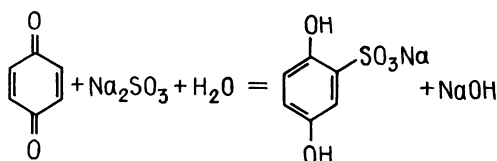


Проявляют главным образом анионы $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{O}^-$ и в некоторой степени молекулы $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHNHCH}_3$.

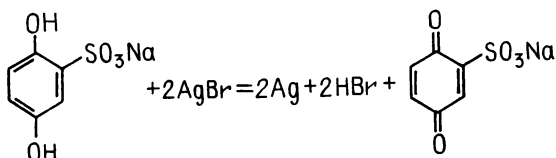
В проявлении участвуют не только проявляющие вещества, но и другие ингредиенты проявителя. Например, сульфит натрия Na_2SO_3 не только предохраняет проявляющее вещество от окисления кислородом воздуха, но и принимает непосредственное участие в процессе проявления скрытого изображения. Если в качестве проявляющего вещества взять гидрохинон, то процесс можно схематически представить следующим образом:



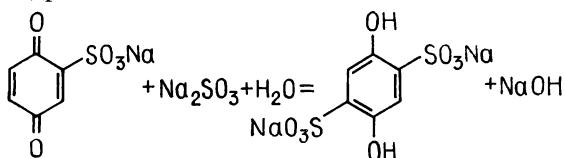
На этой стадии одна молекула гидрохинона восстанавливает два атома серебра, окисляясь до хинона (если проявляющее вещество — диаминопроизводное, то оно окисляется до диимина, а оксиаминопроизводное — до хинонимина). Образующийся хинон тотчас реагирует с сульфитом, давая натриевую соль моносulфoпроизводного проявляющего вещества (в нашем случае моносulфогидрохинона):



Моносulфогидрохинон в свою очередь способен восстановить еще два атома серебра, окисляясь до моносulфoхинона:

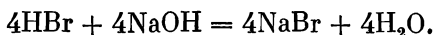


Моносulфoхинон, реагируя с сульфитом, образует дисulфогидрохинон:

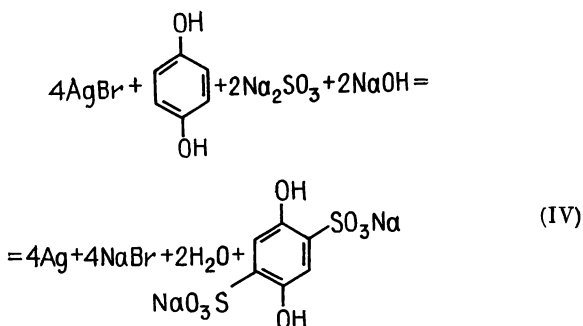


На этом процесс заканчивается, так как дисульфогидрохинон уже не в состоянии восстанавливать AgBr до серебра.

Образующаяся в результате этих реакций кислота HBr нейтрализуется щелочью, содержащейся в растворе:



Суммарный процесс может быть представлен следующим стехиометрическим уравнением:



Видно, что одна молекула проявляющего вещества в присутствии сульфита натрия способна восстановить четыре атома серебра и что в процессе проявления расходуется не только проявляющее вещество, но и сульфит натрия, и щелочь, а в проявителе накапливаются свободные ионы брома ($\text{NaBr} = \text{Na}^+ + \text{Br}^-$).

Все эти факторы ведут к постепенному падению активности проявляющего раствора в процессе его работы, что на практике означает истощение проявителя. Однако свойства рационально составленного проявителя остаются неизменными в течение относительно длительного времени его работы, что обусловлено достаточно большой кислотнo-основной, а также восстановительно-окислительной *буферной емкостью*¹ проявителей (для достижения некоторых специфических эффектов буферную емкость проявителей иногда намеренно снижают, см. ниже).

¹ Способность проявителя сохранять постоянную величину pH при добавлении кислоты или щелочи, а также восстановителя или окислителя.

Селективность фотографического проявления. Каталитическое действие серебра

Как уже было упомянуто, визуализация скрытого изображения возможна лишь при условии селективного (избирательного) проявления фотографического слоя, т. е. при условии, что скорость проявления экспонированных участков слоя (скорость проявления изображения) больше скорости проявления вуали. Степень избирательного действия проявителя (селективность проявления) U принято выражать формулой

$$U = K(v_i/v_f),$$

где K — коэффициент пропорциональности (обычно принимают $K = 100$); v_i и v_f — скорости проявления соответственно изображения (image) и вуали (fog).

Зависимость оптической плотности (D_i) участка слоя, получившего некоторую определенную экспозицию, от продолжительности проявления (t) в общем случае выражается кривой, показанной на рис. 21. Как видно из рисунка, на кривой имеется точка перегиба A ; от момента погружения слоя в проявитель ($t = 0$) до точки перегиба крутизна кривой, т. е. скорость проявления (dD/dt), возрастает, после этой точки — снижается. Продолжительность проявления — от момента погружения слоя в проявитель до момента, соответствующего точке перегиба кривой, — называется индукционным периодом (t_0). (В практической работе индукционным периодом обычно называют интервал времени от момента погружения слоя в проявитель до момента появления первых следов изображения.)

Величина индукционного периода зависит от многих факторов: от скорости проникновения проявителя в эмульсионный слой, от экспозиции, полученной данным участком слоя (рис. 22), от состава и концентрации проявляющего раствора и др. Величина t_0 существенно зависит от заряда аниона проявляющего вещества: чем выше заряд, тем больше t_0 . Так, например, гидрохинон, который обладает проявляющим действием, находясь главным образом в виде двухзарядного аниона (Red^{2-}), характеризуется значительно большим индукционным периодом, чем метол (Red^-) и тем более фенидон (Red). С увеличением экспозиции индукционный период сокращается. Введение в проявитель противовуалирующих веществ (КВг, бен-

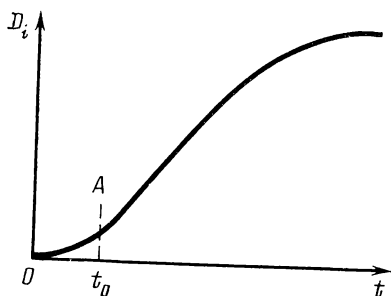


Рис. 21. Зависимость оптической плотности изображения D_i от продолжительности проявления t

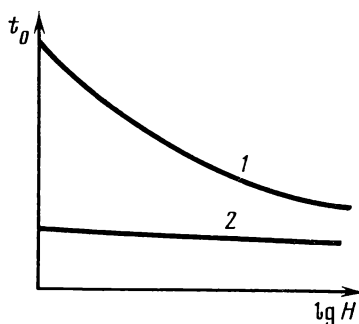


Рис. 22. Зависимость индукционного периода t_0 проявления слоя от экспозиции при проявлении в гидрохиноновом (1) и метоловом (2) проявителях

зотриазол и т. п.) приводит к возрастанию t_0 ; введение четвертичных аммонийных солей $N^+R_4X^-$, напротив, сокращает индукционный период проявления.

Любой фактор, тормозящий проявление вуали и не сказывающийся заметным образом на проявлении изображения, ведет к возрастанию селективности проявления. Наибольшее значение в этом отношении имеют противовуалирующие вещества (в первую очередь KBr), вводимые в проявитель. Ниже в качестве примера показано влияние KBr , введенного в проявитель, на величины селективности (U) проявления негативной фотопленки при двух температурах:

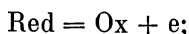
KBr , г/л	15°C	25°C
0	104	83
0,5	196	137
1	222	142
2	265	160
4	254	178

Здесь отчетливо прослеживается зависимость селективности проявления не только от концентрации KBr в проявителе, но и от температуры проявления: с повыше-

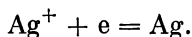
нием температуры селективность проявления снижается. Это объясняется тем, что температурные коэффициенты a проявления вуали больше, чем проявления изображения: $a_f = 2 \div 3$ и $a_i = 1,2 \div 1,5$ (температурный коэффициент a показывает, во сколько раз изменяется скорость проявления при изменении температуры на 10°). Поэтому, чтобы получить изображение, по возможности полностью свободное от вуали, проявление проводят при относительно низкой температуре ($10-15^\circ\text{C}$), но следует отметить, что при этом заметно возрастает необходимая продолжительность проявления.

Селективный (избирательный) характер фотографического проявления обусловлен специфическим (ускоряющим) действием частиц серебра скрытого изображения и центров проявления. Это — частицы гетерогенного катализатора. Не имея возможности здесь детально изложить механизм каталитического действия частиц серебра, ограничимся следующими общими сведениями.

Окислительно-восстановительная реакция при фотографическом проявлении протекает в две стадии: отдача электронов проявляющим веществом серебряному центру проявления [окисление проявляющего вещества, сопровождающееся выделением электронов (анодный процесс)]:



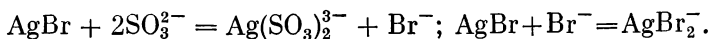
нейтрализация электронами ионов серебра [восстановление ионов серебра электронами (катодный процесс)]:



Ряд фактов убедительно свидетельствует, что центр проявления катализирует анодную стадию процесса, т. е. стадию отдачи электрона проявляющим веществом.

Наиболее вероятна следующая картина процесса. Молекулы или ионы проявляющего вещества Red диффундируют к поверхности серебряного зародыша и адсорбируются на нем (адсорбция проявляющих веществ на серебре показана в ряде исследований). Это — экзотермическая (с выделением тепла) активированная адсорбция, в результате которой ион (или молекула) Red претерпевает перестройку молекулярной структуры и отдает электрон серебряному центру. Электроны, перешедшие в частицу серебра — центр проявления, — могут восстанавливать как междоузельные ионы Ag^+ кристаллической решетки AgBr , так и ионы Ag^+ , перешедшие в раствор в результа-

те частичного растворения AgBr , например по схемам



Который из этих двух процессов преобладает (восстановление междоузельных или растворенных ионов Ag^+), зависит от состава проявляющего раствора (от наличия в нем растворителей).

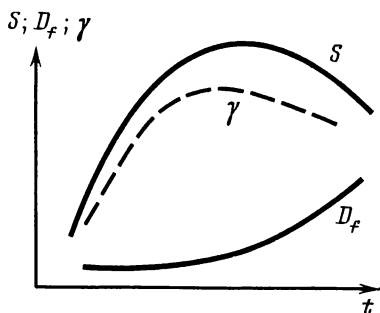
Влияние условий проявления на фотографические характеристики. Основы рецептуры проявителей

За более чем столетний период существования фотографии было предложено множество рецептов фотографических проявителей. Почти каждый старый фотограф-профессионал пользуется своими собственными проявителями, рецептуру которых он бережно хранит от посторонних глаз, так как, по его мнению, именно эти проявители обеспечивают высокое качество его мастерски выполненных фотографий. Начинаящий же фотограф, подавленный обилием рецептов проявителей, зачастую находится в полной растерянности и свои неудачи объясняет неправильным выбором проявителя; однако через некоторое время он становится скептиком и утверждает, что «все проявители работают одинаково».

Которое из этих мнений верно? Действительно ли выбор проявителя имеет исключительно большое значение для конечных фотографических результатов или, напротив, «все проявители работают одинаково»? Как часто бывает в подобных случаях, истина лежит где-то между этими двумя крайними утверждениями.

Неудачный выбор условий проявления может заведомо испортить результаты фотосъемки. Но было бы наивно думать, что любые ошибки при фотосъемке компенсируются изменением условий проявления; исправление этих ошибок в процессе проявления возможно лишь в ограниченных пределах. Существуют специальные проявители для проявления «недодержек» и «передержек», для лучшей проработки деталей в тенях, для увеличения контрастности изображения и т. д. Но возможности действия каждого из этих проявителей в соответствующем направлении относительно невелики. Вообще говоря, конечные результаты фотографирования в большей степени определяются свойствами светочувствительного материала и условиями фотосъемки, чем условиями проявле-

Рис. 23. Зависимость величин светочувствительности S , коэффициента контрастности γ и оптической плотности вуали D_f от продолжительности проявления



ния (включая выбор проявителя). Вместе с тем надо иметь в виду, что оптимальный фотографический результат может быть получен только при условии правильного выбора проявителя для данного светочувствительного материала и данных условий фотосъемки. Так, например, нормально заснятый кинопегатив должен быть проявлен в кинопегативном мелкозернистом проявителе, а штриховая репродукция — в контрастно работающем проявителе и т. д.

Результаты проявления в значительной степени зависят как от состава проявителя, так и от режима (температуры и продолжительности) проявления. Так как температурные коэффициенты проявления вуали больше, чем проявления изображения, всегда имеется опасность, что с повышением температуры чрезмерно возрастет вуалирование слоя. Что касается продолжительности проявления, то с ее увеличением значение светочувствительности S и коэффициента контрастности γ проходят через максимум, а плотность вуали D_f непрерывно растет (рис. 23).

В каждом отдельном случае существует некоторая определенная продолжительность проявления, при которой достигаются оптимальные фотографические результаты. Когда время проявления мало, снимок недопроявляется (малые оптические плотности, малый коэффициент контрастности, потеря деталей в тенях), при излишне длительном проявлении снимок перепроявляется (большие оптические плотности, сильная вуаль).

Известные в настоящее время проявители можно разбить на небольшое число групп в зависимости от их состава, свойств и назначения. Для обычной фотографической практики наибольшее значение имеют следующие

группы проявителей:

- общего назначения;
- мелкозернистые выравнивающие;
- быстрые;
- контрастные;
- сверхконтрастные.

Состав проявителей этих групп приведен в табл. 5 и табл. III Приложения. Состав проявляющих растворов каждой из указанных групп рационально обоснован. Проявители общего назначения (их можно назвать также «нормальными») служат для проявления нормально экспонированных снимков умеренной контрастности, не требующих большого увеличения; проявители всех других групп создаются путем частичного изменения состава нормальных проявителей.

Проявители общего назначения. Как было показано в ряде исследований, оптимальная концентрация проявляющего вещества в нормально работающем проявителе должна быть порядка 0,05 моль/л. При этой концентрации достигается оптимальная активность проявляющего раствора и достаточная окислительно-восстановительная буферная емкость (т. е. малая истощаемость в процессе работы активной формы проявляющего вещества в растворе).

Оптимальную концентрацию сульфита натрия можно установить, принимая во внимание стехиометрическое уравнение (IV), из которого следует, что на одну израсходованную молекулу проявляющего вещества расходуется две молекулы сульфита. Примерно такое же соотношение расходуемых количеств проявляющего вещества и сульфита имеет место при окислении проявителя кислородом воздуха. Следовательно, число молей сульфита в растворе должно быть вчетверо больше, чем проявляющего вещества, т. е. $0,05 \times 4 = 0,2$ моль/л.

Выбор и концентрация щелочного компонента определяются тем, какую степень щелочности (т. е. величину pH) мы хотим задать проявляющему раствору и какой кислотно-основной буферной емкостью должен обладать этот раствор. Едкие щелочи KOH, NaOH, как известно, в растворе диссоциируют полностью ($\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$), и концентрация ионов OH^- , определяющая щелочность раствора, практически равна концентрации растворенной щелочи. Взяв достаточную концентрацию едкой щелочи, можно получить весьма высокую щелочность раствора (pH 12—13), но при этом кислотно-основная бу-

Т а б л и ц а 5. Состав фотографических проявителей (г/л)

Составная часть	Общего назначения (рН 10—11)			Мелкозернистые выравниваю- щие (рН 8—9)				Контрастные (рН 12—13)		Сверхконт- растные (рН 9—10)		Быстрые (рН 12—13)		
	Н-1	ФТ-1	П-1	D-76	Agfa-12	ID-68	ПВ-4	реп- ро-2	D-8	D-85	ИП-3М	ORWO 36	Уил- кока	SD-27
Метол	1	—	2	2	8	—	0,25	—	—	—	—	5	—	5
Фенидон	—	0,2	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—	—	1,5	—
Гидрохинон	5	6	6	5	—	5	0,25	12,5	30	22,5	22,5	6	30	45
Сульфит натрия (безв.)	26	40	20	100	125	100	25	—	60	30	37,5	40	100	90
Метасульфит калия	—	—	—	—	—	—	—	12,5	—	2,6	—	—	—	—
Сода (безв.)	20	—	25	—	6	—	—	—	—	—	50	—	—	—
Поташ	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Едкий натр	—	—	—	—	—	—	0,65	18	25	—	—	16	25	40
Бура (крист.)	—	—	—	2	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
Борная кислота (крист.)	—	—	—	—	—	1	—	—	—	7,5	12	—	—	—
Бромид калия	1	6	4	—	2,5	1	6	12,5	20	1,6	2,5	1,5	3,5	10
Бензотриазол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1
Параформальдегид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ферная емкость (т. е. стабильность величины рН в процессе работы проявителя) таких растворов будет мала (рис. 24). При использовании соды, поташа, буры, образующих ионы OH^- в результате реакций гидролиза (II), невозможно достичь таких высоких значений рН, как с едкими щелочами, но кислотно-основная буферная емкость растворов будет достаточно велика (см. рис. 24). Опыт показывает, что для нормально работающих проявителей (оптимальная продолжительность проявления 5—8 мин) оптимальной является величина рН 10—11, для чего требуется 0,2—0,3 моль/л соды или поташа.

Требуемое количество противовуалирующего вещества зависит от склонности фотографического слоя к вуалированию. Бромид калия берут обычно в количествах 0,004—0,04 моль/л.

Таким образом, установлен следующий состав типового универсального нормально работающего проявителя (моль/л):

Проявляющее вещество	0,05
Сульфит натрия	0,2
Сода или поташ	0,2—0,3
Бромид калия	0,004—0,04

В пересчете на граммы имеем: 8,6 г метола или 5,5 г гидрохинона; 21—32 г соды (безв.) или 57—86 г соды (крист.); 25 г сульфита натрия (безв.) или 50 г сульфита натрия (крист.); 0,5—5 г бромида калия (на 1 л воды).

Среди проявителей общего назначения можно назвать негативные Н-1 (он же проявитель Чибисова) и ФТ-1, позитивный П-1 (см. табл. 5). Эти проявители создавались эмпирическим подбором количеств составных частей, но, как видно из табл. 5, состав их близок к типовому рецепту.

Проявители общего назначения называются также универсальными, потому что они могут быть использованы при проявлении любых изображений. Во всех случаях, при правильном использовании, будут получены удовлетворительные результаты (хотя, конечно, малоформатный негатив лучше проявлять в мелкозернистом выравнивающем проявителе, а штриховое или растровое изображение — в контрастном проявителе).

Заслуживает внимания то обстоятельство, что во многих проявителях гидрохинон применяется в сочетании с метолом или фенидоном. Это объясняется тем, что при

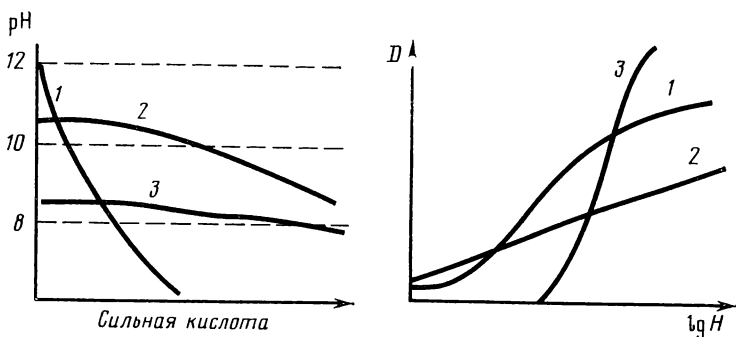


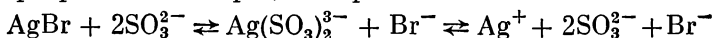
Рис. 24. Изменение pH щелочных растворов при добавлении к ним сильной кислоты

1 — раствор едкой щелочи NaOH или KOH; 2 — раствор соды или поташа Na_2CO_3 или K_2CO_3 ; 3 — раствор буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Рис. 25. Характеристические кривые фотографического слоя, проявленного в нормальном (1), выравнивающем (2) и в контрастном (3) проявителях

проявлении смешанными метол- или фенидон-гидрохиновыми проявителями наблюдается супераддитивное действие проявляющих веществ, под которым понимается эффект увеличения скорости проявления смесью двух веществ по сравнению с суммой скоростей проявления этими веществами, взятыми порознь.

Мелкозернистые выравнивающие проявители приобрели большое значение при проявлении малоформатных негативов (например, кинонегативов). Эти проявители (см. табл. 5) характеризуются большим содержанием сульфита и малой щелочностью (pH 8—9). Выравнивающее действие таких проявителей обусловлено их относительно малой кислотно-основной буферной емкостью: в процессе проявления pH проявителя в эмульсионном слое на сильно экспонированных участках снижается больше и проявление тормозится в большей степени, чем на слабо экспонированных участках, в результате чего удается хорошо проработать детали изображения в слабо экспонированных участках, не увеличивая в излишней степени контрастности всего изображения. Высокая концентрация Na_2SO_3 приводит к частичному растворению микрокристаллов в процессе проявления:



и ионы Ag^+ приходят к центру проявления через раствор

(по схеме «физического» проявления), результатом чего является высокая дисперсность проявленного серебра и, как следствие, малая зернистость изображения.

Были предложены также проявители с малой окислительно-восстановительной буферной емкостью, что достигается снижением концентрации проявляющего вещества, особенно при использовании проявителей с малой кислотно-основной и окислительно-восстановительной буферной емкостью; примером может служить проявитель ПВ-4.

Принцип получения выравнивающих мягко работающих проявителей и контрастно работающих проявителей поясняет рис. 25. Кривая 1 этого рисунка представляет характеристическую кривую фотографического слоя, проявленного в проявителе общего назначения. Для того чтобы обеспечить выравнивающее проявление, надо, очевидно, затормозить проявление сильно экспонированных участков слоя («света») и не препятствовать проявлению слабо экспонированных участков («тени»); результаты представлены кривой 2. Понятно, что, для того чтобы получить контрастное изображение (кривая 3), надо, напротив, затормозить проявление «теней» и интенсифицировать проявление «светов».

Контрастные проявители обычно применяют, во-первых, при печати изображений с очень вялых негативов и, во-вторых, при проявлении штриховых и растровых изображений. Требования, предъявляемые к проявителю и его составу, в этих двух случаях различны; типичными примерами могут служить соответственно проявители D-8 и репро-2 (см. табл. 5).

В качестве проявляющего вещества в названных контрастных проявителях применяют гидрохинон, для которого характерен длительный индукционный период проявления (t_0), сильно зависящий от экспозиции (в противоположность метолу и супераддитивным смесям, см. рис. 21). Это приводит к тому, что при некоторых условиях, при данной продолжительности проявления, сильно экспонированный участок слоя может быть проявлен уже практически полностью, а проявление слабо экспонированного участка едва начинается. Понятно, что в этом случае можно получить высокий коэффициент контрастности при относительно малой области недодержек характеристической кривой. Для контрастных проявителей группы D-8, репро-2 и группы «лит» характерна высокая концентрация противовуалирующего вещества (в дан-

ном случае KBr, иногда вводят также бензотриазол или другое органическое противовуалирующее вещество), что приводит к торможению проявления неэкспонированных и слабоэкспонированных участков слоя и, как следствие, к повышению контраста изображения. Для контрастных проявителей, используемых для проявления вялых негативов, характерны также высокая концентрация проявляющего вещества и использование едкой щелочи для создания большого рН раствора (12—13).

На другом принципе основано действие *сверхконтрастных проявителей* типа D-85 или ИП-3М, осуществляющих так называемое инфекционное проявление фотопленок типа «лит». Для этих проявителей характерна весьма малая, но хорошо забуференная концентрация свободных ионов SO_3^{2-} в растворе, так как они в основном связаны параформальдегидом в виде формальдегидбисульфита. Малая концентрация SO_3^{2-} -ионов недостаточна для связывания всех весьма активных анион-радикалов семихинона ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^\cdot$), образующихся из гидрохинона в большом количестве при проявлении сильно экспонированных участков слоя. Вследствие этого анион-радикалы $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^\cdot$ имеют возможность диффундировать к соседним микрокристаллам (получившим диффузную засветку и содержащим субцентры скрытого изображения) и инициировать их проявление. Таким образом, участки слоя с большой экспозицией проявляются особенно быстро, в результате чего достигается весьма высокий коэффициент контрастности ($\gamma \geq 10$).

Быстрые проявители, как и контрастные первого рода, характеризуются высокой щелочностью (рН 12—13) и высокой концентрацией проявляющего вещества, но в противоположность контрастным проявителям содержат проявляющие вещества с малым индукционным периодом проявления (обычно супераддитивную смесь, см. табл. 5). Быстрое проявление проводят обычно при высокой температуре ($\sim 50^\circ\text{C}$), поэтому эмульсионные слои фотоматериалов должны быть хорошо задублены.

Фиксирование проявленного изображения

Вслед за фотографическим проявлением следует фиксирование проявленного изображения. Оно заключается в удалении из слоя непроявленного галогенида серебра путем перевода его в хорошо растворимую комплексную

соль с последующим вымыванием ее из слоя. Обычно для этих целей применяются растворы тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, но можно использовать и растворы роданида KCNS , цианида калия KCN , аммиака NH_4OH и даже концентрированный раствор поваренной соли NaCl или любого другого вещества, образующего с ионами Ag^+ хорошо растворимое комплексное соединение.

