

25/12-35

113

ISSN 0869-6144

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ
НАУЧНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ФОТОГРАФИИ

ТОМ

40

№ 2



«НАУКА»

1995

ЖУРНАЛ
НАУЧНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ФОТОГРАФИИ

ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1956 г.

ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

МОСКВА «НАУКА»

ТОМ 40, № 2

МАРТ — АПРЕЛЬ

1995 г.

УДК 541.14

© 1995 г. А. Я. КИСЕЛЕВ, Л. В. КРАСНЫЙ-АДМОНИ, А. А. КРУГЛЯК,
А. Г. КУТЮМИН, А. В. РЕДЬКО

ЦВЕТОДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦВЕТНЫХ НЕГАТИВНЫХ
И ОБРАЩАЕМЫХ ФОТОБУМАГ

Разработан способ определения цветоделительных характеристик обращаемых фотобумаг. Установлено, что обработка с обращением приводит к некоторому улучшению цветоделительных характеристик по сравнению с обработкой по прямому процессу.

Цветовоспроизведение на цветных фотоматериалах количественно оценивается с помощью цветоделительных характеристик за счет определения приращений эффективных плотностей в зонах вредных (побочных) поглощений красителей и соответствующих приращений эффективных плотностей в зонах полезных (основных) поглощений этих красителей.

Согласно [1, 2], цветоделительные свойства цветных фотоматериалов определяются системой из девяти параметров, которые называются цветоделительными характеристиками. Для любого зонального эмульсионного слоя цветного фотоматериала цветоделительные характеристики выражаются тремя значениями удельных эффективных плотностей желтого (Ж), пурпурного (П), голубого (Г) красителей в отношении трех зональных слоев. Для синечувствительного слоя удельные плотности красителей обозначаются $K_c^Ж$, $K_c^П$, $K_c^Г$, для зеленочувстви-

тельного — K_3^* , K_3^{II} , K_3^{I} и для красночувствительного — K_k^* , K_k^{II} , K_k^{I} . Принято цветоделительные характеристики записывать в виде матрицы:

$$\begin{vmatrix} K_c^* & K_c^{\text{II}} & K_c^{\text{I}} \\ K_3^* & K_3^{\text{II}} & K_3^{\text{I}} \\ K_k^* & K_k^{\text{II}} & K_k^{\text{I}} \end{vmatrix}$$

Удельные эффективные величины K_c^* , K_3^{II} , K_k^{I} , имеющие наибольшие значения, называются полезными, а остальные наименьшие — вредными, так как вызывают цветовые искажения. В случае идеального цветоделения цветоделительная матрица будет иметь вид

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Цветоделительные характеристики цветных фотоматериалов определяются спектральными характеристиками красителей изображения, спектральной чувствительностью зональных эмульсионных слоев, структурой и строением цветного фотоматериала (наличием фильтрового красителя в слое и др.) и величиной взаимного влияния слоев при химико-фотографической обработке.

Для определения цветоделительных характеристик по методу $D_{\text{вр}}/D_{\text{пол}}$ ($D_{\text{вр}}$ и $D_{\text{пол}}$ — «вредная» и «полезная» оптические плотности) на образце цветной фотобумаги последовательно экспонируют три сенситограммы по одной за каждым зональным светофильтром. На цветоделенной сенситограмме после химико-фотографической обработки должны быть по крайней мере три поля с величиной плотности, равной $D_{\text{мин}}$, и максимальной плотностью не менее $D_{\text{мин}} + 1,5$ Б. Затем каждое поле образца измеряют на денситометре в отраженном свете по статусу «А» (D_c , D_3 , D_k) и строят зависимости зональных плотностей в зонах вредных (побочных) поглощений красителей от соответствующих плотностей полезных (основных) поглощений красителей. По оси абсцисс откладывают плотности полезных поглощений красителей, а по оси ординат — соответствующие плотности вредных поглощений красителей. По величине тангенса угла наклона прямолинейного участка кривых к оси абсцисс определяют величины соотношений K_3^* , K_k^* , K_c^{II} , K_k^{II} , K_c^{I} , K_k^{I} . Полученные значения умножают на 100. Благодаря своей простоте метод $D_{\text{вр}}/D_{\text{пол}}$ нашел широкое практическое применение в нашей стране и за рубежом для оценки свойств негативных фотобумаг [3], однако для обращаемых фотоматериалов он не применялся.

В данной работе была поставлена цель — провести сравнительные испытания цветоделительных характеристик как цветных негативных, так и обращаемой фотобумаги по методу $D_{\text{вр}}/D_{\text{пол}}$. В качестве образцов негативных фотобумаг были использованы фотобумаги зарубежного производства «Эктаколор Плюс», «Эктаколор 78», «Фуджиколор тип 8908» и отечественная цветная фотобумага «Спектр» производства АО «Позитив». Названные фотобумаги изготовлены на основе защищаемых цветообразующих компонент. Химико-фотографическая обработка фотобумаг осуществлялась по стандартному процессу ЕР-2. Также были определены цветоделительные характеристики цветной фотобумаги «Фотоцвет-4» на основе гидрофильных цветообразующих компонент. Ее химико-фотографическая обработка осуществлялась по ТУ 6-17-766-76. Цветная обращаемая фотобумага «Гаммахром» производства АО «Позитив» является единственным выпускаемым