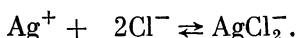
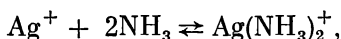
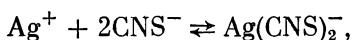
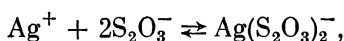
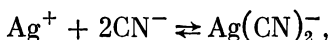
Сущность фиксирования, т. е. растворения галогенида серебра, заключается в следующем. Галогенид серебра эмульсионных микрокристаллов находится в равновесии с растворенной частью:



Состояние равновесия определяется произведением растворимости ПР:

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{Hal}^-].$$

Если непрерывно снижать концентрацию ионов Ag^+ в растворе, равновесие (V) сместится вправо и галогенид серебра перейдет в раствор. Растворяющее действие тиосульфата натрия и других фиксирующих солей заключается именно в понижении концентрации ионов Ag^+ в растворе путем связывания их в устойчивые комплексные ионы по схемам



Степень устойчивости комплексного иона оценивается константой его устойчивости $K_{\text{уст}}$, например (при комнатной температуре):

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 1 \cdot 10^{23},$$

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = 1 \cdot 10^{13}.$$

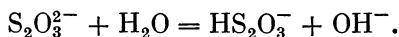
Очевидно, чем больше константа устойчивости $K_{\text{уст}}$, тем при меньшей концентрации фиксирующего раствора

может быть растворен галогенид серебра фотографического слоя. Прекрасно фиксируют растворы цианида калия, но он весьма токсичен и поэтому для указанных целей практического применения не имеет. Наиболее удобным оказался тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; константа устойчивости образующегося комплексного иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$ достаточно велика, тиосульфат не ядовит и дешев.

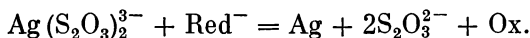
Ниже приведены составы различных фиксирующих растворов:

Компонент раствора	Простой	Кислый	Быстрый	Дубящий
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г	200—400	250—300	200	250
Na_2SO_3 , г	—	—	25	10
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, г	—	—	25	20
NH_4Cl , г	—	—	40	—
CH_3COOH (80%-ная), мл	—	—	—	10
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г	—	—	—	10
Вода до 1 л				

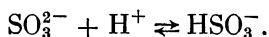
Простые фиксажи (20—40%-ные растворы тиосульфата натрия) неудобны для практической работы, так как имеют щелочную реакцию ($\text{pH} \approx 9$) вследствие гидролиза тиосульфат-иона:



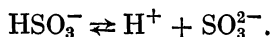
При большом объеме работы фотоматериал неизбежно заносит в фиксаж некоторое количество проявителя, в результате чего в слое идет проявление с образованием дихроической вуали (высокодисперсного серебра):



Проявлению способствует щелочная среда. Поэтому повсеместное применение имеют не простые, а кислые фиксажи. Подкисление фиксирующего раствора сильной, например серной, кислотой не рекомендуется, так как в сильноокислой среде тиосульфат легко разлагается с выделением серы и образованием SO_2 и др. Оптимальная кислотность фиксирующего раствора — pH 4—6. Это достигается тем, что, помимо кислоты (обычно уксусной), в раствор вводят Na_2SO_3 , который регулирует кислотность раствора:

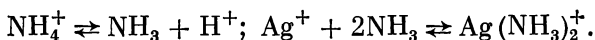


Но, как видно из приведенных выше примеров, кислые фиксажи могут вовсе не содержать кислоты; вместо нее добавляют метабисульфит (пиросульфит) калия $K_2S_2O_5$, растворяющийся в воде с образованием HSO_3^- :

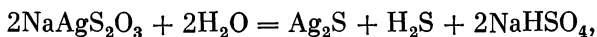


Обычно берут смесь $K_2S_2O_5$ и Na_2SO_3 , которая создает высокоую кислотно-основную буферную емкость раствора при $pH \sim 5$.

Быстрые фиксажи, как правило, содержат NH_4Cl , механизм ускоряющего действия которого окончательно не выяснен. Возможно, что ионы NH_4^+ принимают участие в комплексообразовании по схеме



В заключение этого подраздела необходимо отметить, что при недостаточно длительном фиксировании или при использовании истощенного фиксирующего раствора в эмульсионном слое образуется малорастворимая соль $NaAgS_2O_3$, которая в теплой и влажной атмосфере легко разлагается:



что приводит к образованию желтых и бурых пятен на слое.

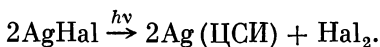
Нетрадиционные способы визуализации скрытого изображения

В диффузионных фотографических процессах с переносом изображения, а также в процессах на термопроявляемых материалах применяют другие способы визуализации (см. табл. 1). Указанные процессы часто называют «неклассическими» фотографическими процессами; от рассмотренных в предыдущих главах они отличаются не только способом химической обработки и фотографического слоя, но и применяемыми материалами.

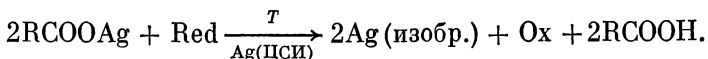
Процессы на термопроявляемых фотоматериалах. Термопроявляемые материалы не требуют мокрой химической обработки. Визуализация скрытого изображения на этих материалах сводится к нагреванию их до температуры, при которой происходит окислительно-восстановительный процесс с образованием стойкого изображения.

Термопроявляемые материалы содержат светочувствительный слой, представляющий собой сложную многокомпонентную систему, которая включает в себя две группы веществ: светочувствительную, состоящую из галогенидов серебра и спектрального сенсibilизатора, и обрабатывающую. Обрабатывающая группа содержит окислитель, восстановитель, стабилизатор, а также органическую алифатическую карбоновую кислоту с числом атомов углерода 9—26. В расплаве этой системы и протекает окислительно-восстановительный процесс. Окислителем в системе является несветочувствительная соль серебра высшей карбоновой кислоты, восстановителем — проявляющие вещества: бисфенолы, биснафтолы. В качестве связующего используют гидрофобные полимеры: поливинилацетат, эфиры целлюлозы.

Механизм получения изображения включает две стадии. На первой стадии в результате экспонирования происходит фотолитическое восстановление серебра с образованием центров скрытого изображения (ЦСИ), являющихся активными катализаторами:



На второй стадии осуществляется термическое проявление несветочувствительной соли серебра с образованием видимого изображения:



После образования изображения из восстановленного серебра органическая кислота связывает галогенид серебра в прозрачный несветочувствительный комплекс, т. е. происходит фиксирование изображения.

К достоинствам фотографического процесса на термопроявляемых материалах следует отнести высокую технологичность обработки, не требующую «мокрых» стадий, ее высокую скорость (0,5—60 с при нагревании соответственно до 960—990°C), уменьшенный в 2—3 раза нанос серебра (0,4—0,8 г/м²).

До 1970-х годов термопроявляемые фотоматериалы не находили широкого применения, так как обладали относительно невысокой светочувствительностью и разрешающей способностью и вследствие этого их использовали только в виде фотобумаг, главным образом фототехнических. В настоящее время термопроявляемые пленки используют в фоторепродукционных процессах полиграфии,

в фототелеграфной связи и в микрофильмировании. Эта последняя область применения представляется наиболее перспективной, так как позволяет значительно ускорить и автоматизировать процессы получения микроформ при выводе информации из ЭВМ, эксплуатации высокопроизводительных информационно-поисковых массивов и систем и др. Характеристики термопроявляемых пленок см. в табл. IV Приложения.

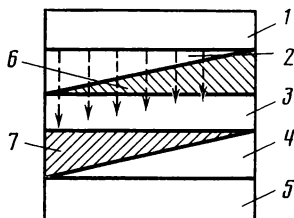
Процессы с диффузионным переносом изображения. Фотографический процесс с диффузионным переносом изображения, как и термопроявляемый, относится к одностадийным, так как обработка скрытого изображения для его визуализации происходит в одну стадию. Сущность этого процесса заключается в том, что одновременно с формированием негативного изображения в светочувствительном слое из этого слоя диффундируют в нечувствительный слой — приемник — вещества, образующие позитивное изображение. Диффузионный фотопроект существует в черно-белом и цветном вариантах. В общем случае в регистрирующий фотокомплект для черно-белого диффузионного процесса входят: светочувствительный галогенсеребряный материал; обрабатывающий раствор, содержащий проявляющие и комплексообразующие вещества; материал-приемник. Материал-приемник состоит из основы, вспомогательных слоев и полимерного слоя, содержащего частицы катализатора физического проявления.

После экспонирования светочувствительного слоя все три указанных материала приводят в контакт (рис. 26). На экспонированных участках светочувствительного слоя в результате химического проявления образуется металлическое серебро. На неэкспонированных участках галогенид серебра растворяется в присутствии комплексообразующего вещества, например тиосульфата натрия. Комплексные соединения серебра диффундируют в материал-приемник, где они в присутствии катализатора восстанавливаются и серебро оседает на катализаторе. В результате в светочувствительном слое образуется негативное, а в приемном — позитивное изображение.

Для визуализации скрытого изображения в одноступенчатом процессе применяют жидкие или вязкие обрабатывающие растворы. Жидкий раствор содержит проявляющее вещество, тиосульфат натрия, щелочь, антиувалирующее вещество и воду, его подают извне в промежуток между светочувствительным и приемным слоями.

Рис. 26. Схема черно-белого одноступенчатого процесса с диффузионным переносом изображения

1 — подложка светочувствительного материала;
2 — эмульсионный слой;
3 — обрабатывающий раствор;



4 — приемный слой; 5 — подложка материала-приемника; 6 — негативное изображение; 7 — положительное изображение. Стрелки обозначают направление диффузии комплексных соединений серебра

Вязкие обрабатывающие растворы имеют такой же состав, но содержат загустители — обычно водорастворимые эфиры целлюлозы, например гидроксипропилцеллюлозу или натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы. Применение вязких обрабатывающих растворов требует специальной аппаратуры и определенных приемов монтажа основных элементов фотокомплекта. Вязкий обрабатывающий раствор, заключенный в гибкую полимерную капсулу, входит в состав фотокомплекта. После экспонирования комплект протаскивают между валиками, при этом капсула разрушается и раствор распределяется между светочувствительным и приемным слоями. Приемный материал отделяют от светочувствительного и наносят на него стабилизирующий быстро высыхающий состав, образующий защитное глянцевое покрытие.

Одноступенчатый черно-белый процесс получил практическую реализацию в 1940-х годах, в настоящее время он находит широкое применение в любительской и профессиональной фотографии благодаря возможности быстрого получения фотоотпечатка и широкому ассортименту выпускаемых материалов (см. табл. V Приложения).

Обработка фотоматериала при голографической записи изображений

Термин «голография», т. е. «полная запись», происходит от греч. *holos* — весь, полный и *grapho* — пишу, черчу, рисую. Голография дает возможность фотографически воспроизводить объекты в натуральных цветах с полной иллюзией их объемности и нахождения вблизи от наблюдателя. В голографии фотосъемка объектов и воспроизведе-

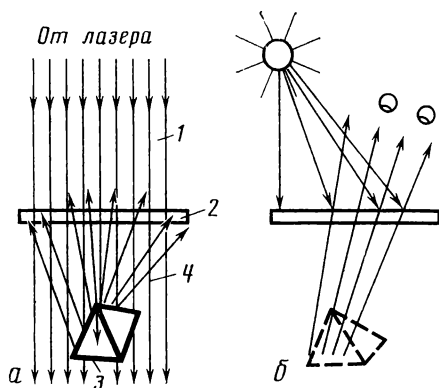


Рис. 27. Схема голографического процесса во встречных пучках на толстослойных эмульсиях

а — запись; *б* — восстановление объемного изображения от обычного, не импульсного, источника;
 1 — опорная волна;
 2 — эмульсионный слой;
 3 — объект, 4 — сигнальная волна

ние их изображений основаны на интерференции света; при этом на фотографическом материале регистрируется не только интенсивность (как в обычной фотографии), но и фаза световой волны. Это достигается тем, что на светочувствительный слой направляются одновременно, во-первых, так называемая сигнальная волна, т. е. волна, рассеянная объектом при облучении его лазерным пучком, и, во-вторых, вспомогательная опорная волна непосредственно от того же лазера (рис. 27). При взаимодействии сигнальной и опорной волн в светочувствительном слое возникает интерференционная картина — результат наложения этих волн. Условно такую картину можно представить в виде чередующихся черных и белых полос, не имеющих четких границ. В результате химико-фотографической обработки слоя образуется голографическое изображение (голограмма), представляющее собою множество регулярно чередующихся темных и светлых полос и пятен. Для наблюдения изображения объекта на голограмму направляют опорную световую волну той же частоты, что и при получении голограммы.

Общая теория голографии была разработана в 1948—1951 гг. американским физиком Д. Габорм, он же получил первые голограммы простейших объектов, но техническая реализация метода оказалась очень сложной и лишь в 1960-х годах, после появления лазеров, возникла практическая возможность использования голографии в различных областях науки и техники. Существенный вклад в развитие теории и практики голографии внес советский физик Ю. Н. Денисюк, который в 1962 г. предложил, в частности, использовать толстые фотослои. При-

Т а б л и ц а 6. Виды обработки фотоматериалов для голографии и готовых голограмм

Обработка	Содержание и назначение обработки
Предварительная перед экспонированием	Выдерживание материала в атмосфере с нормальной влажностью Дополнительная сенсibilизация (гиперсенсibilизация) для повышения светочувствительности
После экспонирования	Размачивание и задубливание эмульсионного слоя Проявление скрытого изображения Фиксирование (стабилизация) и промывка Улучшение голографических характеристик (уменьшение усадки эмульсионного слоя, повышение равномерности сушки) Получение фазовых (отбеленных) голограмм Удаление зеркального и эмульсионного слоев
Обработка готовых голограмм	Улучшение голографических и эксплуатационных характеристик голограмм Исправление погрешностей в экспонировании при голографировании и обработке с применением процессов усиления, ослабления и тонирования

менение толстослойных фотоэмульсий дало возможность воспроизводить цветные изображения объектов, используя при съемке и воспроизведении одновременно три лазера, дающих излучения в трех спектральных зонах (синей, зеленой и красной). Для получения высококачественных голографических изображений необходимо использовать фотографические слои с очень высокой разрешающей способностью ($R = 1000 \div 5000 \text{ мм}^{-1}$ и выше). Понятно, что слои с такой высокой разрешающей способностью обладают низкой светочувствительностью, но это компенсируется применением мощных источников света — лазеров. Из галогенсеребряных материалов этим условиям удовлетворяют (но не в полной мере) фотопленки «Микрат» и в особенности беззернистые так называемые липпмановские эмульсии.

Химическая обработка фотоматериала при получении голограммы зависит от его вида и способа экспонирования (во встречных пучках, сходящихся пучках) и вида конечной голограммы. Кроме того, различают обработку

фотоматериалов по стадиям: перед голографированием, после экспонирования, готовых голограмм (табл. 6).

Как видно, химическая обработка, используемая при получении голограмм, значительно сложнее применяемой в классической фотографии на галогенсеребряных материалах. Это объясняется спецификой процесса, главным образом спецификой голографического изображения.

Отметим, что при оценке качества голограммы используют характеристики как общие для всех фотопроцессов (светочувствительность, разрешающую способность, коэффициент контрастности), так и специфические (дифракционную эффективность, голографическую светочувствительность). Дифракционная эффективность η , выражаемая в процентах, характеризует отношение интенсивности света, отклоненного голограммой, к свету, падающему на голограмму. Голографическая светочувствительность определяется как отношение чувствительности при заданной длине волны лазерного излучения к потерям света, зависящим главным образом от дифракционной эффективности фотоматериала. Фотографические и голографические характеристики некоторых фотоматериалов для голографии приведены в табл. VI, VII Приложения. На практике эти величины могут изменяться в несколько раз, так как зависят от многих факторов, главные из которых: способ получения голограммы, способ обработки, толщина светочувствительного слоя и др.

Возможности и перспективы применения голографии велики. Например, толстослойные голограммы, изготовленные по методу, разработанному в СССР, позволяют получать объемные цветные изображения, почти не отличающиеся визуально от снимаемого объекта. Перспективно создание голографического объемного цветного кино. Открывается принципиальная возможность использования голографических методов при создании объемного цветного телевидения, устройств хранения, поиска и воспроизведения информации и др.

5. Цветофотографические процессы

Краткая история изобретения и развития цветной фотографии

Человек воспринимает окружающий мир цветным; изображение в фокальной плоскости фотоаппарата получается тоже цветным. Естественно, что уже с самого нача-

ла существования фотографии делались настойчивые попытки зафиксировать цвета окружающего мира на светочувствительном фотоматериале. Однако проблема фотографической фиксации цвета оказалась значительно труднее, чем это можно было предположить.

Большое значение для изобретения цветной фотографии имело создание теории трехкомпонентного цветового зрения, основные идеи которой впервые высказал М. В. Ломоносов в 1756 г. Он показал, что существуют только три простых цвета. Развитие этой теории последовало лишь 100 лет спустя, главным образом в трудах Дж. Максвелла и Г. Гельмгольца. В 1859—1861 гг. Максвелл впервые продемонстрировал опыты воспроизведения всего многообразия цветов путем оптического (аддитивного) смешения трех основных цветов: синего, зеленого и красного. Ученый также показал, что цветное изображение в общем случае можно получить сложением и вычитанием (анализом и синтезом) цветов, используя три основные спектральные зоны: 400—490 (синюю), 490—570 (зеленую) и 570—700 (красную) нм. В практической работе границы этих зон часто округляют соответственно до 400—500, 500—600 и 600—700 нм.

Первые реальные успехи в технике цветной фотографии были достигнуты в самом конце XIX и начале XX в. Здесь надо прежде всего упомянуть о цветной фотографии, получаемой с использованием интерференции света (Липпман, 1897 г.), цветном растровом процессе (пластинки «автохром» Люмьера, впервые выпущенные в 1907 г.), о нескольких процессах с выцветанием красителей (например, бумага «Утаколор», выпущенная в 1912 г.), о нескольких линзово-растровых способах и др. Некоторые из этих процессов (например, способ Липпмана или автохромный способ Люмьера) давали прекрасное воспроизведение цвета, не только не уступающее, но и превосходящее воспроизведение цвета в современных способах цветной фотографии. Но эти процессы, сложные и дорогие, требовали высокой квалификации исполнителя, были непригодны для кинематографии и поэтому не получили широкого развития.

От указанных недостатков свободен цветофотографический процесс на многослойных материалах, получивший в настоящее время промышленную реализацию и широкое распространение. В основе этого процесса лежит способ цветного проявления. Цветное проявление открыл немецкий химик Гомолка в 1907 г., а в 1912 г. его со-

отечественник Фишер опубликовал ряд ценных сведений по этому вопросу. Но полученные ими результаты использовались первоначально только для тонирования в процессе проявления черно-белых изображений. Лишь более чем через 20 лет после опубликования первых патентов на способ цветного проявления были разработаны основанные на этом принципе процессы¹: в 1935 г. процесс «Kodachrom» фирмы «Eastman Kodak» (США) и в 1936 г. «Agfacolor» фирмы «Agfa» (Германия). В процессе «Kodachrom» применяют трехслойные пленки с обращением, обрабатываемые по способу последовательного цветного проявления. В способе «Agfacolor» используют многослойные пленки с тремя эмульсионными слоями, в которые введены так называемые недиффундирующие компоненты (см. с. 106), что позволяет проводить цветное проявление одновременно всех трех слоев.

В СССР работы в области цветной фотографии были начаты в 1930 г. Первые успехи в цветной кинематографии были достигнуты в двухцветном виражном способе (путем окрашивания изображения в растворах) окраски двухсторонней пленки. С использованием этого метода в 1935—1937 гг. были отсняты несколько полнометражных цветных фильмов («Карнавал цветов», «Груня Корнакова» и др.) Но, так как двухцветный способ обладает ограниченными возможностями цветопередачи, была начата разработка трехцветных субтрактивных методов цветной фотографии.

Исследования цветного фотографического процесса на многослойных материалах с недиффундирующими компонентами в слоях были начаты в 1938 г. К началу 1945 г. принципиальная разработка этого способа была закончена, что позволило в дальнейшем (1946—1948 гг.) быстро освоить процессы изготовления и обработки цветных многослойных пленок и фотобумаг в производственных масштабах. Именно так в настоящее время снимаются и тиражируются цветные кинофильмы; на этом способе базируется также профессиональная и любительская цветная фотография.

Способы получения цветной фотографии

В основе всех способов цветной фотографии лежит двухстадийный принцип: 1) разделение (анализ) сложного цвета на простые (анализ может совершаться или в

¹ Цветные пленки для этих процессов имели то же название.

оптической системе аппарата или в самом фотографическом слое) и 2) синтез многообразия сложных цветов (в фотографическом слое или на экране).

В технике (в фотографии, телевидении, полиграфии и др.) смешение цветов (синтез цвета) проводят или аддитивным (слагательным) или субтрактивным (вычитательным) способом.

При *аддитивном* синтезе смешивают цветные световые потоки; например, на белый экран проецируют однозонные световые потоки. Для этого применяют однозонные светофильтры: синий, зеленый, красный (рис. 28). При попарном проецировании однозонных световых потоков экран будет голубым, или пурпурным, или желтым, а при проецировании всех трех потоков — белым:

синий + зеленый = голубой

синий + красный = пурпурный

зеленый + красный = желтый

синий + зеленый + красный = белый

В зависимости от относительной интенсивности того или другого потока можно получить любой промежуточный цветовой тон. Понятно, что белый при аддитивном синтезе можно получить также попарным наложением на экран следующих световых потоков: синий + желтый; зеленый + пурпурный, красный + голубой. Два цвета, которые при аддитивном смешении дают белый, называются дополнительными. Следовательно, синий цвет дополнительный желтому, зеленый — пурпурному, красный — голубому.

При *субтрактивном* синтезе простые и сложные цвета получают путем вычитания из белого светового потока тех или иных его составляющих. Для этих целей удобны двухзонные субтрактивные светофильтры: голубой, пурпурный, желтый (рис. 29). Очевидно:

голубой = белый — красный

пурпурный = белый — зеленый

желтый = белый — синий

Из рис. 29 понятно, что, пропуская белый свет через попарно наложенные двухзонные светофильтры, получим:

голубой + желтый = зеленый

голубой + пурпурный = синий

желтый + пурпурный = красный

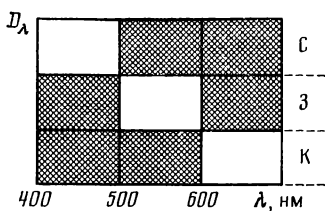


Рис. 28. Области поглощения (заштрихованы) идеальных однозонных светофильтров

Обозначения:

С — синий,
З — зеленый,
К — красный

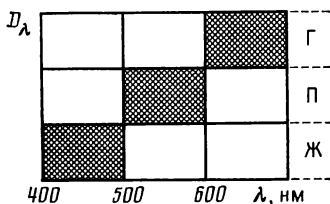
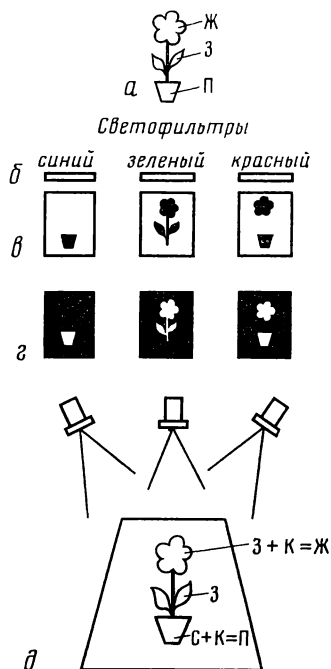


Рис. 29. Области поглощения (заштрихованы) идеальных двухзонных светофильтров

Обозначения: Г — голубой, Ж — желтый, П — пурпурный

Рис. 30. Схема получения цветного фотографического изображения аддитивным способом



При сочетании всех трех субтрактивных светофильтров свет через них вообще не может пройти и тогда имеем:

голубой + желтый + пурпурный = черный.

Первоначально развивались главным образом *аддитивные* способы цветной фотографии. Общий принцип их пояснен схемой на рис. 30. Фотографируя объект съемки (а) на обычный черно-белый фотоматериал последовательно через синий, зеленый и красный однозонные светофильтры (б), получают три цветоделенных черно-белых негатива (в) и затем три диапозитива (г). Эти диапозитивы одновременно проецируют на экран через те же

однозонные светофильтры. На экране получается изображение (δ) в натуральных цветах.

Аддитивный метод цветной фотографии практически использовался в различных вариантах для получения как статических цветных изображений (т. е. собственно в фотографии), так и цветных кинофильмов.

Так, например, был предложен аддитивный способ цветной кинематографии, использовавший последовательную проекцию на экран синего, зеленого и красного цветоделенных позитивных изображений. При достаточно быстрой смене кадров глаз не различает отдельные кадры, цвета сливаются и получается многоцветное изображение. Киносъемка при этом способе проводилась одним аппаратом через один и тот же объектив, перед которым при помощи обтюратора² последовательно помещали однозонные светофильтры. Негатив проявляли обычным способом и затем с него печатали обычный черно-белый кинопозитив. При проецировании этого кинопозитива на экран свет последовательно проходил через соответствующие однозонные фильтры, перемещаемые в рабочее положение при помощи обтюратора. Однако при проецировании на экран таких фильмов контуры движущихся предметов были окружены радужным сиянием, обусловленным быстрым мельканием на контурах красных, синих и зеленых полос. Это так называемый *временной параллакс*, вызванный тем, что контуры движущихся предметов в красном, зеленом и синем изображениях не полностью совпадают на экране, так как фотографирование этих трех изображений было отделено одно от другого некоторым, хотя и очень малым промежутком времени.

Временной параллакс устраняется, если цветоделенные позитивы получены с негативов, заснятых одновременно тремя синхронно работающими киносъемочными камерами. Понятно, что проекция цветного фильма в этом случае проводится тремя синхронно работающими кинопроекторами. Временной параллакс устраняется, но появляется *пространственный параллакс* — три изображения одного и того же предмета, снятые с разных точек пространства (хотя бы и очень близко друг к другу расположенных) не полностью совпадают по своим контурам (стереоскопический эффект).

² Обтюратор — заслонка, затвор, периодически перекрывающий световой поток во время перемещения киноплёнки.

Для устранения параллакса съемка через три однозонных светофильтра должна проводиться не только одновременно, но и с одной точки зрения, т. е. через один объектив. Это выполнимо при применении цветоделющей камеры, схема которой показана на рис. 31. Световой поток, прошедший через объектив 1, частично отражается от двух полупрозрачных зеркал 2, в результате чего он расщепляется на три потока. На пути каждого из них помещают один из однозонных светофильтров 3 и позади него — фотографический слой 4. Таким образом получают одновременно три цветоделенных негатива.

Однако аддитивный способ цветной кинематографии не получил широкого распространения, так как он оказался сложным. Более или менее широкое применение мог получить лишь такой аддитивный способ цветной фотографии, при котором в позитиве уже имеется готовое цветное изображение, т. е. все три цветоделенных изображения уже совмещены и не требуют специальной аппаратуры для съемки и проекции на экран. Одним из вариантов аддитивного способа, удовлетворяющего этому требованию, является *растровый метод*. Особенностью его является то, что анализ и синтез цвета проводят в одном фотографическом слое. Однозонные светофильтры находятся в непосредственном контакте со светочувствительной частью слоя, причем одни и те же светофильтры используют как при съемке, так и при рассматривании готового цветного изображения. Смешение цветов происходит по принципу пуантелизма (пуант — пятнышко, точка).

Если на белую поверхность нанести пятнышки одного цвета, то при достаточном удалении поверхности от глаза она будет восприниматься как однородно окрашенная. Если нанести пятнышки разных цветов, то поверхность будет восприниматься окрашенной в смешанный цвет. Понятно, что, нанося пятнышки трех основных цветов, мы можем придать поверхности любой цвет в зависимости от относительного числа пятнышек того или иного цвета на единице поверхности. Подобный способ смешения цветов применяют в технологии различных производств, связанных с получением цветных изображений (при цветной репродукции в полиграфии, в цветном телевидении и др.); этот способ использовали и некоторые художники-импрессионисты.

Технологически разработанный растровый способ цветной фотографии, имевший в свое время широкую попу-

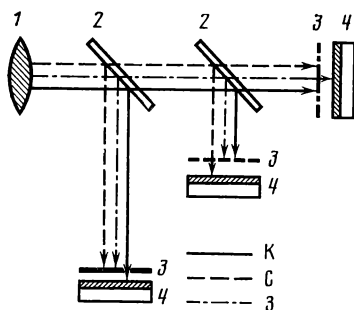


Рис. 31. Схема цветоделющей камеры

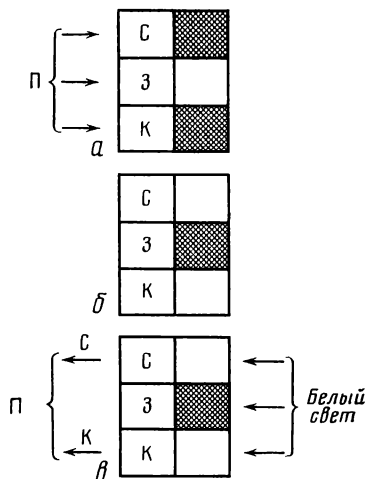


Рис. 32. Схема образования цветного изображения в автохромном процессе

а — элемент автохромной пластинки после экспонирования пурпурным светом и первого проявления;
б — то же после общей засветки, второго проявления и фиксирования;
в — рассматривание готового цветного (пурпурного) изображения в белом свете

лярность, был впервые осуществлен в автохромных пластинках Люмьера.

В автохромных пластинках к поверхности стекла приклеены прозрачные крахмальные зернышки, окрашенные в основные цвета (синий, зеленый, красный). На слой зернышек нанесен слой панхроматически сенсibilизированной (т. е. чувствительной ко всей видимой области спектра) фотографической эмульсии. Фотографирование проводят со стороны стекла обычным фотоаппаратом. Зернышки крахмала служат однозонными светофильтрами как при фотографировании, так и при рассматривании готового изображения; они расположены хаотически, в один слой, не перекрывая друг друга.

После экспонирования в фотоаппарате следует химико-фотографическая обработка пластинки по схеме обычного обращения изображения: черно-белое проявление, отбеливание проявленного серебра, общая засветка, второе проявление, фиксирование, промывка. Так получают черно-белое позитивное изображение, которое избирательно экранирует цветные зернышки (экранирование тем

больше, чем темнее соответствующие участки оригинала съемки). При рассматривании в белом свете на просвет имеем хорошо проработанное изображение в натуральных цветах. Для пояснения сказанного на рис. 32 дана в виде примера схема образования пурпурного изображения в элементе автохромного растра.

Помимо автохромного процесса Люмьера, находили применение и другие растровые способы цветной фотографии. В растровых пленках «Agfa», например, тоже использовались хаотически расположенные окрашенные зернышки, но не крахмальные, а из искусственной смолы. Применялись фотоматериалы и с регулярным растром (например, в способе Дюфе), где красные, зеленые и синие линии перекрещивались или располагались параллельно. Разрабатывались способы с использованием оптических растров (например, линзово-растровые способы).

Однако названные варианты аддитивных способов цветной фотографии в настоящее время находят очень ограниченное практическое применение, хотя эти способы, как правило, дают хорошее цветовоспроизведение, обеспечивая получение чистых и насыщенных цветов. Малое распространение аддитивных способов объясняется их сложностью, дороговизной фотоматериалов, требованием высокой квалификации исполнителя, а также в ряде случаев трудностью получения изображений более чем в одном экземпляре.

В настоящее время в цветной фотографии широко применяются *субтрактивные способы*. Схема получения цветных изображений этими методами проста. Сначала фотографированием объекта съемки через однозонные светофильтры (синий, зеленый, красный) получают три цветоделенных позитива. Затем изображения этих позитивов окрашивают в цвета, дополнительные цветам светофильтров, использованных при фотосъемке (синий светофильтр — желтое изображение и т. д.). При наложении желтого, пурпурного и голубого позитивов друг на друга получают изображение в натуральных цветах объекта съемки.

Осуществление этого простого принципа, однако, далеко не просто. Главные трудности заключаются в следующем: 1) сложно фотографировать объект съемки в трех спектральных зонах одновременно и с одной точки зрения (во избежание временного и пространственного параллакса), 2) недостаточно разработан способ превращения черно-белых серебряных изображений на позити-

вах в цветные и 3) не всегда удается точно и надежно совмещать контуры трех цветных изображений при наложении их друг на друга.

Был предложен ряд субтрактивных методов цветной фотографии, например вирирования (окрашивания) серебряных изображений, выцветания красителей («Gasparcolor») и др. Однако все эти способы не получили широкого применения главным образом ввиду их сложности.

Схема цветофотографического процесса на многослойных материалах с компонентами цветного проявления

Методы цветной фотографии на многослойных материалах свободны от большинства недостатков, свойственных другим способам, поэтому они получили самое широкое распространение как за рубежом, так и в СССР. Известно несколько способов получения цветного изображения на многослойных фотоматериалах. Мы рассмотрим здесь схему процесса на многослойных материалах с недиффундирующими компонентами цветного проявления в его основном, «классическом», варианте. Этот процесс получил широкую популярность, так как он очень прост в осуществлении: и стадия фотосъемки, и стадия химико-фотографической обработки в принципе не отличаются от соответствующих стадий обычной черно-белой фотографии. Для осуществления процесса требуется практически та же съемочная и обрабатывающая аппаратура, что и для обычного процесса черно-белой фотографии. Поэтому данный способ доступен не только высококвалифицированным специалистам, но и рядовым фотографам, в том числе фотолюбителям. Вместе с тем он дает возможность получать цветные изображения достаточно высокого качества.

Рассматриваемый способ разработан как в негативно-позитивном варианте, так и для получения цветных изображений путем обращения. В любом из вариантов светочувствительный материал имеет в принципе одно и то же строение, в простейшем случае — изображенное на рис. 33. На подложку нанесены три фотографических эмульсионных слоя. Они отличаются от обычных эмульсионных слоев, используемых в черно-белой фотографии, только тем, что в них введены особые органические соединения, обычно называемые «цветными компонентами» или «компонентами цветного проявления» (строение этих

веществ будет указано ниже). Между верхним и средним эмульсионными слоями расположен желтый фильтровый слой, поглощающий свет синей зоны спектра; между нижним эмульсионным слоем и подложкой — подслой, скрепляющий эмульсионные слои с подложкой. Толщина каждого эмульсионного слоя 5—10 мкм, фильтрового слоя 2—3 мкм.

Верхний эмульсионный слой не содержит спектрального сенсibilизатора; средний эмульсионный слой сенсibilизирован к зеленой и нижний эмульсионный слой — к красной зоне спектра. Все эмульсионные слои, независимо от спектральной сенсibilизации, чувствительны к синей зоне спектра (собственная чувствительность галогенида серебра) (рис. 34).

Верхний эмульсионный слой содержит желтообразующую или, как обычно говорят, «желтую» компоненту³ цветного проявления, средний слой — «пурпурную» и нижний слой — «голубую» компоненту. В действительности цветные компоненты — бесцветные вещества, содержащиеся в светочувствительном слое, а названия их (желтая, пурпурная, голубая) указывают лишь на цвет красителей, которые образуются из компонент при цветном проявлении.

Получение цветного негатива на многослойных материалах складывается из следующих операций:

- фотографическая съемка (экспонирование);
- цветное проявление;
- промывка;
- отбеливание проявленного серебра;
- промывка;
- фиксирование;
- окончательная промывка и сушка.

В процессе *экспонирования* в эмульсионных слоях формируется скрытое изображение, механизм образования которого ничем не отличается от этого механизма на обычных черно-белых фотоматериалах. Понятно, что в верхнем эмульсионном слое скрытое изображение образуется под действием света синей зоны спектра. Желтый фильтровый слой не пропускает свет этой зоны в нижележащие слои, и в среднем слое скрытое изображение формируется под действием света зеленой зоны, а в нижнем слое — под действием света красной зоны спектра.

³ В отличие от слова «компонент», означающего «составная часть», здесь пользуются термином «компонента».

Слой
Верхний эмульсионный
Желтый фильтровый
Средний эмульсионный
Нижний эмульсионный
Подслой
Подложка
Зеленый противоореальный

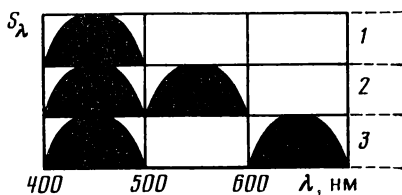


Рис. 33. Строение многослойных цветофотографических материалов

Рис. 34. Схема спектральной чувствительности эмульсионных слоев цветных многослойных материалов

1 — верхний эмульсионный слой; 2 — средний эмульсионный слой;
3 — нижний эмульсионный слой

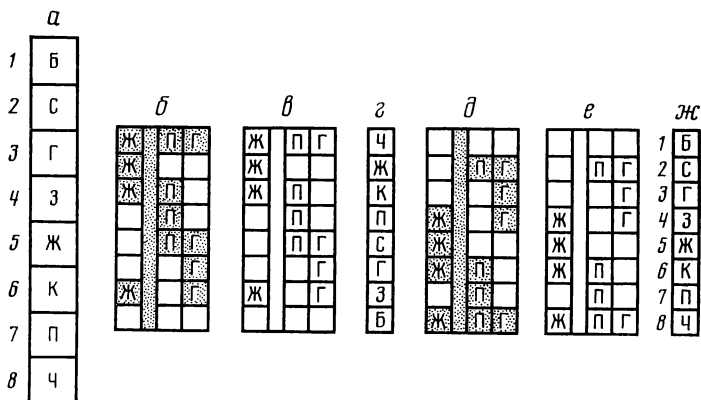
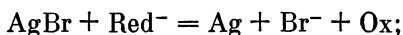


Рис. 35. Схема образования цветного изображения в негативно-позитивном процессе на многослойных материалах

Заштрихованные участки содержат проявленное серебро

Экспонированный фотоматериал погружают в *цветной проявитель* (в действительности он бесцветен, название «цветной» означает лишь, что при действии проявителя на экспонированный фотоматериал образуется цветное изображение). По своему составу цветной проявитель почти не отличается от обычных черно-белых проявителей; в качестве проявляющего вещества используют производные парафенилендиамина (см. раздел 4).

Сущность образования цветного изображения в процессе проявления заключается в том, что первичные продукты окисления проявляющего вещества (Ox), получающиеся при восстановлении серебра, вступают в реакцию сочетания с цветными компонентами (ЦК) с образованием красителей (Кр):



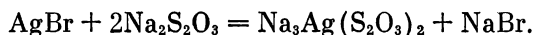
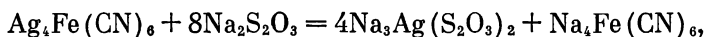
Цвет красителя определяется в основном химическим составом цветной компоненты.

После проявления следует *промывка* фотоматериала для удаления из эмульсионных слоев растворимых продуктов реакции (Br^- и др.); промывку проводят также после отбеливания и фиксирования, о ней мы больше не будем упоминать.

Затем осуществляют *отбеливание* и *фиксирование* проявленного изображения. Для отбеливания применяют раствор красной кровяной соли $K_3Fe(CN)_6$. При этом проявленное серебро (а также серебро желтого фильтрового слоя) окисляется, превращаясь в нерастворимую соль $Ag_4Fe(CN)_6$ белого цвета; другой продукт реакции $K_4Fe(CN)_6$ хорошо растворим.



При фиксировании растворяются как $Ag_4Fe(CN)_6$, так и галогенид серебра эмульсионных микрокристаллов, оставшихся непроявленными:



Таким образом, после отбеливания и фиксирования в эмульсионных слоях остаются только красители (желтый в верхнем слое, пурпурный в среднем и голубой в нижнем).

С полученного цветного негатива можно напечатать цветной позитив на многослойную позитивную пленку или фотобумагу. Последовательные стадии позитивного процесса те же, что и рассмотренные выше. Схема получения позитивного изображения оригинала в натуральных цветах в *негативно-позитивном* процессе дана на рис. 35.

На этой схеме в качестве объекта съемки взята восьмипольная цветная шкала (схема *a*) со следующими

цветами полей: белое, синее, голубое, зеленое, желтое, красное, пурпурное, черное. Фотографируя эту шкалу на цветную негативную пленку, мы получим три цветоделенных цветных негатива, расположенных один над другим и тесно связанных между собой (схема б), поскольку они расположены в трех эмульсионных слоях одной и той же пленки. В процессе цветного проявления образование серебра и красителей происходит на тех участках эмульсионных слоев, на которые действовал свет в процессе съемки. При отбеливании и фиксировании из цветного негатива удаляется серебро, но красители остаются нетронутыми (схема в). Из сравнения схем в и б видно, что удаление серебра снимает серебряное почернение с цветного изображения.

Если готовый негатив рассматривать в проходящем белом свете, он будет выглядеть так, как изображено на схеме г. На негативе белое поле оригинала будет передано черным, синее — желтым, голубое — красным и т. д., т. е. каждое из полей оригинала будет передано в негативе цветом, дополнительным к цвету оригинала. С цветного негатива изображение переводят на цветную позитивную пленку или фотобумагу. На схеме д показан цветной позитив после проявления, а на схеме е — в готовом виде, т. е. после отбеливания и фиксирования. Из схемы ж видно, что распределение цвета по полям в цветном позитиве соответствует исходному цветному оригиналу.

Получение цветного позитива на многослойных материалах возможно также *методом обращения*. Цветная многослойная обратимая пленка по строению и составу в принципе не отличается от негативных и позитивных многослойных цветных пленок, но в результате особого режима обработки на ней получают непосредственно позитивное изображение.

Цветная обратимая пленка после экспонирования подвергается следующей обработке:

— черно-белое проявление (для которого в принципе пригоден почти любой, например метол-гидрохиноновый, проявитель);

— общая засветка;

— цветное проявление;

— отбеливание;

— фиксирование.

В промежутках между этими операциями (но, конечно, не после общей засветки) пленку промывают в про-

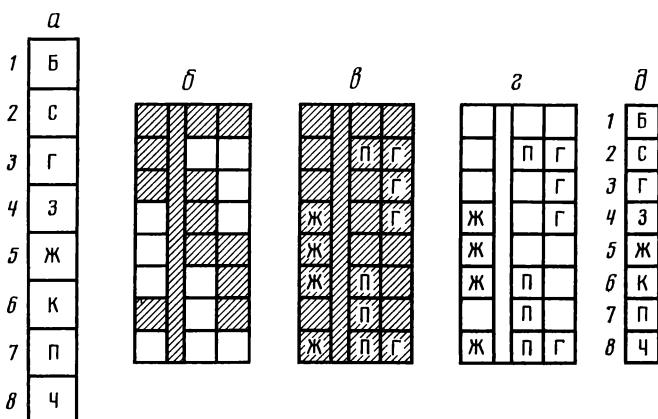


Рис. 36. Схема образования цветного изображения на многослойных материалах методом обращения

Заштрихованные участки содержат проявленное серебро

точной воде и заканчивают обработку тщательной промывкой.

Образование цветного позитивного изображения способом обращения пояснено схемами на рис. 36. Объектом съемки, как и в предыдущем случае, служит восьмипольная цветная таблица (схема а). В результате черно-белого проявления образуется серебро, но не образуются красители (схема б). В тех местах, где серебро не проявлено, остается галогенид серебра. В следующей операции в результате общей засветки весь галогенид серебра, оставшийся в эмульсионных слоях пленки, становится способным к проявлению. В процессе цветного проявления одновременно образуются и красители, и серебро. Следовательно, после цветного проявления серебро наложено на все участки во всех слоях (на одних участках — в результате черно-белого, а на других участках — в результате цветного проявления), а красители — только на участках, получивших способность к проявлению при общей засветке (схема в). В процессах отбеливания и фиксирования удаляется все серебро и мы получаем готовое цветное позитивное изображение (схема г), которое при рассматривании в белом свете передает оригинал в натуральных цветах (схема д).

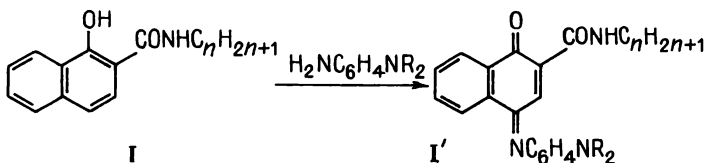
Из приведенного здесь схематического рассмотрения цветного процесса на многослойных материалах понятны

его преимущества по сравнению с другими цветофотографическими процессами. Исключена возможность временного или пространственного параллакса, так как фотографирование объекта съемки проводится одновременно на все три слоя и с одной точки зрения. Отпадает необходимость применения при съемке синего, зеленого и красного светофильтров, поскольку цветоделение осуществляется непосредственно в материале в результате правильно подобранной спектральной чувствительности трех эмульсионных слоев. Не нужно раздельное окрашивание цветоделенных изображений (в желтый, пурпурный и голубой цвета), так как изображение автоматически в процессе проявления получает требуемый цвет. Отпадают также трудности совмещения контуров трех цветоделенных изображений, поскольку все три слоя в течение всего фотографического процесса прочно связаны друг с другом, образуя единое целое.

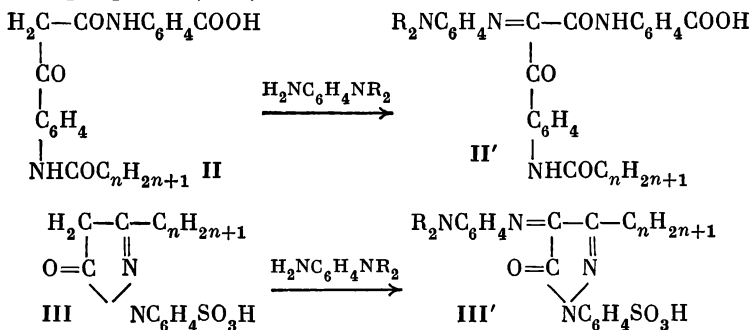
Химическая сущность процесса цветного проявления

В основе цветофотографического процесса на многослойных материалах лежат химические реакции образования в эмульсионных слоях желтого, пурпурного и голубого красителей в процессе фотографического проявления. Как уже было упомянуто, красители образуются в результате реакции сочетания первичных продуктов окисления проявляющего вещества с цветными компонентами ($Ox + ЦК = Кр$), причем цвет образующегося красителя определяется в основном химическим строением компоненты.

Из числа проявляющих веществ, продукты окисления которых могут вступать в реакцию сочетания с компонентами, применяют замещенные парафенилендиамины $H_2NC_6H_4NR_2$, в частности цветные проявляющие вещества ЦПВ-1 и ЦПВ-2. В качестве голубых компонент (т. е. образующих голубой краситель) применяют обычно производные α -нафтола (I); в этом случае в процессе проявления образуется голубой краситель I':



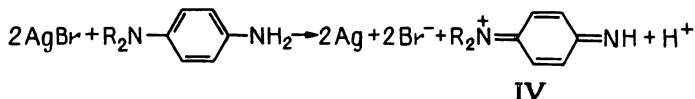
Для получения желтых и пурпурных красителей используют компоненты, содержащие активную метиленовую группу $-\text{CH}_2-$. Общая формула таких компонент $\text{R}'\text{R}''\text{CH}_2$. Примерами могут служить желтая (II) и пурпурная (III) компоненты. В результате реакции сочетания образуются азометиновые красители — желтый (II') и пурпурный (III').



Важно отметить, что в составе молекул компонент и красителей имеется длинная углеводородная цепь $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (например, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ или $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$). Она придает молекулам диффузоустойчивость, закрепляя компоненты и красители в тех эмульсионных слоях, в которых они должны быть (желтые компонента и краситель в верхнем слое и т. д.). Если бы компоненты и красители не были закреплены в определенных слоях, а могли свободно диффундировать, было бы невозможно правильное цветовоспроизведение оригинала.

Рассмотрим последовательные стадии образования красителя в процессе проявления ($\text{R}'\text{R}''\text{CH}_2$ — компонента и $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NR}_2$ — проявляющее вещество).

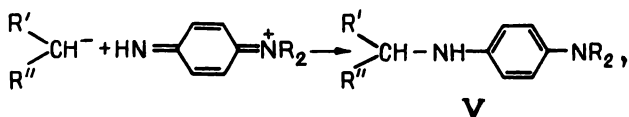
На первой стадии молекула проявляющего вещества восстанавливает один атом серебра, превращаясь в катион-радикал семихинона, который тотчас восстанавливает еще один атом серебра, образуя катион димина IV:



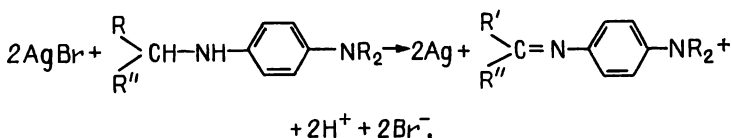
Компоненты в щелочном растворе в результате электролитической диссоциации находятся в виде анионов:



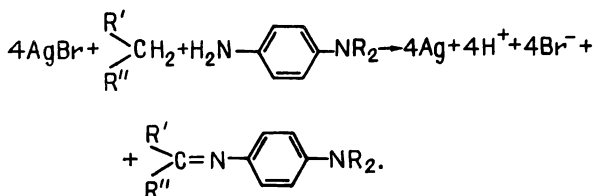
При взаимодействии аниона компоненты с катионом диимина образуется бесцветное лейкооснование (растворимое в воде) красителя V:



которое восстанавливает еще два атома серебра, превращаясь в краситель:

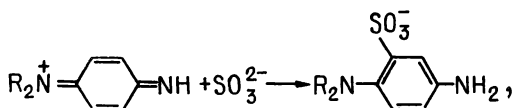


Суммарный процесс записывается уравнением



Таким образом, на одну израсходованную молекулу проявляющего вещества приходится четыре восстановленных атома серебра, причем два из них восстанавливаются непосредственно проявляющим веществом, а два — лейкооснованием красителя. Понятно, что в этих реакциях лейкооснование выполняет функции, аналогичные функциям сульфита при черно-белом проявлении.

Сульфит-ион, восстанавливая диимин IV



препятствует образованию лейкооснования, а затем и образованию красителя. Поэтому в состав цветных проявителей, чтобы предохранить проявляющее вещество от окисления, вводят очень малые количества сульфита натрия. В табл. 7 приведен состав проявителей для обработ-

Т а б л и ц а 7. Состав «цветных» проявителей (г/л)

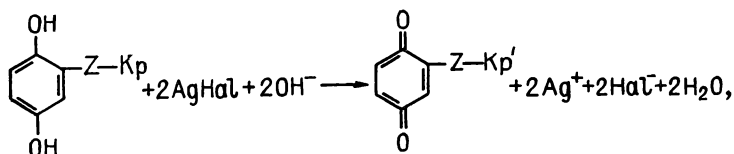
Компонента	Проявитель *			
	1	2	3	4
ЦПВ-1	2,3	2,9	—	4
ЦПВ-2	—	—	4,5	—
Na ₂ SO ₃ (безв.)	2	2	1	2
Гидроксиламин сульфат	1,2	1,2	2	1,2
K ₂ CO ₃	60	60	90	75
KBr	2	2	0,5	2
Трилон Б	2	2	2	2

П р и м е ч а н и е. Гидроксиламин вводят для усиления консервирующего действия сульфита натрия. Трилон Б (или комплексон III) — этилендиаминтетраацетат натрия — вводят в качестве вещества, снижающего жесткость воды (для связывания ионов Ca²⁺ и предотвращения так называемой кальциевой сетки на снимке).

* Проявители предназначены для проявления: 1 — негативных пленок, 2 — позитивных пленок, 3 — фотобумаги, 4 — обратной пленки ЦО-2.

ки отечественных цветных материалов. Характеристики цветных пленок см. в табл. VIII и IX Приложения.

Кроме классического варианта обработки цветных фотоматериалов, применяют одноступенчатую обработку с диффузионным переносом. Первый промышленный цветной фотокомплект был выпущен американской фирмой «Polaroid» в 1963 г. В этом комплекте для образования красителя применяют соединения, сочетающие свойства красителя и проявляющего вещества (проявители-красители). Обычно это производные гидрохинона, содержащие заместители, обеспечивающие желтое, пурпурное или голубое окрашивание. Эти вещества вводят в отдельные слои, расположенные соответственно под синечувствительным, зеленочувствительным и красочувствительным слоями. После экспонирования негативного материала его обрабатывают в контакте с материалом-приемником вязким обрабатывающим раствором, при этом в эмульсионных слоях негативного материала происходит реакция



где Kp — краситель-проявитель, обладающий подвиж-

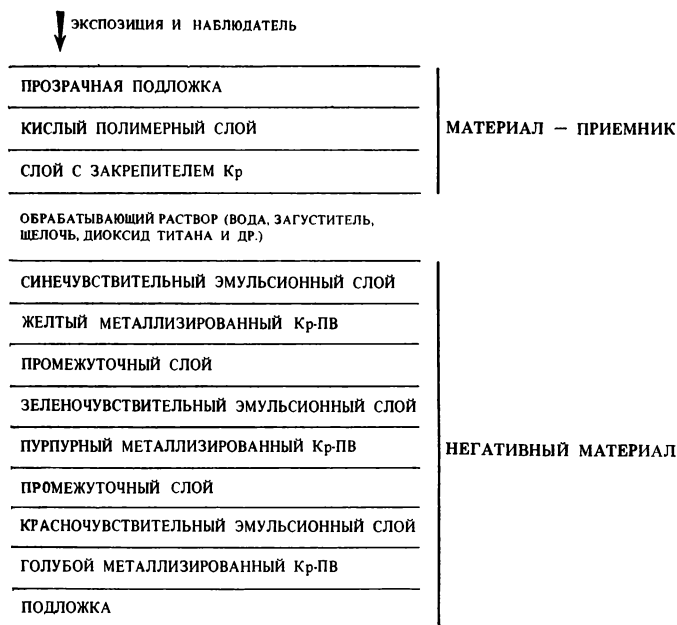


Рис. 37. Схема цветного фотографического одноступенчатого процесса с применением фотокомплекта SX-70

ностью; Кр' — окисленная форма красителя-проявителя, приобретающая неподвижность при взаимодействии с желатиной; Z — группа, связывающая краситель с проявителем.

Краситель-проявитель, восстанавливая галогенид серебра, окисляется, его окисленная форма связывается желатиной на экспонированных участках, на неэкспонированных участках эмульсионного слоя краситель диффундирует через слои негативного материала и обрабатывающего раствора и попадает в материал-приемник. В материале-приемнике содержатся вещества, нейтрализующие щелочь из обрабатывающего раствора и закрепляющие диффундирующий краситель. В результате красители-проявители оказываются в приемном слое в количестве, обратно пропорциональном величине экспозиции, и формируют в нем цветное позитивное изображение. Это изображение рассматривают после отделения приемного слоя. Продолжительность обработки составляет 1 мин,

Светочувствительность цветного фотокомплекта, описанного выше, 75 ед. ASA.

В 1972 г. фирма «Polaroid» выпустила фотокомплект SX-70, который не требует ни разделения материалов, ни дополнительной обработки (рис. 37). Цвет в фотокомплекте SX-70, как и в описанном выше случае, образуется в результате диффузии в материал-приемник красителей-проявителей (Кр-ПВ), представляющих собой в данном случае комплексы хрома и меди. После обработки негативный материал и материал-приемник сохраняют в совмещенном положении, а полученное позитивное изображение рассматривают сквозь прозрачную подложку материала-приемника. После извлечения из аппарата фотокомплекта в течение 2 мин происходит «допроявление» на свету, которое включает два процесса: 1) диффузию и закрепление в материале-приемнике красителей-проявителей; 2) обесцвечивание индикаторных красителей в обрабатываемом растворе. Индикаторные красители предотвращают засветку фотоматериала на начальной стадии обработки, но обесцвечиваются по мере нейтрализации щелочи. Диоксид титана препятствует засветке слоя в процессе обработки и служит отражающим экраном, на фоне которого рассматривают готовое изображение.

Цветной одноступенчатый процесс, позволяющий за 1 мин получить высококачественный фотоотпечаток, вот уже более 20 лет находит широкое применение в любительской фотографии.

6. Фотографические процессы на несеребряных материалах

Общие сведения

В разделе 1 мы отмечали, что история развития фотографии берет начало с гелиографии — регистрирующего процесса на светочувствительном материале, не содержащем серебра. В дальнейшем фотографический процесс параллельно развивался в двух вариантах: в серебряном, точнее галогенсеребряном, и несеребряном.

Вторая половина XX в. характеризуется бурным развитием регистрирующих процессов на несеребряных материалах. За четверть века, с 1950 по 1975 г., было разработано более десятка таких процессов; некоторые из них

принципиально отличались от известных ранее (электрофотография, термография, фотоинициированные системы, везикулярный процесс, являющийся разновидностью диазографии и др.).

Известно, что большинство несеребряных материалов имеют чувствительность, недостаточную для фотографического процесса. Более того, несеребряные материалы, пригодные для фотографии, появились только спустя 100 лет после разработки первого несеребряного регистрирующего процесса. Фактически бессеребряная фотография родилась в 1960-х годах, когда были разработаны органические фотопроводящие пленки.

К фотографическим процессам на несеребряных материалах относят электрофотографию на органических фотопроводящих пленках, фототермопластическую запись и миграционный процесс. Однако все названные несеребряные фотографические процессы представляют собой по сути модификации классической электрофотографии, поэтому целесообразно кратко остановиться на рассмотрении технического принципа и истории развития электрофотографического процесса.

В электрофотографии, как и в рассмотренных выше фотографических процессах, изображение получают в две стадии: сначала получают скрытое изображение, затем визуализируют его проявлением. Скрытое изображение в электрофотографии получают на фотопроводящих материалах, его формирование в большинстве случаев (хотя и не во всех) основано на способности фотопроводников увеличивать электропроводность под действием света. Однако применение фотопроводящих материалов характерно для всех электрофотографических процессов, независимо от того, какой механизм лежит в основе образования изображения.

Процесс получения изображения в электрофотографии может быть прямым или косвенным (рис. 38). Прямой процесс включает в себя четыре стадии:

- 1 — заряджение фотопроводящего материала;
- 2 — экспонирование;
- 3 — проявление скрытого изображения заряженными частицами окрашенного вещества (тонера);
- 4 — закрепление изображения.

Как видно на рис. 38, косвенный процесс, кроме перечисленных стадий, содержит еще одну (5): перенос изображения после проявления с фотопроводящего слоя на приемный материал — бумагу, пленку и т. п. Все фотогра-

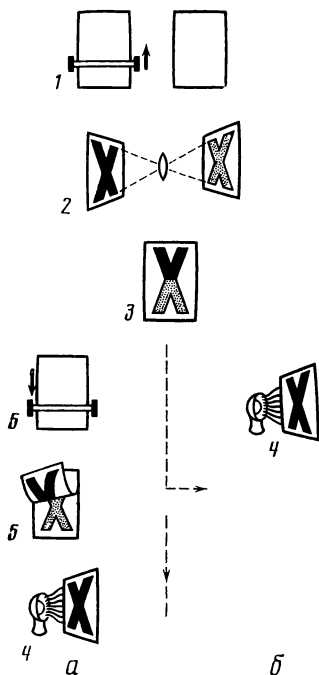


Рис. 38. Схема классического электрофотографического процесса
 а — косвенный;
 б — прямой процесс

фические способы получения изображения на фотопроводящих материалах основаны на прямом электрофотографическом процессе и отличаются друг от друга только способом проявления скрытого изображения.

Первые попытки использовать электрическое поле для получения изображения на фотопроводящих материалах были предприняты еще в 1922 г. Р. фон Бронком (Германия), который запатентовал способ получения электростатического изображения на трехслойном материале (комплекте), состоящем из проводящей пласти-

ны, электрочувствительной бумаги и фотопроводящего слоя. Комплект помещался в электрическое поле и избирательно экспонировался, при этом на освещенных участках фотопроводящего слоя электропроводность увеличивалась и ток действовал на электрочувствительную бумагу в прилегающих участках, вызывая окрашивание бумаги в результате электрохимической реакции. И хотя очевидно, что этот процесс по сути копировальный, далек от современного процесса электрофотографии (см. рис. 38), тем не менее это была первая попытка использовать явление фотопроводимости для получения скрытого электростатического изображения.

В последующие 10 лет был запатентован ряд процессов, основанных на получении скрытого изображения избирательным осаждением зарядов на нефотопроводящем материале (П. Селени, Р. Гольдман, У. Хюбнер, США). В 1932 г. де Мулинер получил в Бельгии патент на способ электростатической регистрации изображения с применением селенового слоя, нанесенного на металлическую фольгу. На этот материал наносили окрашенные части-

цы проявителя, экспонировали и одновременно создавали вокруг материала электрическое поле. На освещенных участках фотопроводника частицы проявителя электростатически удерживались и затем закреплялись органическим растворителем, частично растворяющим проявитель. У этого способа уже много больше общего с классическим электрофотографическим процессом, хотя и отсутствует стадия предварительного заряжения. Процесс де Мулиндера интересен прежде всего тем, что в нем впервые был использован фотопроводящий материал, состоящий из металлической подложки и слоя селена. Такой материал применяют и в настоящее время в косвенных (т. е. копировальных) электрофотографических процессах.

Датой изобретения электрофотографии принято считать 1939 год, когда Ч. Карлсон (США) получил патент на способ, названный им «ксерография». В процессе Карлсона предварительно заряженный фотопроводящий материал экспонировали под оригиналом на стеклянной подложке и проявляли окрашенным порошком. Полученное изображение роликом переносили на вощеную бумагу и закрепляли нагреванием. Как мы видим, процесс Карлсона содержал все стадии косвенного классического электрофотографического процесса (см. рис. 38), однако ксерографический процесс имел много недостатков и прежде всего — низкую светочувствительность. В качестве фотопроводящего материала Карлсон применил цинковую пластину со слоем серы, хотя селеновая пластина, ранее использованная де Мулинером, обладает более высокой светочувствительностью и разрешающей способностью.

Однако даже с указанными недостатками процесс ксерографии вызвал интерес и в течение последующего десятилетия в США были предприняты многочисленные попытки его усовершенствовать. Модернизация коснулась практически всех стадий процесса: электризации фотопроводника, проявления и переноса изображения. В результате удалось существенно улучшить характеристики изображения: контрастность и разрешающую способность. С учетом всех усовершенствований в 1950 г. была выпущена первая партия электрофотографического оборудования. Его разработчик — американская фирма «Херох Corp.» — на долгие годы монополизировала рынок электрофотографического оборудования.

В 1954 г. был запатентован прямой электрофотографический процесс «электрофакс», позволяющий получать на бумаге с покрытием, содержащим дисперсию оксида цин-

Таблица 8. Характеристики фотографических процессов на галоген серебряных и фотопроводящих материалах

Светочувствительные материалы	Светочувствительность S		Разрешающая способность R , мм ⁻¹	Время получения изображения, с	
	ед. ГОСТ	м ² /Дж		экспонирование	обработка
Галогенсеребряные	0,01—3000	$(1-3) \cdot 10^5$	3000 *	$10^{-1}-10^{-6}$	60
Фототермопластические	1—10	10^2-10^3	3000	10^{-4}	0,1
Электрофотографические органические	1—5	10^2	800	10^{-2}	5
Миграционные	40	10^3	1200	10^{-4}	1—5

* При чувствительности 0,1 ед. ГОСТ.

ка в связующем, электрофотографическое изображение без переноса. Разработчиками этого процесса были Р. Юнг и У. Грейг, сотрудники американской фирмы «Radio Corp. of America» (RCA). Даже в первоначальном виде процесс «электрофакс» позволял получать копии более высокого качества, чем в ксерографии, а уже через год удалось спектрально сенсibilизировать оксид цинка, повысив тем самым и общую светочувствительность процесса. Практически в то же время (в 1955 г.) в США были разработаны жидкие проявители для цинкоксидных бумаг, применение которых повысило разрешающую способность приблизительно в 10 раз.

Однако несмотря на все усовершенствования процесс на цинкоксидных бумагах применяется только как копировальный, хотя он имеет общие черты с электрофотографией на фотопроводящих пленках: прямое получение изображения на светочувствительном слое; возможность спектральной сенсibilизации фотопроводника; использование жидких проявителей.

Способ фототермопластической записи, разработанный У. Гленном (США) в 1962 г., был первым фотографическим процессом на фотопроводящих пленках. В 1969 г. японская фирма «Matsushita Electric Co.» выпустила на рынок первую электрофотографическую пленку «Ранасору». У. Гофф (США) в 1971 г. описал процесс на фотопроводящем материале, получивший назва-

ние миграционного (первый патент на миграционный процесс был выдан Гоффу в 1964 г.).

На особенностях названных процессов мы остановимся более подробно несколько позже. Здесь только отметим, что каждый из них отличается от других не только структурой и составом материала, но и способом проявления и видом конечного изображения. Однако по основным характеристикам все эти процессы не уступают процессам на галогенсеребряных пленках (табл. 8).

Процесс фототермопластической записи

В данном процессе получается высокоразрешающее светорассеивающее изображение, элементы которого образованы микроканавками, возникающими на поверхности светочувствительного материала. На рис. 39 видно, что пленка для фототермопластической записи состоит из подложки, полупрозрачного металлического электропроводящего слоя, фотопроводящего слоя и прозрачного термопластичного полимера. Фотопроводник может находиться также непосредственно в слое термопластичного полимера (см. рис. 39, б). В первых патентах в качестве фотопроводника применяли частицы селена или его сплава с теллуrom, в настоящее время применяют органические фотопроводники: производные карбазола, полиацетилениды и др.

Процесс фототермопластической записи отличается от прямого электрофотографического процесса, например электрофакса, лишь обработкой скрытого изображения, которая заключается в нагревании пленки до температуры размягчения полимера, т. е. до $100-140^{\circ}\text{C}$.

В зависимости от типа фототермопластической пленки (см. рис. 39, а и б) изображение получают в три или четыре стадии. При использовании так называемой двухслойной пленки с совмещенными термопластичным и фотопроводящим слоями процесс получения скрытого изображения аналогичен этому процессу в способе электрофакса. При использовании трехслойной пленки с разделенными термопластичным и фотопроводящим слоями ее после экспонирования дополнительно заряжают коронным разрядом. Эту операцию проводят, чтобы на поверхности раздела фотопроводящий слой—термопластичный деформируемый слой после первого цикла заряжения и экспонирования не образовывался барьерный слой, снижающий электростатический контраст скрытого изображения.

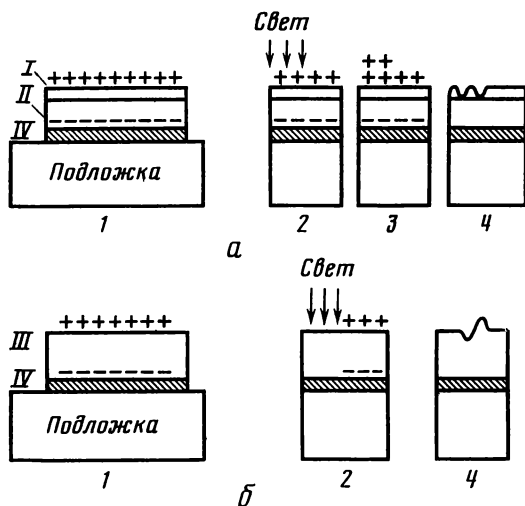


Рис. 39. Схема получения изображения на фототермопластической пленке: трехслойной с разделенными термопластичным и фотопроводящим слоями (а) и двухслойной с фотопроводящим деформируемым слоем (б)
 I — термопластичный полимер; II — фотопроводник; III — смесь фотопроводника и термопластичного полимера; IV — проводящий слой;
 1 — заряджение; 2 — экспонирование; 3 — повторное заряджение;
 4 — проявление нагреванием

Таким образом, вторичное заряджение увеличивает контрастность скрытого изображения.

Независимо от вида фототермопластической пленки видимое изображение получают в результате деформации термопластичного полимера, которая является следствием электростатического взаимодействия разноименно заряженных поверхностей деформируемого слоя.

При термическом проявлении полимер размягчается до состояния, при котором сила электростатического притяжения между разноименными зарядами становится больше, чем сопротивление полимера деформации. В результате образуется система канавок различной глубины, соответствующей потенциалу данного элемента скрытого изображения (рис. 40). После охлаждения пленки видимое изображение закрепляется.

Таким образом, изображение на деформируемом полимерном слое представляет собой микрорельеф с большим числом элементов в форме канавок, рассеивающих свет в достаточной степени хаотично. Изображение на фото-

Рис. 40. Расположение электрического заряда на пленке после экспонирования (а) и деформация пленки после проявления (б)
1 — фотопроводящий деформируемый слой; 2 — электропроводящий слой; 3 — подложка; 4 — заряды, образующие скрытое изображение

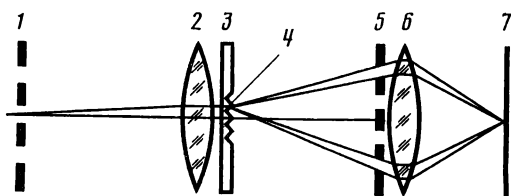
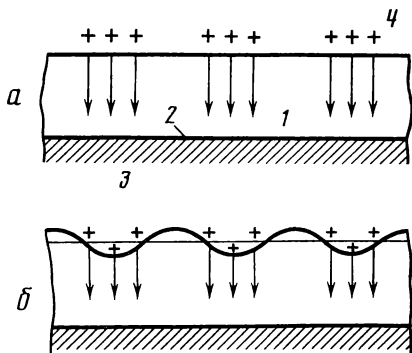


Рис. 41. Схема воспроизведения деформационного изображения через шпирен-проектор

1 — первый щелевой растр; 2 — конденсорная линза; 3 — пленка с изображением; 4 — микрорельеф в виде системы канавок; 5 — второй растр; 6 — проекционный объектив; 7 — экран

термопластической пленке часто называют деформационным. Канавки, образующие деформационное изображение, имеют глубину 1—5 мкм. С одной стороны, малый размер канавок обуславливает высокую разрешающую способность процесса фототермопластической записи, с другой, — создает известные неудобства, так как при считывании невооруженным глазом практически все участки изображения равномерно рассеивают свет.

Изображение с фототермопластической пленки считывают при помощи шпирен-проектора, принцип действия которого приведен на рис. 41. Световой поток от источника света проходит через систему щелей первого растра и падает на фототермопластическую пленку в виде параллельного пучка лучей, перпендикулярных к поверхности пленки. За пленкой находится второй щелевой растр, расположенный так, что прозрачные участки одного растра соответствуют непрозрачным участкам другого. При отсутствии на поверхности или в объеме пленки оптических

неоднородностей лучи, прошедшие через первый растр и пленку, будут задержаны вторым растром и не попадут в плоскость считывания или на экран. При наличии оптических неоднородностей, какими являются элементы микрорельефа, лучи отклоняются от прямого направления и беспрепятственно проходят сквозь щели второго растра. В результате на экране получают черно-белое изображение, контрастность которого зависит от параметров канавки, главным образом от ее глубины. Когда мы говорим, что глубина канавки зависит от потенциала скрытого изображения данного микроучастка пленки, мы имеем в виду только один, хотя и очень важный, фактор. На самом деле глубина и форма канавки зависят также и от свойств полимера.

Фотографические характеристики пленки для фототермопластической записи регулируют спектральной сенсibilизацией фотопроводников, применением термопластичных полимеров, обладающих определенными диэлектрическими и реологическими характеристиками, а также введением в пленку тонких фотопроводящих подслоев, генерирующих носители заряда при экспонировании. Введение таких подслоев, получивших название инжекционных, позволяет повысить светочувствительность процесса в 10—100 раз. Заметим, что разрешающая способность (см. табл. X в Приложении) соответствует минимальным значениям для данных типов материалов. При оптимальных условиях записи, например при использовании остросфокусированного лазерного луча, разрешающая способность фототермопластических пленок достигает 3000 мм^{-1} . Благодаря высокой разрешающей способности на фототермопластических пленках удастся получать микрофильмы с уменьшением, превышающим 100. Указанный вид записи обеспечивает очень большую плотность накопления информации, приблизительно 6 млн. двоичных знаков на 1 см^2 поверхности. Фототермопластические пленки характеризуются высокой дифракционной эффективностью, поэтому целесообразно применять их для получения голограмм.

Важное преимущество фототермопластических пленок перед другими фотографическими материалами — возможность стирания изображения и повторного многократного использования пленки (до 1000 раз).

Электрофотография на органических фотопроводящих пленках

По существу этот электрофотографический процесс относится к классическим и ничем не отличается от процесса «электрофакс», за исключением регистрирующего материала. В общем случае этот материал состоит из пленочной подложки, слоя металла, пропускающего минимум 50% излучения видимой зоны спектра, и слоя органического фотопроводника (рис. 42) толщиной около 100 мкм. В целях повышения светочувствительности электрофотографическую пленку снабжают инжекционным слоем, обычно из неорганического фотопроводника (селена, сплава селена с теллуrom, сульфида или селенида кадмия). Инжекционный слой располагают между электро- и фотопроводящими слоями. Таким образом, по технологии процесс получения изображения на органических пленках аналогичен процессу «электрофакс», включая жидкостное проявление, а по строению регистрирующего материала он очень близок к процессу фототермопластической записи. Практически органическая пленка для электрофотографии — аналог двухслойной фототермопластической пленки, с той лишь разницей, что электрофотографический фотопроводящий слой не должен обладать термопластичностью.

Механизмы образования скрытого изображения в электрофотографическом и фототермопластическом процессах тоже одинаковы и основаны на перераспределении потенциала заряда пленки (рис. 43).

В результате трехстадийного электрофотографического процесса: зарядание, экспонирование, проявление (рис. 44) получают светопоглощающее черно-белое или цветное изображение на прозрачной пленочной подложке. В качестве проявителя применяют многокомпонентную систему, содержащую бесцветный жидкий носитель с высоким электрическим сопротивлением, быстро испаряющийся при комнатной температуре, в котором диспергирован тонер (окрашенное вещество), смоляное связующее и диспергатор. Все ингредиенты содержатся в небольших концентрациях и не растворяются в жидком носителе.

Получение изображения на органических электрофотографических пленках (как и в классических процессах электрофотографии) возможно по схеме позитив—негатив или позитив—позитив. В первом случае для про-



Рис. 42. Строение органической электрофотографической пленки

1 — фотопроводящий слой;
2 — подложка;
3 — прозрачный электропроводящий слой

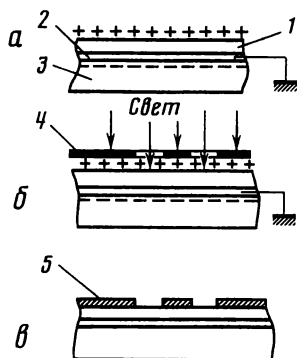
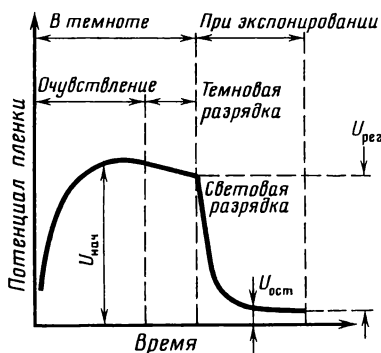


Рис. 43. Изменение электрического потенциала фотопроводящей пленки при зарядении и экспонировании

$U_{нач}$ — начальный потенциал; $U_{рег}$ — потенциал, определяющий контрастность скрытого изображения; $U_{ост}$ — остаточный потенциал

Рис. 44. Получение изображения на электрофотографической органической пленке

а — зарядка; б — экспонирование; в — проявленное изображение;
1 — фотопроводящий слой; 2 — электропроводящий слой; 3 — подложка;
4 — оригинал; 5 — элементы изображения

явления скрытого изображения применяют тонер, знак заряда которого аналогичен знаку заряда скрытого изображения, во втором случае знак заряда тонера должен быть противоположен знаку заряда скрытого изображения. Изображение, полученное на электрофотографических пленках, используют для считывания или для копирования на другой светочувствительный материал.

Первая промышленная электрофотографическая пленка на органических фотопроводниках «Panafax» была выпущена в 1969 г. Пленка была разработана японской фирмой «Matsushita Electric Co.» вместе с оборудованием для получения на ней микрофильма с уменьшением 1:6. Время получения одного кадра составляло 12 с. В 1972 г. пленку модифицировали введением трифенилметанового красителя; в настоящее время ее выпускают в 35-миллиметровом исполнении под фирменным названием «Panасору» для получения рулонных микрофильмов с уменьшением 12:1 на оборудовании Panасору-К 3000.

В 1973 г. американская фирма «Scott Graphic Inc.» разработала устройство «System 200» для изготовления микрофильмов (микрофишей) с уменьшением 25 : 1 на форматной пленке «TEP Film P5-003». Разработка «System 200» обошлась в 3 млн. долларов и, казалось, не было шансов на ее успешную промышленную реализацию. Тем не менее в 1976 г. фирма «A. B. Dick» перекупила патент и техническую документацию и приступила к выпуску оборудования под фирменным названием «A. B. Dick System 200». К 1978 г. было продано 500 таких аппаратов, в 1983 г. количество аппаратов этой модели, находящихся в эксплуатации, достигло 1500 штук. Пленка «TEP Film P5-003» не имеет инжекционного слоя, повышающего чувствительность; ее фотопроводящий слой содержит дисперсию мета-фенилендиамида в полимерном связующем на основе стирола. Скрытое изображение проявляют жидким проявителем, полное время получения одного кадра микрофиши 8 с. На устройстве «System 200» получают микрофиши, содержащие 60 и 98 кадров.

Начиная с 1975 г. было выпущено довольно большое количество органических пленок для электрофотографии, которые по уровню светочувствительности и разрешающей способности не уступают галогенсеребряным пленкам для микрофильмирования. Так, на пленке «Микрат 900» изображение с оптической плотностью 1,0 получают при экспозиции 300 лк · с (см. табл. XI и XII в Приложении).

Основная область применения электрофотографии на органических пленках — микрофильмирование. Спектральная сенсibilизация органических фотопроводников ко всей видимой зоне и к некоторой части ИК-зоны спектра расширяет область применения этих материалов. Например, пленки «SO 101» и «SO 102» позволяют регистрировать изображение непосредственно с дисплея. Примечательно, что эти пленки выпускает американская фирма «Eastman Kodak Co.» — одна из ведущих разработчиков галогенсеребряных фотоматериалов. Важной особенностью органических электрофотографических пленок является возможность «допечатывания» информации, так как фотопроводящий слой, не защищенный тонером, осажденным в результате проявления, полностью сохраняет рабочие свойства. Это особенно важно при регистрации информации на микрофишах, на которых часто оставляют пробельные кадры, например при съемке нерегулярно поступающей информации, носящей периодический характер.

Миграционный регистрирующий процесс

Первое сообщение о возможности получения изображения в результате перемещения (миграции) фотопроводящих частиц под действием электрического поля скрытого изображения было сделано У. Гоффом, сотрудником фирмы «Хегох Согр.» (США). До настоящего времени эта фирма продолжает оставаться единственным разработчиком миграционного фотографического процесса, который за истекшие 15 лет значительно усовершенствован.

Сущность миграционного процесса заключается в том, что фотопроводящие частицы, расположенные в форме монослоя (рис. 45, а) или диспергированные в электроизолирующем полимерном связующем (рис. 45, б), мигрируют по направлению к подложке, при этом изменяется светорассеяние материала на участках, несущих изображение. Как видно на рисунке, миграционный материал состоит из подложки, электропроводящего слоя и регистрирующего слоя, содержащего фотопроводящие частицы, например, селена, сплава селена с теллуром, мышьяком, сурьмой или сульфида кадмия.

Материал заряжают коронным разрядом (рис. 46, а) до потенциала 80—200 В; отметим, что в электрофотографическом и фототермопластическом процессах для получения контрастного изображения необходимо заряджение до потенциала 500—1000 В. Скрытое изображение образуется в процессе экспонирования (рис. 46, б) в результате заряджения фотопроводящих частиц на освещенных участках пленки. Видимое изображение получают при размягчении слоя в процессе проявления до вязкости, при которой силы электростатического взаимодействия между заряженными частицами и индуцированным зарядом преобладают над силами сопротивления полимера миграции частиц. Проявление можно осуществлять термически, парами растворителя (рис. 46, в) и растворителем (жидкостное, рис. 46, д). Способ проявления определяет полярность изображения: негативное или позитивное.

В результате термического проявления (нагревание в течение 1—5 с до 80—120°C) получают позитивное изображение, образовавшееся вследствие миграции фотопроводящих частиц к подложке и распределения их таким образом, что между ними образуются светопропускающие промежутки (рис. 46, е).

Рис. 45. Строение пленки для получения миграционного изображения

- 1 — подложка;
 1' — основа;
 1'' — электропроводящий слой;
 2 — слой термопластичного электроизолирующего полимера;
 3 — фотопроводящие частицы

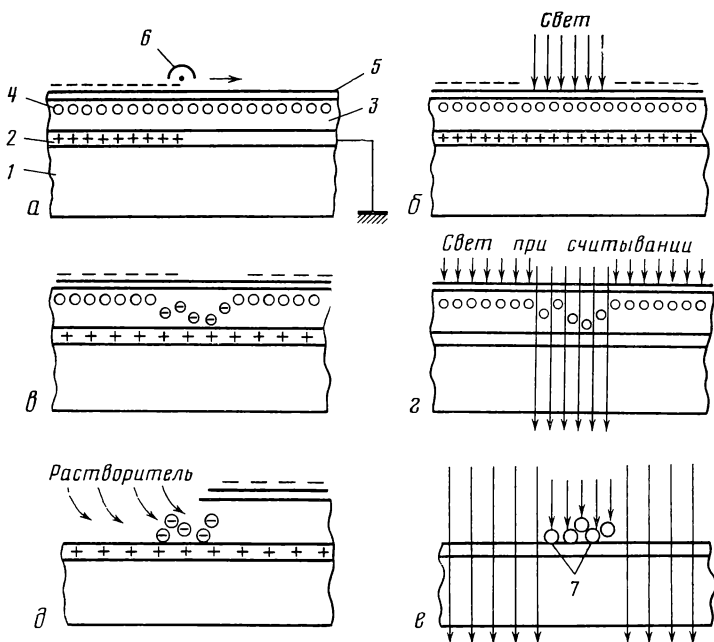
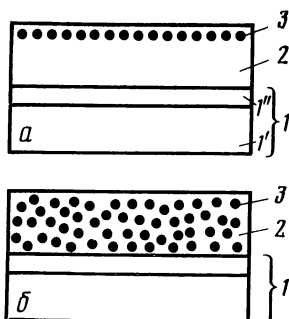


Рис. 46. Схема получения миграционного изображения в процессе XDM
 а — зарядка; б — экспонирование; в — проявление нагреванием или парами растворителя; г — считывание позитивного изображения; д — жидкостное проявление; е — считывание негативного изображения; 1 — подложка; 2 — прозрачный электропроводящий слой; 3 — размягчаемый слой; 4 — миграционные фотопроводящие частицы; 5 — защитный слой; 6 — коронирующее устройство; 7 — закрепившиеся миграционные частицы

Т а б л и ц а 9. Характеристики миграционного процесса XDM

Характеристика	Способ проявления		
	нагреванием	парами растворителя	жидкостным растворителем
Светочувствительность (при $\lambda = 400$ нм), $\text{м}^2/\text{Дж}$	$1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$
Разрешающая способность *, мм^{-1}	560—700	600—800	900—1200
Максимальная оптическая плотность	1,95	1,95	1,95
Минимальная оптическая плотность	0,6	0,6	0,2
Контрастность	1—2	1,5—2,5	1,5—3,0
Время проявления, с	1—5	1—5	—5
Вид изображения	Позитивное	Позитивное или негативное	Негативное

* При импульсном экспонировании аргоновым лазером.

При проявлении в парах растворителя изображение образуется по аналогичной схеме, так как пары растворителя и нагревание размягчают полимерное связующее пленки. При проявлении парами в течение 5 с и меньше получают позитивное изображение, при более длительном проявлении — негативное.

При проявлении растворителем (см. рис. 46, *д*) связующее вместе с немигрировавшими частицами удаляют растворителем, мигрировавшие частицы вместе с остатками связующего закрепляются на подложке и образуют негативное изображение (рис. 46, *е*).

В настоящее время миграционный процесс существует в двух модификациях: XDM (Xerox Dry Microfilm), который был описан выше, и AMEN (Agglomeration Migration Electrophotographic Negative).

Процесс AMEN, предложенный в 1983 г., отличается от рассмотренного выше процесса XDM тем, что материал после проявления скрытого изображения в парах растворителя 10—30 с нагревают до размягчения полимера. В результате немигрировавшие частицы образуют агломераты, увеличивая тем самым оптическую плотность изображения. Процесс AMEN имеет следующие характеристики: светочувствительность (при $\lambda = 400$ нм) $10^3 \text{ м}^2/\text{Дж}$, разрешающую способность $\geq 250 \text{ мм}^{-1}$, мини-

мальную и максимальную оптическую плотность, соответственно 0,25 и 1,65. Время получения изображения 1 мин.

Фотографические характеристики миграционного процесса зависят от ряда факторов. Светочувствительность определяется чувствительностью фотопроводящих частиц, а также способом проявления скрытого изображения (табл. 9); разрешающая способность определяется способом проявления, размером миграционных частиц (обычно около 1 мкм), а также способом экспонирования. При экспонировании от обычных источников света разрешающая способность миграционной пленки не превышает 400 мм^{-1} , при использовании луча лазера при прочих равных условиях разрешающая способность повышается в 2—3 раза (см. табл. 9).

Кроме изменения режимов экспонирования и проявления известны и другие способы регулирования фотографических характеристик миграционного процесса. Например, оптическую плотность изображения можно повысить нагреванием в течение 1—2 с при 120°C пленки, предварительно проявленной в парах растворителя. В результате образования агломератов из немигрировавших частиц оптическая плотность увеличивается минимум на 0,7.

Контрастность изображения можно повысить также уменьшением оптической плотности фона. Этого эффекта достигают введением в регистрирующий слой вещества, образующего комплекс с переносом заряда, например производных диамина, пиразолина, флуорена.

* * *

К важнейшим эксплуатационным характеристикам фотографических материалов относят их сохраняемость, т. е. неизменность фотографических свойств неэкспонированного материала при хранении. Как видно из табл. 10, сохраняемость фотопроводящих пленок выше, чем галогенсеребряных.

Основная область применения фотопроводящих пленок — получение микроформ (микрофильмов, микрофишей) первого поколения (микрография). Микроформы первого поколения предназначены для получения с них дубликатов или увеличенных копий на бумаге в читально-копировальных аппаратах. Иногда, хотя и значительно реже, микроформы первого поколения используют для чтения в читальных аппаратах. При эксплуатации мик-

Т а б л и ц а 10. Сохраняемость фотографических материалов

Материал	Сохраняемость при оптимальных условиях хранения, мес.	Факторы, обуславливающие ускоренное старение	
		относительная влажность, %	температура °C
Галогенсеребряные фотоматериалы для процесса с химической обработкой	12—18	>80 и <50	>30 и <—10
Термопроявляемые галогенсеребряные материалы	6—48	>80 и <50	>30 и <—10
Материалы для диффузионной обработки	18	>80 и <50	>30
Органические электрофотографические пленки	12—24	>85	>40 и <5
Фототермопластические пленки	12—36	>85	>40 и <5
Миграционные пленки	36—60	>90	>40 и <0

роформ важной характеристикой является их тиражестойкость, т. е. сохраняемость качества фотографического изображения на микроформе при длительной или многократовой эксплуатации. Тиражестойкость микроформ на фотопроводящих пленках в среднем не ниже чем на галогенсеребряных пленках (табл. 11).

Оборудование для съемки на фотопроводящие пленки в настоящее время выпускают промышленными партиями. Аппараты для съемки на электрофотографические пленки конструктивно мало чем отличаются от аппаратов для прямого копирования на бумагу с покрытием из оксида цинка. В них имеются оптическая система, уменьшающая изображение, проецируемое на пленку, и видоизмененный лентопротяжный механизм. Аппараты для фототермопластической записи вместо узла для жидкостного проявления, используемого в электрофотографическом процессе, содержат устройство для термопроявления токами высокой частоты. Аппараты для съемки на миграционную пленку содержат два узла проявления: для жидкостного и термического способа. Съемочное оборудование для промышленного применения фотопроводящих пленок имеет габариты, близкие к габаритам съемочных камер, работающих на галогенсеребряных пленках.

При размножении микроформ дублированием, получе-

Т а б л и ц а 11. Сохраняемость изображений на фотоматериалах при эксплуатации и хранении

Пленка для получения изображения	Сохраняемость изображения при оптимальных условиях хранения, годы	Тиражестойкость изображения, циклы экспонирования
Галогенсеребряная с фотохимической обработкой	100	1 000
Галогенсеребряная термопроявляемая	20—50	500
Органическая электрофотографическая	50	1 000
Фототермопластическая	100	10 000
Миграционная	15	1 000

нии увеличенных копий или считывании информации с микроформ на электрофотографических и миграционных пленках может быть использовано оборудование, применяемое для эксплуатации микроформ на галогенсеребряных пленках. Наряду с этим разработано уникальное оборудование непосредственно для работы с фотопроводящими пленками, например считывающие устройства, снабженные щелевыми растрами.

Фирма «Хегох Согр.» выпускает малогабаритное устройство для получения микроформ на миграционных пленках и считывания с них изображения. Общий вид и принципиальная схема устройства представлены на рис. 47. Устройство имеет габаритные размеры $180 \times 150 \times 85$ мм и позволяет в течение 5 с получать на 35-миллиметровой пленке микрокадр с уменьшением $12:1$. Устройство содержит две автономные осветительные системы 1 и 2 и две оптические системы 3 и 4. Оригинал, расположенный в 75 см от линзы 3, освещают комплектом импульсных ламп 1. После открытия затвора 5 происходит экспонирование миграционной пленки, предварительно электризованной зарядным устройством (коротроном) 6 до потенциала 100—200 В при перемотке пленки с бобины 7 на бобину 7'. Перемотка пленки обеспечивается лентопротяжным механизмом 8. Лампы 1 автоматически выключаются после экспонирования, затвор возвращается в исходное положение, и одновременно скрытое изображение проявляется нагревателем 11, контактируемым с тыльной стороной пленки. Уже через 5 с после включения экспонирующей системы готовое

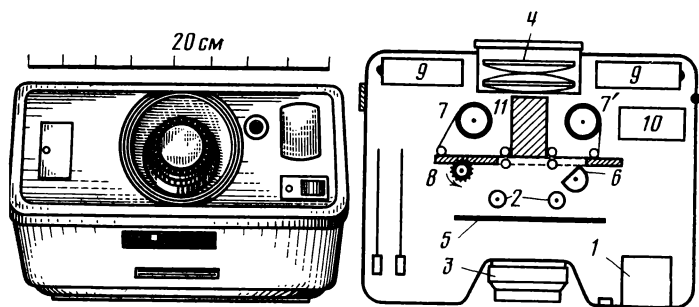


Рис. 47. Общий вид и принципиальная схема портативного аппарата для микрофильмирования и чтения микрофильма на пленке XDM

изображение может быть считано через систему линз 4 при освещении изображения на пленке лампами 2, которые включают нажатием кнопки на лицевой панели. Питание осветителей осуществляется от батарей 9, на коротрон подают питание через силовой блок 10.

В заключение этой главы следует отметить, что современные фотографические процессы на фотопроводящих пленках интенсивно развиваются не только в результате расширения номенклатуры светочувствительных материалов и оборудования, но и вследствие модификации самих регистрирующих процессов. Сказанное относится ко всем трем рассмотренным процессам приблизительно в равной степени. Фотографические процессы на фотопроводящих материалах, несомненно, имеют весьма серьезные перспективы развития, на чем мы остановимся в следующей главе.

7. Перспективы развития фотографии

Общие сведения

Пришло время попытаться ответить на вопрос: какой будет фотография в будущем? Прогнозировать развитие любого процесса дело нелегкое, особенно в век столь бурного прогресса науки и техники. В отношении фотографии дело осложняется еще и тем, что ее развитие происходит на стыке двух отраслей науки: технической физики (аппаратура и приборное обеспечение) и химии (светочувствительные материалы, обработка). Заслужи-

вает серьезного внимания и такой вопрос: что мы имеем в виду, когда говорим о фотографии «завтрашнего» дня? Иными словами, на какой срок мы можем позволить себе заглянуть в будущее, чтобы прогноз выглядел достаточно основательным?

Напомним, что развитие цветофотографических процессов в их современном варианте практически произошло за период с 1935 по 1970 г., диффузионный фотографический процесс получил известность в середине 1940-х годов и в последующие 30—35 лет достиг современного уровня развития. За последние 25 лет электрофотография из копировального процесса, способного воспроизводить главным образом текстовые оригиналы, превратилась в фотографический процесс с высокой разрешающей способностью, успешно конкурирующий с галогенсеребряной фотографией в микрофильмировании, а по ряду параметров даже превосходящий ее. Качество фазовых голограмм, полученных методом фото-термопластической записи, не уступает качеству серебряных голограмм. Вряд ли еще 30 лет назад кто-нибудь из специалистов мог предсказать подобный прогресс в развитии фотографии на несеребряных материалах. И вряд ли кто-нибудь из современных специалистов в области фотографии рискнет составить хоть сколько-нибудь обоснованный прогноз развития фотографических процессов на ближайшие 100 или даже 50 лет. Поэтому, когда мы говорим о фотографии «завтрашнего дня», мы имеем в виду перспективы ее развития на ближайшие 20—25 лет.

Прежде чем прогнозировать дальнейшее развитие фотографии, подведем некоторые итоги, характеризующие ее современное состояние. Выше мы неоднократно останавливались на том, что фотографические процессы играют в жизни современного человека весьма важную роль, которая неуклонно возрастает, так как фотография находит себе все новые и новые области применения.

Какие же особенности фотографического метода обеспечили ему такое широкое распространение и дали преимущество перед непосредственным наблюдением глазом? (Хотя глаз в некоторых отношениях остается непревзойденным оптическим прибором.) Таких преимуществ можно назвать по меньшей мере девять.

1. Прежде всего надо иметь в виду, что фотография (включая кинематографию) документирует события,

давая тем самым возможность наблюдать их тем, кто не присутствовал при совершении этих событий. Фотографическая документация события дает возможность детально его изучать по прошествии неограниченно большого промежутка времени (зрительное ощущение сохраняется лишь 0,14 с, а фотографическое изображение обладает неопределенно длительной сохраняемостью). Фотографическая документация имеет громадное значение для запечатления не только физических или технических явлений, но и исторических событий (понятна, например, исключительная историческая ценность снимков В. И. Ленина, Л. Н. Толстого, событий первых лет существования Советского государства, Великой Отечественной войны 1941—1945 гг. и др.).

2. Фотографическое изображение легко может быть размножено в виде любого количества копий, что дает возможность пользоваться им неограниченному числу людей. Размножение можно осуществлять как непосредственно фотографическими методами позитивной печати, так и фотомеханическими способами, широко применяемыми в полиграфии. Фотографическое изображение вместе с тем легко может быть преобразовано в электрические сигналы и передано как телевизионное или фототелеграфное изображение.

3. Существенное достоинство фотографического изображения — его геометрическая точность. Фотографическое изображение вместе с тем может быть дополнительно нужным образом изменено — увеличено или уменьшено — и притом, в случае надобности, с соответствующим геометрическим искажением; по нему можно проводить линейные измерения, а также определять степень светового воздействия, следовательно, оно может быть использовано для разнообразных измерительных целей.

4. Если статическая фотография дает возможность изменять линейный масштаб изображения, то в динамической фотографии, т. е. в кинематографии, разработан метод изменения масштаба времени, что позволяет удлинять или сокращать в киноизображении время протекания того или иного процесса. В результате этого мы можем наблюдать чрезвычайно медленно протекающие процессы (например, рост растения) в ускоренном темпе или, напротив, очень быстрые процессы (например, полет пули) в замедленном темпе.

5. Фотографический метод дает возможность запечатлеть и кратковременные явления, расчленять сложные процессы, протекающие во времени, на фазы очень малой продолжительности. В современных специальных кинокамерах удается зарегистрировать явления, длящиеся тысячные и миллионные доли секунды.

6. Весьма существенное преимущество фотографических материалов сравнительно с глазом — их аккумулярующая способность, заключающаяся в том, что они способны суммировать во времени слабые световые воздействия, что не способен делать глаз. Таким образом, регулируя выдержку, возможно в принципе регистрировать на фотографическом слое сколь угодно малые яркости. Эта способность фотографического слоя используется, в частности, в астрономии для обнаружения звезд невидимых глазом. Аккумулярующая способность, т. е. зависимость фотографического эффекта от количества освещения, а не освещенности (от работы, а не от мощности), выгодно отличает фотографический слой от большинства других приемников излучения.

7. Фотографические материалы обладают чрезвычайно большой информационной емкостью, так как они могут одновременно и одинаково точно фиксировать множество объектов. При угловых размерах $45\text{--}70^\circ$ обычного полутонного объекта количество деталей, воспроизводимых на снимке, может достигать сотен тысяч и даже миллионов. В случае применения специальных светочувствительных материалов (типа «Микрат») и при фотографировании объектов высокого контраста (например, печатных текстов) на снимке может быть зафиксировано еще большее количество информации. В то же время глаз, хотя он и обладает более широким полем зрения, чем большинство фотографических объективов (особенно принимая во внимание подвижность глазного яблока), не способен, в силу психофизиологических особенностей человека, зафиксировать одновременно большое число деталей.

8. Весьма существенное преимущество фотографического слоя перед глазом (и перед любым другим приемником излучения) заключается в значительно более широкой области спектральной чувствительности. В то время как глаз чувствителен к электромагнитным излучениям в пределах длин волн $400\text{--}700$ нм, современные фотографические методы дают возможность регистрировать электромагнитные излучения в диапазоне от

γ -лучей ($\lambda = 10^{-2} \div 10^{-3}$ нм) до далекой инфракрасной области ($\lambda > 800$ нм). Современные фотографические слои используют также для регистрации элементарных частиц, что позволяет применять фотографические методы в ядерной физике.

9. С помощью современной фотографии можно регистрировать тонкие цветные различия объектов, и даже получать в цвете изображение излучений, не воспринимаемых непосредственно глазом (например, излучений ультрафиолетовой и инфракрасной областей спектра). Выражение в цвете невидимых глазом излучений имеет большое значение в ряде случаев при выявлении объектов и их деталей, например в спектрозональной (цветной) фотографии или медицине.

Своим широким применением фотография обязана прогрессу фотографической техники, и в первую очередь развитию фотографических процессов.

Факторы, обуславливающие развитие фотографии

Из большого количества факторов, влияющих на развитие фотографии, выделим лишь главные, те, которые, по нашему мнению, оказывают определяющее влияние на ход и направление развития фотографических процессов. К таким факторам необходимо отнести:

— непрерывно возрастающую потребность общества в фотографических процессах и материалах различного назначения;

— мировой дефицит серебра;

— экономические факторы.

Динамика роста объема производства галогенсеребряных материалов дана на рис. 48. Увеличение производства, а следовательно, и потребления галогенсеребряных материалов весьма значительно и в валовом, и в стоимостном выражении. При этом рост производства фотоматериалов различного назначения неодинаков. Например, в Японии, как видно из рис. 49, за период с 1965 по 1980 г. производство черно-белых фотопленок возросло в 3 раза, рентгеновских и цветных пленок — соответственно в 5 и 7 раз.

К сожалению, имеющиеся в литературе данные о динамике роста объема производства несеребряных материалов разрознены, трудно поддаются сопоставлению, а в некоторых случаях и противоречивы. Кроме того, до

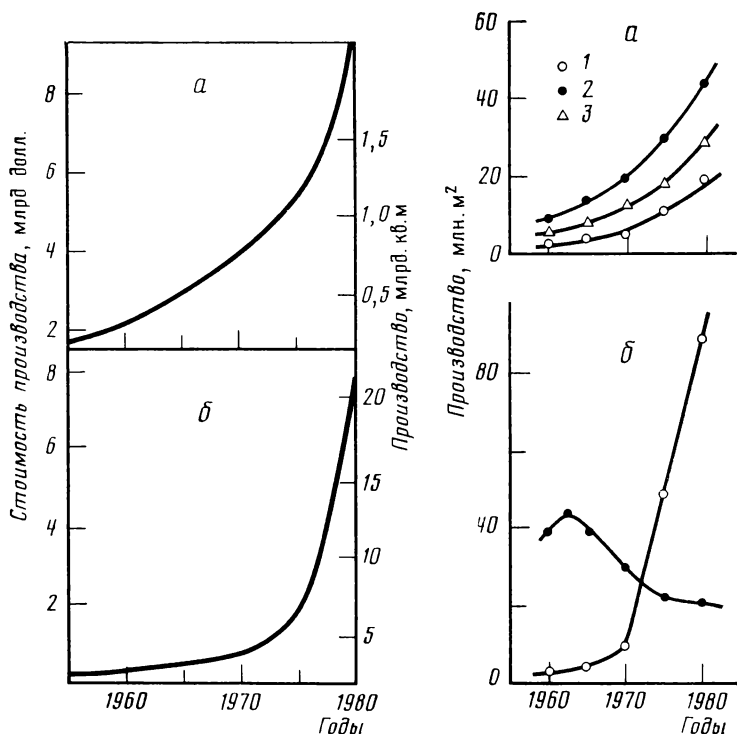


Рис. 48. Динамика роста мирового объема производства (а) и затрат на производство (б) галогенсеребряных фотоматериалов

Рис. 49. Динамика роста объема производства в Японии галогенсеребряных пленок (а) и бумаг (б)

1 — цветные; 2 — рентгеновские; 3 — черно-белые

начала 80-х годов нынешнего столетия под термином «несеребряные фотоматериалы» понимали любые светочувствительные материалы этого типа (электрофотографические, фотополимеризующиеся, диазотипные, везикулярные и др.), большинство из которых применяли не для фотографирования, а для копирования.

Следует отметить существенный рост производства и потребления несеребряных пленок для фотографических целей. Достаточно сказать, что за 10 лет (с 1974 по 1984 г.) применение несеребряных пленок в микрофильмировании (для получения и размножения микро-

форм) возросло с 31 до 53%. Более половины этого прироста приходится на долю фотопроводящих пленок. Возросло применение несеребряных материалов и для других специальных целей (голография, полиграфия, оптическая регистрация информации и т. п.).

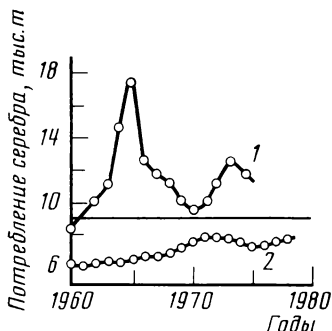


Рис. 50. Динамика потребления (1) и добычи (2) серебра

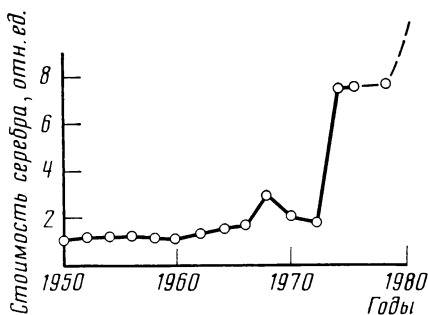


Рис. 51. Изменение цен на серебро на мировом рынке

Попытки замены галогенсеребряных фотоматериалов несеребряными в значительной степени объясняются острым дефицитом серебра, который определяется, с одной стороны, все возрастающими потребностями в серебре со стороны различных отраслей промышленности, с другой, — весьма ограниченными мировыми запасами серебра в форме природных ресурсов. По оценкам экспертов, на середину 1960-х годов мировые запасы серебра составляли 170 тыс. т, ежегодная добыча составляла в среднем 7 тыс. т, а потребление значительно превосходило добычу (рис. 50).

Строго говоря, дефицит серебра непосредственно не связан с ростом производства фотоматериалов. Во-первых, на долю фотографии приходится не более 30% общего объема потребления серебра; основными потребителями серебра являются электронная и электротехническая промышленность. Во-вторых, до 90% серебра, расходуемого на производство кинофотоматериалов, возвращается методом его регенерации из обрабатывающих растворов и отработанных негативов. Тем не менее известные ограничения на развитие галогенсеребряной фотографии дефицит серебра безусловно накладывает, и не только тем, что имеется насущная потребность сократить расход серебра, но и из экономических сооб-

ражений. Дело в том, что рост дефицита серебра вызвал резкое увеличение цен на него (рис. 51), вследствие чего, естественно, возросла стоимость галогенсеребряных фотоматериалов. Несеребряные фотоматериалы значительно дешевле, в среднем 1 м² галогенсеребряного фотоматериала в 5—6 раз дороже несеребряного.

Следует учесть еще и то, что большинство галогенсеребряных фотоматериалов нуждаются в фотохимической обработке, которая не только удорожает фотопроецесс, но и делает его менее технологичным. Таким образом, к трем названным выше факторам, определяющим развитие современных фотографических процессов, добавляется еще и четвертый — необходимость, по возможности, избегать процессов мокрой фотохимической обработки.

Возможности улучшения фотографических характеристик галогенсеребряных и несеребряных пленок

Ранее мы неоднократно отмечали, что применение фотоматериала для тех или иных целей определяет различные требования к его фотографическим характеристикам, часто весьма специфические. Например, любительская и художественная фотография требует от фотоматериала относительно высокой светочувствительности и обязательно большой фотографической широты, при этом требования к разрешающей способности весьма умеренны. При микрофильмировании неперемное условие — высокая разрешающая способность, светочувствительность может быть и невысокой, большая фотографическая широта не требуется. Для фототехнических материалов необходима высокая контрастность, т. е. малая фотографическая широта, и т. д.

Как видно из табл. 12, наиболее важными характеристиками фотоматериала при определении его «профессиональной пригодности» являются светочувствительность и разрешающая способность. Очевидно, что прогнозируемые пути развития фотографии в значительной степени зависят от того, насколько теоретически достижимые значения светочувствительности и разрешающей способности далеки от значений, достигнутых в настоящее время в реальных фотографических фотоматериалах (рис. 52). Характеристики некоторых материалов даны в табл. 13.

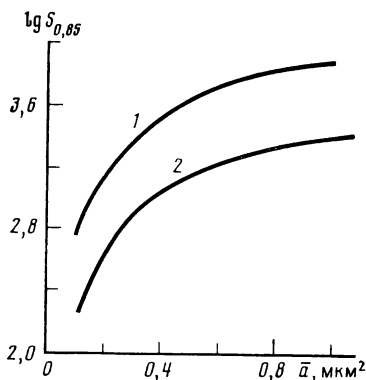


Рис. 52. Зависимость светочувствительности (S) от среднего размера микрокристаллов (\bar{a}) галогенида серебра
1 — теоретическая кривая;
2 — экспериментальная (для различных типов фотоматериалов)

Как известно, для галогенсеребряных материалов светочувствительность S пропорциональна объему проявляемых эмульсионных микрокристаллов и в первом приближении может быть выражена равенством

$$S = K(\bar{a})^{3/2}/P,$$

где \bar{a} — средняя площадь проекции микрокристаллов; P — фотометрический эквивалент проявленного серебра; K — коэффициент пропорциональности, включающий факторы, косвенно характеризующие степень химической сенсibilизации микрокристаллов.

Если принять критическое число квантов q^* равным 4 (т. е. микрокристалл становится способным к проявлению, получив четыре кванта лучистой энергии), можно вычислить величины светочувствительности $S_{0,85}$ (при критерии $D = 0,85 + D_0$) для различных размеров (\bar{a}) микрокристаллов. Светочувствительность лучших промышленных образцов меньше теоретически вычисленной светочувствительности всего лишь в 3—4 раза.

Расчет далее показывает, что если бы удалось добиться равномерной сенсibilизации в пределах всего видимого спектра на уровне собственной чувствительности микрокристаллов, то общая светочувствительность реальных материалов возросла бы примерно вдвое. Тогда всеми остальными способами можно было бы повысить светочувствительность всего в 1,5—2 раза. Резерв светочувствительности заключается, конечно, в снижении критического числа квантов (q^*), т. е. в увеличении пороговой чувствительности микрокристаллов. Простейшим способом повышения S остается увеличение размеров микрокристаллов, но это неизбежно ведет к снижению разрешающей способности R .

Т а б л и ц а 12. Требования, предъявляемые к фотопленкам различного назначения

Область применения	Фотографические характеристики			Эксплуатационные характеристики	
	светочувствительность $S, \text{м}^2/\text{Дж}$	разрешающая способность $R, \text{мм}^{-1}$	спектральная чувствительность, нм	обработка	многократное использование материала
Астрономия, спектроскопия	10^3-10^4	100—200	200—1100	Допускается	Нет
Любительская фотография, профессиональная кинематография	10^3-10^5	50—100	300—750	»	»
Микрография (микрофильмирование)	$10^{-2}-10^2$	100—1000	300—700	»	»
Копирование и размножение документов (репрография)	$10^{-2}-10$	10—100	300—700	»	»
Регистрация и обработка информации в когерентном свете	$10^{-3}-10^2$	5000	300—700	Не допускается	Да, циклическая 20—10 ⁶
Изобразительная голография	$10^{-1}-10^2$	5000	300—700	Допускается	Нет
Микроэлектроника, полиграфия	$10^{-3}-10^{-2}$	200—5000	300—4500	Нежелательна	»
Аэрография, космическая фотография	10^4-10^6	500—1000	400—1000	Допускается	»

Т а б л и ц а 13. Фотографические характеристики светочувствительных материалов

Светочувствительный материал	S_{λ} , 10^{-4} м ² / Дж	Светочувствительность S, ед. ГОСТ	Спектральная чувствительность, нм	Разрешающая способность R, мм ⁻¹
Галогенсеребряные материалы				
Фотокомплект «Polaroid Type 410»	10^{11}	10 000	300—700	25
Фотопленка «Royal-X-Ray»	10^{10}	1 000	300—700	70
Фотобумаги	10^6 — 10^8	0,1—10	300—500	До 100
Фототехнические пленки	10^5 — 10^9	0,01—100	300—700	До 200
Фотопленки «Микрат»	10^5 — 10^7	0,01—1	300—500	До 700
Электрофотографические материалы				
Селеновые слои	10^9	10	300—700	60
Слои оксида цинка	10^5	0,1	300—600	100
Фототермопластические пленки	10^5 — 10^7	0,1—10	300—700	1000
Органические электрофотографические пленки	10^5 — 10^6	0,1—1	300—800	300—600
Миграционные пленки (XDM)	10^7	10	350—800	250—1000

Расчеты, о которых здесь идет речь, относятся, в принципе, не только к галогенсеребряным, но к любым другим светочувствительным слоям. Поэтому вряд ли следует ожидать, что в ближайшем будущем могут быть найдены какие-то новые системы, обеспечивающие более высокую светочувствительность, чем галогенсеребряные слои.

Что касается галогенсеребряных слоев, необходимо учитывать то обстоятельство, что практически все используемые способы повышения светочувствительности неизбежно приводят к ухудшению структурных характеристик фотографического изображения, в первую очередь к снижению разрешающей способности и, следовательно, к уменьшению объема информации, регистрируемой слоем. Поэтому даже при наличии реальных способов повышения светочувствительности фотографических материалов дальнейшее развитие фотографии не могло бы пойти по этому пути вследствие структурных ограничений, тем более что недостаточную светочувст-

вительность в наши дни компенсируют оптическими методами, например применением лазерных источников излучения, увеличением светосилы фотографического объектива и др. Кроме того, разработаны эффективные методы усиления слабых изображений с применением электронно-оптических преобразователей.

Фотография на галогенсеребряных слоях близко подошла к естественной границе не только общей, но и длинноволновой спектральной чувствительности. Использование сенсibilизирующих красителей позволяет продвинуть длинноволновую границу чувствительности слоев до 1300 нм. Молекулы соответствующих красителей (тетра- и пентакарбоцианинов) содержат в своем составе длинные полиметиновые цепи, например

$$\overline{\text{A}-\text{Nalk}-\text{C}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}=\text{Nalk}-\text{A}}$$
, А — гетероцикл.
Чем длиннее цепь, тем сложнее синтез такого красителя и тем меньше его стойкость. Пентакарбоцианины уже настолько нестойки, что хранить их и сенсibilизированные ими слои приходится в холодильнике. Попытки продвинуть чувствительность галогенсеребряных слоев в инфракрасную область далее 1300 нм не увенчались успехом (хотя длинноволновая граница 1300 нм была достигнута еще в 1935 г.). Эта неудача объясняется не столько трудностями синтеза соответствующих красителей, сколько причинами более принципиального характера.

Было показано, что краситель, сенсibilизирующий фотографическую эмульсию к $\lambda > 1300$ нм (например, $\lambda = 2000$ нм), непосредственно, без экспонирования восстанавливает галогенид серебра (вуалирует фотографический слой). При $\lambda = 3000 \div 4000$ нм слой «засвечивался» бы под влиянием тепла окружающей среды уже в процессе изготовления фотоматериала.

Классическая фотография становится бессильной в тех случаях, когда требуется фотографировать в собственном излучении объекты, при температуре ниже 300°C, например раскаленные объекты, так как при температуре объекта 320°C при фотографировании на галогенсеребряные слои, хорошо сенсibilизированные в инфракрасной области, выдержка составляет 8 ч, а при температуре 400°C — около 15 мин.

Однако из этого не следует, что фотографирование в инфракрасной области вообще невозможно. В настоящее время предложен ряд способов, позволяющих регист-

рировать тепловые изображения далекой инфракрасной области, так называемые способы тепловидения. Первым из этих способов была *эвапорография* (получение интерференционных картин при тепловом испарении масла, нанесенного тонким слоем на зачерненную мембрану), появившаяся впервые в 1929 г. Однако эвапорография не смогла удовлетворить всем требованиям большинства задач получения тепловых изображений и имела только прикладное значение. В настоящее время преимущественное применение имеют системы, в которых инфракрасное излучение фокусируется на мозаичные чувствительные элементы, преобразующие оптические сигналы в электрические. Эти сигналы затем усиливаются и воспроизводятся в виде изображения на видеоконтрольном устройстве (подобно телевизионному изображению), с которого могут быть сфотографированы обычным способом.

Фотографический процесс на галогенсеребряных слоях в настоящее время продолжает занимать ведущее и, в сущности, исключительное положение во всех тех областях техники записи изобразительной информации, с которыми мы привыкли ассоциировать понятие «фотография». Это в первую очередь фотография как таковая (фоторепортаж, художественная, бытовая, любительская, техническая и др.) и кинематография. Исключительное положение галогенсеребряного процесса объясняется тем, что ни один другой процесс нельзя сравнить с ним по оптимальному комплексу основных фотографических свойств.

1. В первую очередь это светочувствительность. Изменяя условия изготовления, мы можем получать галогенсеребряные слои практически любой (в пределах теоретически достижимой) светочувствительности. Например, светочувствительность комплекта «Polaroid Type 410» в миллион раз выше, чем фотопленок «Микрат» (см. табл. 13). Именно на галогенсеребряных слоях достигнуты наиболее высокие показатели светочувствительности.

2. На галогенсеребряных слоях возможна линейная передача очень широкого интервала яркостей объекта, причем, опять-таки меняя условия изготовления и химико-фотографической обработки слоев, можно варьировать в очень широких пределах и фотографическую широту L , и коэффициент контрастности γ изображения (например, для кинонегативных пленок $\gamma \approx 0,6$, а для фотопленок «лит» $\gamma = 20 \div 30$).

3. Возможно приблизить очувствление галогенсеребряных слоев ко всей видимой и частично к инфракрасной области спектра.

4. Галогенсеребряный процесс дает возможность получать высококачественные цветные изображения в натуральных цветах, а также в любых требуемых тональностях.

Комплекс этих свойств делает галогенсеребряный процесс уникальным, и нет сомнения, что еще долгие годы он будет оставаться незаменимым при первичной регистрации полутоновых изображений.

Из того обстоятельства, что галогенсеребряный процесс близко подошел к естественному пределу общей и спектральной светочувствительности, не следует, что его развитие закончилось. В результате многочисленных исследований наметились пути его дальнейшего прогресса. Они в основном заключаются в следующем.

Изучение механизма спектральной сенсibiliзации наметило пути оптимальной, равномерной сенсibiliзации слоев. Приближение к «одноквантовой» чувствительности микрокристаллов, как показывают исследования, возможно, в принципе, при использовании прямых позитивных эмульсий, содержащих предельно малые единичные центры вуали (Ag_i). В результате стимулированного светом рассасывания центров вуали фотографическое проявление таких слоев непосредственно ведет к образованию позитивного изображения.

Исследования последних лет наметили также пути усовершенствования структурно-резкостных характеристик фотографических материалов. В то время как предел светочувствительности фотографических слоев рассчитан с определенной степенью точности, предел структурно-резкостных свойств неизвестен и можно полагать, что мы еще далеки от этого предела. Основные пути улучшения структурно-резкостных свойств заключаются в следующем.

1. Равномерное распределение микрокристаллов в эмульсионном слое, чего можно достигнуть, применяя монодисперсные эмульсии с максимально плотной упаковкой микрокристаллов. Понятно, что при этом должны быть приняты меры защиты микрокристаллов от агрегации и дефектов инфекционного проявления, при котором восстанавливаются не только экспонированные, но и соседние микрокристаллы. К перспективным способам такой защиты относится капсулирование мик-

рокристаллов в полимерных и других оболочках.

2. Применение микрокристаллов такой формы и с такими оптическими свойствами, которые могут обеспечить минимальное рассеяние света и даже его концентрирование. Наиболее интересны с этой точки зрения плоские кристаллы, располагающиеся параллельно подложке. Возможно получение плоских микрокристаллов, имеющих форму линз.

Существенный эффект в улучшении структурно-резкостных свойств может дать замена желатины в фотографических эмульсиях другим полимерным связующим. Как уже было отмечено, коэффициенты преломления желатины и галогенида серебра существенно различны (соответственно 1,5 и 2,5), что и определяет отражение и рассеяние света на границах среда—кристалл. Если найти связующее с коэффициентом преломления, близким коэффициенту галогенида серебра, то тогда эффект рассеяния света в фотографическом слое будет снижен.

Заслуживает внимания также применение композиционных систем. К таким системам относятся фотографические эмульсии, содержащие композиционные микрокристаллы: эпитаксиальные, ядро—оболочка и др. Основной принцип композиции — поглощение света всем композиционным кристаллом, а образование зерна проявленного фотографического изображения — лишь небольшой его частью (поверхностью, оболочкой и др.). Композиционные системы позволяют, по-видимому, разорвать традиционную связь между размером эмульсионного микрокристалла и его светочувствительностью.

Перспективы развития фотографических процессов на галогенсеребряных фотоматериалах

В предыдущем разделе мы рассмотрели принципиальные возможности дальнейшего улучшения фотографических характеристик светочувствительных материалов. В этом разделе мы попытаемся представить себе наиболее вероятные пути развития фотографии на галогенсеребряных материалах. Как мы уже отмечали, вряд ли следует ожидать существенного улучшения характеристик известных фотоматериалов, по крайней мере в ближайшее время. Поэтому при прогнозировании необходимо учитывать основные факторы, определяющие развитие фотографии: 1) специфические требования, обус-

ловленные назначением процесса; 2) дефицит серебра; 3) снижение себестоимости; 4) технологичность обработки при получении изображения.

Несмотря на то что достигнутые характеристики галогенсеребряных фотоматериалов близки к теоретически достижимым, а потенциальные возможности несеребряных, особенно фотопроводящих, материалов далеко не исчерпаны, в прогнозируемый период, т. е. в ближайшие 20—25 лет, фотография на галогенсеребряных слоях, по-видимому, будет занимать лидирующее положение среди чисто фотографических процессов. Основанием для такого заключения служит то обстоятельство, что галогенсеребряные материалы обладают уникальной гаммой свойств, которые можно регулировать в широких пределах как при изготовлении этих материалов, так и в процессе получения на них изображения. Как было показано выше, регулированию поддаются такие важнейшие свойства, как светочувствительность (химическая и спектральная сенсibilизация, условия экспонирования), разрешающая способность (тип эмульсии, обработка), контрастность (тип эмульсии, обработка) и т. п. Поэтому с учетом влияния первого фактора, фактора «специфичности», следует предположить, что в большинстве фотографических процессов (кроме рассмотренных в следующем разделе) будут по-прежнему использовать галогенсеребряные фотоматериалы.

Этот вывод вовсе не означает, что галогенсеребряная фотография и в дальнейшем будет превалировать в классическом варианте. Подобное предположение находится в явном противоречии с требованиями снижения себестоимости фотоматериалов и расхода серебра при их изготовлении. Безусловно, указанные факторы будут оказывать заметное влияние на дальнейшее совершенствование галогенсеребряных материалов.

В настоящее время в этом направлении сделано уже немало, и в первую очередь следует отметить достигнутые результаты по уменьшению количества наносимого серебра. Эти работы проводят в двух направлениях: получение специализированных эмульсий и создание новых способов обработки.

Практический интерес представляют достижения в области разработок специализированных эмульсий, содержащих плоские микрокристаллы галогенида серебра, и эмульсий типа ядро—оболочка, упоминавшихся ранее в связи с возможностью улучшения резкостных харак-

теристик. *Плоские микрокристаллы*, полученные методом контролируемой эмульсификации, имеют поверхность, подвергаемую экспонированию, площадь которой значительно превышает площадь боковой грани микрокристалла. Иными словами, размеры лицевой (рабочей) грани микрокристалла значительно превышают его толщину. Эмульсии на плоских микрокристаллах позволяют снизить нанос серебра в 1,5—2 раза, их применение перспективно для получения рентгеновских пленок и цветных фотоматериалов.

В эмульсиях типа *ядро—оболочка* микрокристаллы содержат менее 60% галогенида серебра, так как при получении эмульсии оболочку из галогенида серебра наращивают вокруг ядра, полученного из негалогенсеребряного светочувствительного вещества, например диоксида титана или другого кристаллического неорганического фотопроводника. Такие эмульсии обладают относительно низкой светочувствительностью и кроющей способностью, но нанос серебра в них на 40—50% ниже.

К способам обработки, позволяющим эффективно уменьшить использование серебра, относятся несеребряное физическое проявление и процессы с переносом красителя. *Несеребряное физическое проявление* позволяет получать достаточно контрастные изображения на так называемых малосеребряных фотоматериалах с пониженным (в 5—10 раз) содержанием серебра осаждением из проявителя на серебряных центрах неблагородного металла: меди, никеля, палладия. Определенные успехи достигнуты в процессах с физическим несеребряным проявлением на фотоматериалах, содержащих в качестве светочувствительного соединения не галогениды серебра, а соединения титана, свинца, висмута. Очевидно, что в этом случае мы практически имеем дело с еще одной разновидностью несеребряной фотографии, к изобретению которой привели попытки снизить себестоимость галогенсеребряных фотоматериалов уменьшением наноса серебра или найти заменители галогенидам серебра. И хотя в настоящее время равноценный заменитель не найден (светочувствительность процесса с физическим проявлением несеребряного изображения много ниже светочувствительности классического процесса), нельзя не отметить это направление поисков.

Весьма перспективны и, несомненно, получают дальнейшее развитие процессы на галогенсеребряных материалах с *переносом красителя*. Как известно, получение

изображения в этих процессах обусловлено переносом красителя с малосеребряного негативного материала в диффузионном процессе.

Не следует оставлять без внимания и попытки разработки процессов, содержащих элементы галогенсеребряной и бессеребряной фотографии. К наиболее детально разработанным процессам этого типа относится процесс Itek—RS (США). Светочувствительным материалом здесь служит неорганический фотопроводник: оксид цинка или свинца, диоксид титана или сульфид кадмия. После экспонирования в результате устойчивого увеличения электропроводности на материале получают скрытое изображение, которое обрабатывают в две стадии: вначале в растворе нитрата серебра до осаждения ионов на скрытом изображении, затем в растворе фотографического проявителя до полного восстановления серебра. Вся обработка занимает не более 15 с, так как соль серебра находится не в желатиновом слое, а в растворе (реализованная светочувствительность процесса не ниже 14 ед. ГОСТ, разрешающая способность не ниже 400 мм^{-1} при теоретически достижимой величине 1000 мм^{-1}).

Имеются реальные перспективы и в области дальнейшего повышения скорости обработки галогенсеребряных материалов. Уже сегодня широкое практическое применение получили однованные и диффузионные способы обработки. *Однованные способы* обработки в проявляюще-фиксирующем растворе позволили более чем в 10 раз сократить время обработки фотоматериала. Так же кратковременна, но еще более технологична обработка в процессе с *диффузионным переносом серебра или красителя*. При этом очень важно то, что в результате 1—2-минутной обработки, не требующей специального оборудования, можно получить одновременно негативное и позитивное изображения. Отметим, что в сочетании с диффузионной обработкой часто используют малосеребряные негативные материалы. При этом достигаются сразу две цели: повышение скорости и технологичности обработки и снижение расхода серебра при получении светочувствительного материала.

Дальнейшее развитие процессов с диффузионной обработкой, по-видимому, связано как с улучшением фотографических характеристик фотокомплектов (хотя и характеристики фотокомплектов, выпускаемых в настоящее время, регулируют в широких пределах), так и с

расширением областей применения. Уже сегодня, кроме любительской и профессиональной цветной и черно-белой фотографии, фотокомплекты применяют и для специальных целей: в осциллографии, в аэрофотосъемке, в космических исследованиях. Широко применяют диффузионные процессы и при быстром получении печатающих форм оперативной полиграфии. Следует отметить, что из всех «быстрых» способов получения форм (электрофотографических термографических и др.) диффузионные процессы обеспечивают наиболее высокое качество формы (см. табл. XIII в Приложении).

Наконец, самым технологичным способом обработки галогенсеребряных фотоматериалов является *термическое проявление*, хотя, как отмечалось выше, этот способ имеет весьма ограниченное применение, так как может быть осуществлен только на специально предназначенных для этого термопроявляемых эмульсионных слоях.

Таким образом, в настоящее время уже найдены эффективные средства уменьшения содержания серебра в фотоматериалах и снижения их себестоимости. Однако эти проблемы ни в коем случае нельзя считать решенными в связи с тем, что существует ряд областей применения фотографии, в которой указанные средства либо не дают желаемого результата, либо просто не могут быть использованы.

Существует большая группа процессов регистрации изображения на галогенсеребряных материалах, которые часто объединяют термином «фотоматериалы для научных целей». К этой группе относятся рентгено- и радиография, автордиография, электронная микроскопия, ядерная фотография и т. п. Потребности в фотоматериалах в данном случае, выраженные в погонных метрах пленки, достаточно скромны ($\sim 8\%$ общего объема), но расход серебра в этих процессах значительный. Дело в том, что при получении пленок для рентгенографии и радиографии эмульсионный слой, как правило, поливают на обе стороны подложки, кроме того, слой имеет повышенную толщину, а следовательно, и повышенное содержание серебра. Другие материалы этой группы содержат еще больше серебра. Например, при космических экспериментах применяют эмульсионные камеры объемом до нескольких десятков литров. При содержании галогенида серебра в эмульсиях для этих экспериментов до 80 мас. % расход серебра эквивалентен рас-

ходу серебра при производстве $5 \cdot 10^5$ погонных метров 35-миллиметровой киноплёнки. Если к этому добавить, что проявление и фиксирование изображения в таких камерах затягивается на недели, станет ясно, сколь много еще предстоит сделать по совершенствованию фотографических процессов на галогенсеребряных материалах.

Перспективы развития фотографических процессов на несеребряных материалах

Несмотря на то что в ближайшем будущем трудно рассчитывать на создание несеребряных фотографических процессов, обладающих такими же универсальными возможностями, как галогенсеребряная фотография, фотографические процессы на несеребряных материалах, несомненно, будут развиваться. К перспективным в этом отношении следует отнести, в первую очередь, те процессы, в которых несеребряные материалы уже сегодня успешно конкурируют с галогенсеребряными и в которых можно ожидать еще более широкого применения несеребряных материалов или замены ими галогенсеребряных. Основные области применения см. в табл. 14.

Прежде чем перейти к обсуждению конкретных перспектив развития несеребряной фотографии, интересно отметить следующее.

Практически на всех стадиях развития несеребряной фотографии критерием считались характеристики галогенсеребряных материалов. При этом в ряде областей применения возникшая конкуренция вызвала взаимное улучшение эксплуатационных показателей обоих видов фотоматериалов.

Например, светочувствительность электрофотографических слоев, достигнутая в 1950-х годах, была достаточна для процессов копирования и в связи с этим электрофотография с ее быстрой и технологичной обработкой вскоре вытеснила копировальные процессы на контрастных фотобумагах. Позднее стремление использовать электрофотографические материалы для съемки привело к повышению их чувствительности и разрешающей способности в десятки раз. В свою очередь, необходимость в улучшении технологичности обработки галогенсеребряных фотоматериалов привела к появлению процессов с быстрой однованной и диффузионной обра-

Таблица 14. Применение галогенсеребряных и несеребряных светочувствительных пленок

Область использования	Применяемые светочувствительные пленки	
	для съемки (регистрации) информации	для копирования и размножения
Профессиональная и любительская фотография, кинематография	Галогенсеребряные	Галогенсеребряные
Аэрокосмическая фотография, астрофотография	Галогенсеребряные	Галогенсеребряные диазографические и везикулярные (менее 5%)
Рентгенография медицинская и техническая	Галогенсеребряные, электрофотографические (менее 10%)	—
Полиграфия, микроэлектроника	Галогенсеребряные (менее 25%), фотополимеризующиеся, фотохромные, диазографические, свободно-радикальные системы	—
Репрография	—	Электрофотографические, диазографические, везикулярные, галогенсеребряные (менее 10%)
Микрофильмирование (микрография)	Галогенсеребряные, электрофотографические (~10%)	Диазографические, везикулярные, фотохромные, галогенсеребряные (менее 15%)
Системы оптической памяти, голография	Фотополимеризующиеся, фототермопластические, галогенсеребряные (около 25%)	—

боткой, а также материалов с термопроявлением. В результате современные галогенсеребряные и фотопроводящие пленки, например для микрофильмирования, обладают сравнимыми фотографическими характеристиками и технологичностью обработки.

Мы неоднократно подчеркивали, что наша книга о фотографических (а не копировальных) процессах и материалах. Однако, рассматривая перспективы дальнейшего развития несеребряных светочувствительных мате-

риалов, невозможно не упомянуть, хотя бы кратко, те области, в которых широко используют и будут использовать несеребряные копировальные пленки и бумаги. Несеребряные материалы применяют в репрографии (копировально-множительных процессах), микрофильмировании, полиграфии, голографии, в системах оптической памяти и при выводе оптической информации из ЭВМ.

В *репрографии* потребление галогенсеребряных материалов в настоящее время составляет менее 10%, так как эти материалы применяют только там, где необходимо копировать тоновые оригиналы. В принципе тоновые оригиналы можно воспроизводить на материалах для миграционного процесса, однако все его достоинства теряются при попытке получить миграционный материал не на пленочной подложке, а на бумажной. Иными словами, миграционное изображение на материале с бумажной подложкой обладает характеристиками, близкими к характеристикам копий, полученных в электрофотографическом процессе на бумаге.

В репрографии применяют: 1) прямой процесс электрофотографии на фотопроводящих бумагах, 2) косвенный процесс с переносом изображения с матричного фотопроводящего материала на обычную бумагу, 3) диазografiю (светокопирование) с применением диазграфических бумаг и пленок, 4) термографию с применением термокопировальных и термореактивных бумаг. Копировальные материалы традиционно используют в определенных копировальных процессах, позволяющих извлечь максимум возможностей из специфических свойств этих материалов. Кроме того, существующие характеристики этих процессов и материалов близки к теоретически достижимым. Поэтому в процессах репрографии вряд ли следует ожидать как расширения номенклатуры несеребряных материалов, так и заметного улучшения их эксплуатационных свойств.

Следует остановиться на исключительно важной роли процессов *микрофильмирования*. Дело в том, что в настоящее время микрофильмирование — одно из самых эффективных средств так называемой технической обработки информации. Современные материалы для микрофильмирования позволяют в десятки раз повышать плотность записи информации и, что самое важное, регистрировать ее в оптической (или факсимильной), т. е. некодированной форме.

Как известно, объем мирового потока информации непрерывно возрастает, поэтому в мире потребляется все больше высокоразрешающих фотоматериалов, как галогенсеребряных, так и несеребряных. В подтверждение сказанному приведем лишь несколько цифр. К началу 1980-х годов только в США ежегодно получали свыше 1 млрд кадров на галогенсеребряных пленках; с них копировали около 35 млрд кадров, в том числе ~ 30% на несеребряных пленках, остальное — на бумаге с увеличением. Среднегодовой прирост микрофильмирования в мире за период с 1975 по 1985 г. составил 28% (в промышленно развитых странах 33%).

Понятно, что такое широкое применение микрографии требует все больших количеств фотоматериалов и, кроме того, предъявляет все более жесткие требования к их характеристикам. Немаловажную роль играют экономические показатели, которые значительно лучше у несеребряных пленок. (Это обстоятельство является подтверждением того, что несеребряные фотоматериалы имеют в микрофильмировании лучшие перспективы развития, чем галогенсеребряные.)

Следует помнить, что кроме микрографии существуют и интенсивно развиваются в последнее время нефотграфические процессы регистрации информации с высокой плотностью записи; наибольший интерес среди них представляют способы регистрации на оптических дисках. По прогнозам, сделанным в 1970-х годах, к настоящему времени информационные системы на оптических дисках должны были составить серьезную конкуренцию микрографическим системам на галогенсеребряных и несеребряных материалах. Если бы это произошло, потребности в высокоразрешающих фотоматериалах в мире значительно сократились, так как на долю микрографии приходится не менее 40% всех потребляемых несеребряных пленок. Однако в настоящее время есть все основания полагать, что эти прогнозы оказались ошибочными. Дело в том, что, как показала практика, обе системы и лежащие в их основе способы записи информации имеют свои достоинства и недостатки, исключающие их применение по одному и тому же назначению.

Достоинствами микрографических систем являются: высокая скорость обработки больших массивов документов, простота работы с ними в ручном и автоматизированном режиме, возможность быстрого получения большого числа копий, удобство архивного хранения информации в

факсимильной форме. Следует особо отметить и то обстоятельство, что одни и те же микроформы могут быть получены на различных моделях оборудования. Сказанное справедливо и для эксплуатации микроформ. Например, в настоящее время существует не один десяток моделей съемочных камер на форматную пленку или читальных аппаратов для микрофишей. Унификацию этого оборудования обеспечивают тем, что снабжают аппараты набором сменных объективов, позволяющих получать микроформы с уменьшением от $15\times$ до $200\times$ или получать копии документа в натуральную величину с микроформ, содержащих информацию с большей или меньшей степенью уменьшения.

К преимуществам систем на оптических дисках относятся: высокая плотность записи, удобство поиска информации, возможность внесения изменений в информацию, записанную на диске. Высокая плотность записи обеспечивает регистрацию на оптическом диске диаметром 305 мм около 30 тыс. документов (для сравнения укажем, что микрофиша при уменьшении $72\times$ содержит изображение 670 документов). Скорость поиска информации в массивах одинаковой емкости на оптических дисках в 2 раза выше, чем на микроформах.

С учетом указанных особенностей в настоящее время выделились разные направления использования указанных систем. Микрографические системы применяют в тех случаях, когда информационные массивы находятся в повседневном обращении, когда необходимо распространение информации средствами копирования и тиражирования. Оптические диски используют в тех случаях, когда массив может существовать в единственном числе, но пользование информацией возможно одновременно многими абонентами. Иными словами, области применения указанных информационных систем практически не пересекаются.

В табл. 15 приведены сравнительные характеристики систем хранения информации, работающих на галогенсеребряных микроформах (ультрамикрофишах), магнитных дисках и оптических дисках. Как видно, галогенсеребряные материалы имеют преимущество перед остальными по плотности записи во всех тех случаях, когда речь идет о плотности записи при воспроизведении полутонів. Но, кроме того, галогенсеребряные фотоматериалы имеют преимущество и в экономическом аспекте. Они в сотни раз дешевле магнитных дисков

и сравнимы по стоимости с оптическими. Аппаратура, применяемая при получении и эксплуатации микроформ, значительно проще и дешевле, чем при других вариантах, поэтому стоимость хранения в устройстве для галогенсеребряных материалов значительно ниже. Этот вывод тем более справедлив для систем на несеребряных микроформах.

Галогенсеребряные материалы имеют перед оптическими дисками еще одно, очень важное, преимущество: высокую сохраняемость записанной информации. По сведениям, полученным в самое последнее время, сохраняемость информации на оптических дисках в условиях архивного хранения не превышает 20 лет. Напомним, что информация на галогенсеребряных пленках сохраняется 100 лет.

Таблица 15. Технико-экономические характеристики систем регистрации и хранения информации

Система регистрации и хранения информации	Носитель информации	Характеристики			
		плотность записи, Мбит/мм ²		стоимость хранения, центы/Мбит	
		бинарной записи	с воспроизведением градации	по носителю	в устройстве
Факсимильная	Микрофиша на галогенсеребряной пленке	0,5—1,0	5,0	0,01	1,2—17
Цифровая	Магнитный диск	0,016	0,016	5,0	500
	Оптический диск	0,6	0,6	0,03—0,15	50—100

В микрофильмовании (микрографии) прогресс в области развития несеребряных материалов особенно заметен, а перспективы дальнейшего их совершенствования наиболее благоприятны. До недавнего времени несеребряные пленки (диазографические, везикулярные) применяли для дублирования микроформ, в то время как оригинальные микроформы, т. е. микроформы первого поколения, получали на галогенсеребряных пленках. Но даже при таком ограниченном использовании несеребряных пленок для микрофильмования в промышленно развитых странах в начале 1980-х годов

доля галогенсеребряных пленок в общем объеме не превышала 25—30%. С созданием высокоразрешающих фотопроводящих пленок потребление несеребряных материалов в микрографии еще более увеличилось, хотя в течение ряда лет использование фотопроводящих пленок для получения микроформ первого поколения ограничивалось отсутствием серийно выпускаемого оборудования.

В настоящее время разработаны высокопроизводительные съемочные аппараты для рулонных и форматных фотопроводящих пленок, эксплуатационные характеристики которых значительно улучшены (см. раздел 6), хотя по уровню светочувствительности и разрешающей способности эти материалы еще не достигли предельного значения. Поэтому можно предположить, что дальнейшее развитие фотографических процессов на фотопроводящих пленках связано с улучшением их характеристик, главным образом светочувствительности. Повышение светочувствительности, даже ценой снижения разрешающей способности в 2—3 раза, позволит значительно расширить область применения фотопроводящих пленок при съемке.

Когда мы говорим об улучшении светочувствительности фотопроводящих пленок, мы имеем в виду не только традиционные приемы, например введение инъекционного слоя, спектральную сенсibiliзацию и др., но и принципиально новые способы получения материалов. Примером этого служит недавно разработанная высокочувствительная и высокоразрешающая пленка «КС» марок 101, 102, 103 фирмы «Coulter Information System» (США), в которой при получении светочувствительного слоя использован хорошо известный неорганический фотопроводник — сернистый кадмий CdS . При получении фотопроводящего материала на его основе традиционными способами — вакуумным напылением на подложку или нанесением из дисперсии фотопроводника в связующем — его разрешающая способность при жидкостном проявлении не превышала 100 мм^{-1} при чувствительности, достаточной для копирования средствами электрофотографии.

Пленка «КС» содержит микрокристаллы сульфида кадмия с поперечным размером 70 нм и длиной 350 нм, ориентированных перпендикулярно подложке. Между подложкой и кристаллическим фотопроводящим слоем расположен подслой из оксида индия, выполняющий

функции одновременно электропроводящего и инжекционного покрытия. Малая толщина слоев способствует образованию элементарных структур проводник—фотопроводник, в которых каждый микроэлемент работает как фотодиод. Рабочий потенциал слоя не превышает 50 В; это в 2—3 раза ниже, чем у слабозаряжаемых миграционных пленок, и в 10—15 раз ниже, чем у копировальных фотопроводящих материалов. Светочувствительность пленок «КС» не ниже $1000 \text{ м}^2/\text{Дж}$, что на порядок выше чувствительности галогенсеребряных и несеребряных пленок для микрофильмирования. Достигнутая разрешающая способность этих пленок 800 мм^{-1} при теоретической $10\,000 \text{ мм}^{-1}$. Из изложенного видно, насколько велики потенциальные возможности несеребряных фотоматериалов, применяемых при микрофильмировании.

В полиграфии конкуренция между галогенсеребряными и несеребряными материалами идет не один десяток лет. В результате в формных и в значительной степени в репродукционных процессах при изготовлении фотоформ несеребряные материалы получили преимущество. В настоящее время эти материалы применяют в фотонаборных машинах, при получении фотоформ с текстовых оригиналов, форм оперативной полиграфии и некоторых видов печатных форм большой полиграфии. Однако там, где требуется первичная регистрация изображения на светочувствительном материале (фоторепродукционный процесс) или воспроизведение оригинала с тоновыми иллюстрациями, по-прежнему используют галогенсеребряные пленки. И вероятнее всего, и в дальнейшем для указанных целей будут применять именно их. При получении дубликатов фотоформ или изготовлении фотоформ с использованием фотонабора могут применяться диазграфические и некоторые другие пленки на основе органических соединений, например фотохромные или пленки, содержащие в светочувствительном слое вещества, образующие комплекс с переносом заряда (см. табл. XIV в Приложении).

Голографическая запись (голография) — второй собственно фотографический процесс, в котором широко используют как галогенсеребряные, так и несеребряные материалы. Несомненно, что галогенсеребряные слои не являются оптимальной регистрирующей средой для голографии по ряду причин, главные из которых — наличие гранулярности и низкая дифракционная эффек-

тивность. Однако применяемые для голографии беззернистые галогенсеребряные слои обладают светочувствительностью, сравнимой с чувствительностью несеребряных голографических сред. Кроме того, применение таких интенсивных источников света, как лазеры, не требует высокой светочувствительности.

В последние годы в промышленном выпуске материалов для голографии значительное место заняли фототермопластические пленки, специфические свойства которых позволяют считать их применение наиболее целесообразным для этих целей и в будущем. По-видимому, реальные перспективы более широкого использования при голографической записи имеют и фотохромные материалы. В настоящее время общий объем применения голографических регистрирующих материалов невелик, однако хранение информации в виде голографического микрофильма весьма заманчиво и поэтому вероятно более широкое промышленное использование несеребряных регистрирующих сред для голографии.

Системы оптической памяти, в частности для ЭВМ, на основе светочувствительных материалов еще находятся в стадии внедрения, поэтому обоснованно судить о том, какие именно светочувствительные материалы получат преимущественное применение, не представляется возможным. Очевидно, однако, что здесь на первый план выступают такие требования, как высокая плотность записи информации, быстроедействие, возможность многократного использования. Исходя из этих соображений можно сделать вывод о том, что данной области предстоит развиваться за счет несеребряных материалов.

Итак, мы попытались ответить на вопрос, на каких фотографических материалах будут развиваться те или иные фотографические процессы. Но ведь вопрос можно поставить и в более общей форме: сохраняют ли фотографические процессы лидирующее положение среди способов регистрации оптической информации? Конечно, не исключено появление принципиально новых способов регистрации информации, сравнение с которыми реально существующих процессов просто невозможно. Сравнивая же современные фотопроцессы с известными нефотографическими способами регистрации информации, например видеоманитной записью, регистрацией информации на оптических дисках и т. п., нельзя не отметить того, что в ближайшем будущем эти способы

не смогут составить конкуренции фотографическим процессам в их совокупности. Следует, однако, отметить, что магнитные носители могут составить конкуренцию галогенсеребряным пленкам и в таких областях, как кинематография и рентгенография. Видеомагнитная запись уже в настоящее время заметно потеснила профессиональную кинематографию, по крайней мере в телевизионных системах. Значительно снизилось применение цветных кинопленок и в любительской кинематографии при соответствующем повышении спроса на видеокассеты и видеомагнитофоны. Существуют также вполне реальные перспективы использования магнитных носителей для хранения информации, полученной в процессах рентгенографии и радиографии.

В заключение отметим, что сенсационные сообщения о замене фотографии одним из нефотографических способов регистрации время от времени появляются на страницах коммерческих зарубежных изданий. Однако еще ни разу они не нашли убедительного подтверждения и не дали серьезных оснований видеть в них реальную возможность замены фотографии в ее настоящем виде.

* * *

Задача, стоявшая перед авторами книги, заключалась не только в проведении анализа развития фотографического процесса от начального этапа до современного состояния, характеризующегося многообразием способов, материалов и технических возможностей, но и прогнозирования дальнейшего развития фотографии. В какой мере нам это удалось, судить читателю. В заключение мы считаем нужным выделить два момента.

С одной стороны, представляется несомненным, что в обозримом будущем фотографический процесс будет базироваться главным образом на галогенсеребряных материалах. С другой стороны, весьма вероятно, что в самое ближайшее время будут созданы (в дополнение к уже имеющимся) принципиально новые фотографические процессы на несеребряных материалах, т. е. пополнится арсенал «бессеребряной» фотографии.

Приложение. ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ФОТО- И КИНОМАТЕРИАЛОВ.

Т а б л и ц а I. Фотографические характеристики черно-белых фото- и киноплёнок

Пленка	Светочувствительность S, ед. ГОСТ	Коэффициент контрастности γ		Оптическая плотность вуали D_0	Фотографическая широта L	Разрешающая способность R, мм ⁻¹	Длинноволновая граница сенсibilизации, нм
		рекомендуемый	максимальный				
Фотопленки общего назначения							
«Фото-32»	32	0,8	1,4	0,5—0,1	1,5	116	—
«Фото-65»	65	0,8	1,4	0,1—0,16	1,5	92	—
«Фото-130»	130	0,8	1,4	0,16—0,25	1,5	75	—
«Фото-250»	250	0,8	1,4	0,2—0,3	1,5	70	—
Фототехнические пленки							
ФТ-10	11—22	1,3±0,13	1,8	0,10	1,2	100	530
ФТ-11	16—32	1,0±0,1	1,2	0,10	1,5	100	570
ФТ-12	65—130	1,0±0,1	1,3	0,15	1,5	75	670
ФТ-20	4—11	2,2±0,2	2,8	0,10	—	100	510
ФТ-22	8	2,2±0,2	2,8	0,10	—	100	570
ФТ-30	1—2	3,2	3,6	0,10	—	116	670
ФТ-31	8—22	3,2	3,6	0,10	—	116	570
ФТ-32	16—32	3,2	3,6	0,10	—	116	670
ФТ-41	0,5—1,0	4,5	4,0	0,08	—	183	570
ФТ-101	0,2—0,4	10,0	—	0,10	—	250	580
ФТ-111	1,8	10,0	—	0,10	—	170	560
ФТФ-2	180	3,7	5,0	0,10	—	100	570

Таблица I (окончание)

Пленка	Светочувствительность S, ед. ГОСТ	Коэффициент контрастности γ		Оптическая плотность вуали D_0	Фотографическая широта L	Разрешающая способность R, мм ⁻¹	Длиноволновая граница сенсibilизации, нм
		рекомендуемый	максимальный				
Высокоразрешающие пленки для микрофильмирования							
«Микрат 200»	2,7	3,0	3,0	0,04	—	196	580
«Микрат 300»	2,5	3,5	4,0	0,04	—	300	—
«Микрат МФ»	2,6	3,0	3,7	0,06	—	270	570
«Микрат 900»	0,2	3,0	3,5	0,08	—	680	660
Киноплёнки							
КН-1	11	0,65	—	0,13	—	135	650
КН-2	32	0,65	—	0,16	—	100	650
КН-3	90	0,65	—	0,20	—	78	650
НК-1	32	0,65	—	0,06	—	120	670
НК-2	90	0,65	—	0,10	—	110	670
НК-3	250	0,65	—	0,12	—	90	670
НК-4	350—500	0,65	—	0,20	—	75	670
Звуковая ЗТ-8	16—32	3,6	4,0	0,08	—	240	570
Киноплёнка обратимая							
ОЧ-45	45	1,6	2,2	0,06	1,05	110	660
ОЧ-180	180	1,6	—	0,08	0,9	95	680
ОЧ-Т-45	45	1,25	1,4	0,07	1,05	85	650
ОЧ-Т-180	180	1,5	1,8	0,12	0,9	73	720
ОЧ-Т-45 М	45	1,4	1,8	0,08	0,9	85	650

Т а б л и ц а II. Характеристики черно-белых фотобумаг общего назначения

Фотобумага	Градационная группа	Светочувствительность S, ед. ГОСТ	Полезный интервал экспозиций	Максимальная оптическая плотность				
				гладкая бумага		тисненая бумага		
				глянцевая	полуматовая	матовая	глянцевая	полуматовая
«Унибром»	Мягкая	8—15	Не менее 1,4	1,80	—	1,25	—	—
	Полумягкая	8—15	1,2—1,3	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Нормальная	8—15	1,0—1,1	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Контрастная	5—10	0,8—0,9	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Особоконтрастная	2—5	Не более 0,7	1,80	—	1,25	—	—
«Унибром» с государственным Знаком качества	Мягкая	11—15	Не менее 1,4	1,85	1,5	1,35	1,50	—
	Полумягкая	11—15	1,2—1,3	1,85	1,5	1,35	1,50	—
	Нормальная	11—15	1,0—1,1	1,85	—	1,35	1,50	—
	Контрастная	7—10	0,8—0,9	1,85	—	1,35	1,50	—
«Фотобром»	Полумягкая	5—20	1,2—1,3	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Нормальная	5—20	1,0—1,1	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Контрастная	5—20	0,8—0,9	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Особоконтрастная	2—5	Не более 0,7	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
«Нэобром»	Полумягкая	5—15	1,2—1,3	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Нормальная	5—15	1,0—1,1	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Контрастная	5—15	0,8—0,9	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20

Таблица I (окончание)

Фотобумага	Градиационная группа	Светочувствительность S, ед. ГОСТ	Полезный интервал экспозиций	Максимальная оптическая плотность				
				гладкая бумага			тисненая бумага	
				глянцевая	полуматовая	матовая	глянцевая	полуматовая
«Новобром» с государственным Знаком качества	Полумягкая	7—12	1,2—1,3	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
	Нормальная	7—12	1,0—1,1	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
	Контрастная	7—12	0,8—0,9	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
«Бромпортрет»	Мягкая	3—15	1,4—1,7	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20
	Полумягкая	3—15	1,2—1,3	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20
	Нормальная	3—15	1,0—1,1	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20
«Бромпортрет» с государственным Знаком качества	Контрастная	3—15	0,8—0,9	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20
	Мягкая	5—10	1,4—1,7	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
	Полумягкая	5—10	1,2—1,3	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
«Контрабром»	Нормальная	5—10	1,0—1,1	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
	Полумягкая	0,8—2,0	1,2—1,3	1,80	—	1,25	1,40	—
	Нормальная	0,8—2,0	1,0—1,1	1,80	—	1,25	1,40	—
«Контрабром» с государственным Знаком качества	Контрастная	0,8—2,0	0,8—0,9	1,80	—	1,25	1,40	—
	Полумягкая	1,0—2,0	1,2—1,3	1,85	—	1,30	1,50	—
	Нормальная	1,0—2,0	1,0—1,1	1,85	—	1,30	1,50	—
«Илокоонт»	Контрастная	1,0—2,0	0,8—0,9	1,85	—	1,30	1,50	—
	Мягкая	Не менее 0,2	Не менее 1,4	1,80	—	1,25	1,40	—

Т а б л и ц а III. Состав специальных фотографических проявителей, г/л

Составная часть	Проявляюще-закрепляющие					Для микрографии		Репродукционные			
	гидрохи- ноновый (НИКФИ)	фенидон- гидрохи- ноновый № 433	ГХ-В	фенидон- гидрохи- ноновый № 438	метол- гидрохи- ноновый № 365	Д-41	Д-42	OR WO-76	OR WO-80	Д-11	нормаль- ный № 3
Гидрохинон	25	15	42	15	17,1	5	5	—	10	9	7
Метол	—	—	—	—	1,9	2	2	4	2,5	1	5
Фенидон	—	10	1	10	—	—	—	—	—	—	—
Амидол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сульфит нат- рия (безв.)	35	50	50	50	33	100	100	75	50	75	50
Едкий натр	28	18	40	18	16	—	—	—	—	—	—
Бромид калия	25	—	—	—	—	—	—	25 мл 10%-но- го раст- вора	4	9	25 мл 10%-но- го раст- вора
Сода кальци- нированная	—	—	—	—	—	—	—	5	—	25	100
Бура	—	—	—	—	—	2	5	—	—	—	—
Алюмокалие- вые квасцы	—	18	—	18	20	—	—	—	—	—	—
Бензотриазол	—	—	—	—	1	10 мл 0,2%- ного раствора	10 мл 0,2%- ного раствора	—	—	—	—
Тиосульфат натрия	100	100	70—125	60	60	—	—	—	60	—	—

Таблица IV. Характеристики термопроявляемых пленок для микрофильмирования

Пленка	Свето- чувствительность S , м ² /Дж	Коэффициент контрастности γ	Разрешаю- щая способ- ность R , мм ⁻¹	Пленка	Свето- чувствительность S , м ² /Дж	Коэффициент контрастности γ	Разрешаю- щая способ- ность R , мм ⁻¹
«Dry-Silver 7869» («3M»Co., США)	50	350	3,0	«Silnova» (Canon Corp., Япония)	55	300	4—5
«Kodak 784» (Eastman Kodak Co., США)	35	500	3,5	«Микрат-300»* (СССР)	100	300	4,0

* Пленка дана для сравнения

Таблица V. Характеристики фотокомплектов черно-белого одноступенчатого процесса фирмы Polaroid (США)

Фото- комплект	Назначение	Светочувствительность S , ед. ASA	Наибольшая опти- ческая плотность D_{max}	Оптическая плотность вуали D_0	Разрешаю- щая способ- ность R , мм ⁻¹	Предел сен- сибилизации, нм	Время об- работки, с
42	Для изготовления полуто- новых отпечатков	200	1,6	0,02	22—28	650	15
47	То же	3 000	1,6	0,02	22—28	640	15
55 P/N	Для одновременного изго- товления негатива и позитива	50	1,7	0,02	14—17	670	20
46-L	Для изготовления полуто- новых диапозитивов	800	2,4	0,05	32—35	630	120
413	Для съемки в инфракрас- ных лучах	800	1,6	0,02	22—28	920	15
410	Для регистрации с экранов осциллографов	10 000	1,6	0,02	22—28	670	15
TL-X	Для регистрации рентге- новских лучей	3 000	—	—	—	—	45

Т а б л и ц а VI. Характеристики фотоматериалов при регистрации в голографическом режиме

Фотоматериал	Светочувствительность SD_0 + +0,85, 10 ⁻² ед. ГОСТ	Коэффициент контрастности γ	Оптическая плотность в области D_0	Средний размер микрокристаллов, мкм	Толщина эмульсионного слоя, мкм
«Микрат ВР» (СССР)	4,3	3,6	0,22	0,07	11
«ВРЛ» (СССР)	1,5	5,0	0,08	0,05	10
«Kodak HR» (США)	1,5	5,5	0,04	0,04	6
«Kodak MR» (Англия)	1,5	4,5	0,04	0,06	8
Agfa-Gevaert (ФРГ—Бельгия)					
8E 56	1,3	5,0	0,06	0,05	5,5
10E 66	50	6,0	0,05	0,054	8
10E 70	60	5,5	0,10	0,085	10—11
Agfa-Mickromask (ФРГ—Бельгия)	1,1	5,0	0,04	0,085	8
ORWO-LO-2 (ГДР)	1,2	4,3	0,04		

Примечание. Разрешающая способность советской пленки «Микрат ВР», $R = 2000 \text{ мм}^{-1}$, остальных $R = 3000 \text{ мм}^{-1}$.

Т а б л и ц а VII. Эксплуатационные характеристики фотоматериалов для голографии

Материал	Длинноволновая граница чувствительности, нм	Длина волны при определении светочувствительности, нм	Разрежающая способность R, мм ⁻¹	Светочувствительность * S, м ² /Дж	Дифракционная эффективность η, %
«ФПГВ» (СССР)	700	633	3000	80	18
«Микрат 300» (СССР)	640	633	300	—	—
«Микрат 900» (СССР)	640	633	800	3—8	—
«ВРЛ» (СССР)	640	633	2800	16	10
«Kodak 649 F» (США)	700	633	5000	1,6	21
«Kodak SO-243» (США)	750	633	500	800	15
Agfa-Gevaert (ФРГ—Бельгия) 14C 75	750	694	1500	600	7
10E 56	560	480	2800	80	—
10E 70	700	633	2800	80	10
8E 56	560	480	5000	8	28
8E 70	700	633	5000	8	22
8E 75	750	694	5000	10	45
14C 70	700	633	1500	600	—

* Чувствительность определяли по критериальной оптической плотности 0,5.

Т а б л и ц а VIII. Характеристики зарубежных киноплёнок для цветофотографического процесса

Пленки	Светочувствительность S, ед. ГОСТ, не менее	Средний градиент (контрастность)	Среднеквадратичная гранулярность $\sigma_D \times 1000$			Коэффициент передачи модуляции T_v (при $v=30 \text{ мм}^{-1}$)		
			Зеленый фильтр	Красный фильтр	Визуальный фильтр	Зелено-чувствительный слой	Красночувствительный слой	
Негативные								
«Kodak 5247» (Eastman Kodak Co., США)	125	0,50	—	—	5	0,65	0,32	
«Kodak 7291» (Eastman Kodak Co., США)	100	0,50	—	—	5	0,65	0,32	
«Kodak 5294» (Eastman Kodak Co., США)	400	0,50	—	—	6	0,65	0,30	
«Agfa XT-125» (Agfa-Gevaert, ФРГ—Бельгия)	125	0,50	—	—	5	0,70	0,35	
«Agfa XT-320» (Agfa-Gevaert, ФРГ—Бельгия)	320	0,50	—	—	6	0,65	0,30	
«Gevaert 683» (Gevaert, Бельгия)	125	0,50	—	—	5	0,70	0,35	
«Gevaert 693» (Gevaert, Бельгия)	320	0,50	—	—	6	0,70	0,35	
NC-3 (ORWO, ГДР)	64	0,59	11	15	40	0,45	0,35	
«Fuji 8511» (Fuji Photo Film Co., Япония)	125	0,50	—	—	5	0,65	0,32	

Таблица VIII (окончание)

Пленки	Светочувствительность S, ед. ГОСТ, не менее	Средний градиент (контрастность)	Среднеквадратичная гранулярность $\sigma_D \times 1000$			Коэффициент передачи модуляции T_v (при $v=30 \text{ мм}^{-1}$)	
			Зеленый фильтр	Красный фильтр	Визуальный фильтр	Зелено-чувствительный слой	Красночувствительный слой
«Fuji 8512» (Fuji Photo Film Co., Япония)	320	0,50	—	—	6	0,65	0,30
«Fuji 8514» (Fuji Photo Film Co., Япония)	500	0,50	—	—	6	0,70	0,30
Позитивные							
PC-7 (ORWO, ГДР)	—	3,4	—	—	10	0,32	0,20
PC-12 (ORWO, ГДР)	—	3,3	—	—	12	0,75	0,40
«Kodak 5384» (Eastman Kodak Co., США)	—	3,8	—	—	7	0,85	0,70
«Kodak 5380» (Eastman Kodak Co., США)	—	3,0	—	—	7	0,85	0,70
«Gevaert 982» (Gevaert, Бельгия)	—	3,8	—	—	7	0,80	0,70
«Fuji 8816» (Fuji Photo Film Co., Япония)	—	3,8	—	—	7	0,90	0,70
«Inducolor G-9H» (Индия)	—	3,8	—	—	7	0,80	0,70

Т а б л и ц а IX. Характеристики отечественных фото- и киноплёнок для цветофотографического процесса

Пленка	Светочувствительность S, ед. ГОСТ	Коэффициент контрастности γ	Баланс контрастности, не более	Оптическая плотность D вуали за светофильтром			Фотографическая ширина L	Разрешающая способность R, мм ⁻¹
				синим	зеленым	красным		
Фотоленки негативные								
ДС-4 ЦНД-32 ЦНЛ-32 ЦНЛ-65 ЦНЛ-90 ЦОД-16 ЦОД-32	45	0,75—0,85	0,12	0,25	0,25	0,25	1,2	63
	32	0,6—0,8	0,10	0,75—1,1	0,25—0,45	0,30	0,9	58
	32	0,6—0,8	0,10	0,75—1,1	0,25—0,45	0,30	0,9	58
	65	—	0,10	0,75—1,1	0,40—0,60	0,30	1,5	63
	90	0,65±0,05	0,12	0,75—1,05	0,40—0,60	0,30	1,3	63
	16	—	0,20	—	—	—	—	45
	32	—	0,20	—	—	—	—	45
Киноленки негативные								
ДС-5М ЛН-7 ЛН-8	22 65 100	Средний градиент 0,5—0,7 0,55—0,65 0,55—0,65	0,12	0,75—1,1	0,25—0,5	0,30	1,5	58
			0,10	0,75—1,1	0,30—0,60	0,30	1,5	63
			0,10	0,75—1,1	0,30—0,60	0,30	1,5	70
			0,10	0,75—1,1	0,30—0,60	0,30	1,5	70
Киноленки контрагативные								
КП-М КП-6	0,2	1,0—1,15	0,1	—	—	—	1,2	73
	0,1	1,0—1,15	0,1	—	—	—	1,2	70
Киноленки позитивные								
ЦП-8Р ЦП-11	0,2—0,75 0,3	3,0—3,6 2,7—3,3	0,4 0,4	— —	0,18 0,15	— —	— —	15 —

Т а б л и ц а IX (окончание)

Пленка	Светочувствительность S , ед. ГОСТ	Коэффициент контрастности γ	Баланс контрастности, не более	Оптическая плотность D вуали за светофильтром			Фотографическая широта L	Разрешающая способность R , мм ⁻¹
				синим	зеленым	красным		
Кинофотоленки обратимые								
				Оптическая плотность каждого слоя			Полезный интервал экспозиции	
				максимальная	минимальная			
ЦО-22	22	1,8—2,2	0,3	2,2	0,25	1,2	70	
ЦО-32Д	32	1,8—2,2	0,3	2,2	0,25	1,2	53	
ЦО-65	65	1,9—2,4	0,3	2,3	0,25	1,2	68	
ЦО-90Л	90	1,8—2,2	0,3	2,2	0,25	1,2	53	
ЦО-180Л	180	1,6—1,8	0,3	2,1	0,25	1,2	58	
ЦО-Т-90Л	90	1,6	0,2	2,3	0,20	1,1	82	

Т а б л и ц а X. Характеристики пленок для фототермопластической записи

Пленка	Светочувствительность	Спектральная чувствительность, нм	Разрешающая способность R , мм ⁻¹
Ортохром, тип I (СССР)	$S_{0,2} = 0,3—1,5 \text{ лк}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	300—380	600—800
Панхром, тип II (СССР)	$S_{0,2} = 8 \text{ лк}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	400—650	500
ФТПП-2 (СССР)	$S_{\lambda=400} = 0,5 \text{ м}^2/\text{Дж}$	400; 633	270
ФТПП-2Р (СССР)	$S_{\lambda=400} = 1,0 \text{ м}^2/\text{Дж}$	440	300
Photoplatic Recording Film (Scott Graphic Inc., США)	$S_{0,2} = 2 \text{ лк}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	500—600	500
Microx (Microx Corp., США)	$S_{0,2} = 1,5 \text{ лк}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	450—600	900
РТ-1000 (Kalle A. G., ФРГ)	$S_{\lambda=440} = 1—5 \text{ м}^2/\text{Дж}$	440	1000

Т а б л и ц а XI. Характеристики электрофотографических пленок на органических фотопроводниках

Пленка	Экспозиция, необходимая для получения изображения плотностью 1,0	Максимальная плотность изображения	Разрешающая способность R , мм ⁻¹	Рекомендуемая кратность уменьшения при съемке штрихового оригинала
Panacopy, Panafax (Matsushita Electric Co., Япония)	20 лк·с	1,2	150	6 : 1
TEP Film P5-003 (Scott Graphic Inc., США)	38 лк·с	1,4	180	24 : 1
M-14Л, CP — 25Л (СССР)	80 мкДж × см ⁻²	1,1	300	24 : 1
SO 101, SO 102, (Eastman Kodak Co., США)	5 мкДж × см ⁻²	3,0	400	70 : 1
Ektavolt (Eastman Kodak Co., США)	Нет сведений	2,0—3,0	800	100 : 1
X5-008 (James River Graphic, США)	33 мкДж × см ⁻²	2,2	500—700	100 : 1
Statigraph (James River Graphic, США)	25 мкДж × см ⁻²	2,0—2,5	800	100 : 1

Таблица XII. Характеристики негативных галогенсеребряных пленок для микрографии

Пленка	Светочувствительность S, ед. ГОСТ	Разрешающая способность R, мм ⁻¹	Оптическая плотность вуали D ₀	Контрастность γ	Зона наибольшей спектральной чувствительности, нм
«Микрат 200» (СССР)	2,7	196	0,04	3,0	570—580
«Микрат 300» (СССР)	2,5	300	0,04	4,0	660—680
«Микрат Н» (СССР)	4,5	315	0,04	2,8	570—580
«Микрат МФ-Н» (СССР)	4,5	315	0,04	3,5	650—680
«Микрат 900» (СССР)	0,02	680	0,08	3,0	630—660
«Микрат ВЭ»* (СССР)	10	320	0,05	2,5	520—540
«Monomicro SL» (Canon Corp., Япония)	3,0	300	0,04	2,1	520—560
«NP-N» (Fuji Photo Film Co., Япония)	3,5	540	0,02	3,4	640—690
«Corex pan Rapid» (Agfa-Gevaert, ФРГ—Бельгия)	15	290	0,04	2,7	570—580
«Тур N» (Konishiroku Photo Co., Япония)	4,5	290	0,01	3,0	520—595
MA-51 (ORWO, ГДР)	5,0	190	0,08	2,5	520—540
MA-8 (ORWO, ГДР)	1,0	360	0,07	2,5	520—540

* Предназначена для копирования с экранов ЭЛТ.

Таблица XIII. Характеристики печатающих форм оперативной полиграфии, получаемых на светочувствительных материалах

Светочувствительная пластина	Копировальный процесс	Разрешающая способность R, мм ⁻¹	Тиражестойкость, тыс. оттисков
«Gevacopy» (Agfa-Gevaert, ФРГ—Бельгия)	Диффузионный на галогенсеребряных материалах	50	10
«Agfa Carborapid» (Agfa-Gevaert, ФРГ—Бельгия)	То же	50	10
Rapilith	»	60	10
«Ektalith» (Kodak Co., США)	»	60	12
«Kodak-Verifax», (Kodak Co., США)	»	50	2
«Ozasol» (Kalle A. G., ФРГ)	Диазографический	30	10
«Dialith D» (Mapa-Voss, ФРГ)	То же	30	20
«Tartan E-negative» («ЗМ» Co., США)	»	25	5
«Tartan 60» («ЗМ» Co., США)	»	15	30
«ЗМ-R» («ЗМ» Co., США)	»	20	30
«Elfasol» (Kalle A. G., ФРГ)	Электрофотографический на органическом фотопроводнике	12	10—100
«Elfasol L6» (Kalle A. G., ФРГ)	То же	15	10
«Colitha» (Itek Graphic, США)	»	10	2
«Electrostatique 175» (Itek Graphic, США)	Электрофотографический на неорганическом фотопроводнике	12	0,5
«Pyrofax» («ЗМ» Co., США)	Электрофотографический на оксиде цинка	10	5—10
XL («ЗМ» Co., США)	То же	6	0,5
ESP («ЗМ» Co., США)	»	10	2
RC (Coulter Information System, США)	Электрофотографический на сульфиде кадмия	20	10

Т а б л и ц а X I V . Характеристики несеребряных копируемых материалов на основе органических соединений

Материал (система)	Светочувствительность, см ² /Дж	Спектральная чувствительность, нм	Разрешающая способность R, мм ⁻¹
Системы с образованием комплекса с переносом заряда	10 ⁵	до 500	до 100
Фотополимеризующиеся композиции	10 ³	до 400	100
Фоторезисты	10—10 ³	до 400	до 1000
Фотохромные материалы	1—10 ²	до 550	до 5000
Биокаталитические системы	10 ²	до 500	10—20
Диазопленки	1—20	до 400	до 1500
Везикулярные материалы	10—20	до 400	до 200

Рекомендуемая литература

- Чельцов В. С., Бонгард С. А.* Цветное проявление. М.: Искусство, 1958. 288 с.
- Шашлов Б. А., Шеберстов В. И.* Теория фотографического процесса. М.: Книга, 1965. 320 с.
- Чибицов К. В.* Химия фотографических эмульсий. М.: Наука, 1975. 328 с.
- Кириллов Н. И.* Основы процессов обработки кинофотоматериалов. М.: Искусство, 1977. 192 с.
- Основы технологии светочувствительных фотоматериалов/Под ред. В. И. Шеберстова. М.: Химия, 1977. 368 с.
- Кириллов Н. И.* Высокора разрешающие материалы для голографии и процессы их обработки. М.: Наука, 1979. 136 с.
- Слуцкий А. А., Шеберстов В. И.* Репрография. Процессы и материалы. М.: Книга, 1979. 256 с.
- Чибицов К. В.* Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 403 с.
- Вендровский К. В., Вейцман А. И.* Фотографическая структурометрия. М.: Искусство, 1982. 236 с.
- Картужанский А. Л., Красный-Адмони Л. В.* Химия и физика фотографических процессов. Л.: Химия, 1983. 136 с.
- Василевский Ю. А.* Фотография без серебра. М.: Искусство, 1984. 128 с. (Массовая фотографическая библиотека).
- Журба Ю. И.* Лабораторная обработка фотоматериалов. М.: Искусство, 1984. 176 с. (Массовая фотографическая библиотека).
- Слуцкий А. А.* Электростатическая фотография. М.: Искусство, 1984. 128 с. (Массовая фотографическая библиотека).
- Чибицов К. В.* Общая фотография. М.: Искусство, 1984. 446 с.

Содержание

От редактора	3
От авторов	5
Введение	7
1. Краткий очерк истории изобретения и развития фотографии	14
Дагерротипия	15
«Фотогеническое рисование» Талбота	24
Мокрый коллодионный процесс	26
Сухие галогенсеребряные желатиновые эмульсии	28
2. Фотография на галогенсеребряных материалах	29
Общие сведения	29
Структура эмульсионного слоя. Синтез эмульсий	31
Механизм образования скрытого изображения	37
Спектральная сенсibilизация	44
3. Основные характеристики фотографического процесса	47
Сенситометрические характеристики черно-белых фотографических материалов	48
Структурометрические характеристики черно-белых фотографических материалов	55
4. Визуализация скрытого изображения	62
Значение и сущность визуализации скрытого изображения. Фотографическое проявление	62
Химическое проявление	63
Селективность фотографического проявления. Каталитическое действие серебра	71
Влияние условий проявления на фотографические характеристики. Основы рецептуры проявителей	74
Фиксирование проявленного изображения	81
Нетрадиционные способы визуализации скрытого изображения	84
Обработка фотоматериала при голографической записи изображений	88

5. Цветофотографические процессы	90
Краткая история изобретения и развития цветной фото-	
графии	90
Способы получения цветной фотографии	92
Схема цветофотографического процесса на многослойных	
материалах с компонентами цветного проявления . . .	99
Химическая сущность процесса цветного проявления . .	105
6. Фотографические процессы на несеребряных материалах	110
Общие сведения	110
Процесс фототермопластической записи	115
Электрофотография на органических фотопроводящих	
пленках	119
Миграционный регистрирующий процесс	122
7. Перспективы развития фотографии	128
Общие сведения	128
Факторы, обуславливающие развитие фотографии . . .	132
Возможности улучшения фотографических характеристик	
галогенсеребряных и несеребряных пленок	135
Перспективы развития фотографических процессов на га-	
логенсеребряных фотоматериалах	142
Перспективы развития фотографических процессов на не-	
серебряных материалах	147
Приложение. Характеристики некоторых фото- и кинома-	
териалов	157
Рекомендуемая литература	173

Научно-популярное издание

**Чибицов
Константин Владимирович
Шеберстов
Валентин Иосифович
Слуцкий
Анатолий Александрович**

**ФОТОГРАФИЯ В ПРОШЛОМ,
НАСТОЯЩЕМ И БУДУЩЕМ**

**Утверждено к печати
Редколлегией серии
«Научно-популярная литература»
Академии наук СССР**

**Редакторы Н. Г. Явкина и Т. Н. Теплова
Художник В. Д. Семенченко
Художественный редактор В. С. Филатова
Технический редактор А. М. Сатарова
Корректоры В. А. Алешкина, Н. А. Несмеева**

ИБ № 31648

**Сдано в набор 28.07.87
Подписано к печати 22.01.88
Т-00021. Формат 84×108¹/₃₂
Бумага книжно-журнальная
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 9,45. Усл. кр. отт. 9,66
Уч.-изд. л. 10,3. Тираж 50 000 экз. Тип. зак. № 952.
Цена 45 коп.**

**Ордена Трудового Красного Знамени
издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва В-485
Профсоюзная ул., 90
4-я типография издательства «Наука»
630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25**

**Отпечатано во 2-й типографии
издательства «Наука». Заказ 1934
121099, Москва, 2-99, Шубинский пер., 6**

45 коп.



Современная фотография находит самое широкое применение как средство регистрации воспринимаемой зрительно информации и как метод научного исследования. Фотографические процессы используют в качестве одного из основных технических средств «отображения» информации в художественной, любительской и бытовой фотографии, а также в кинематографии. Не меньшее, если не большее, значение имеет фотография для различных отраслей науки и техники. И в то же время современная фотография — не только совокупность способов и средств получения изображения, но и самостоятельное научное направление, основанное на последних достижениях физики и химии.

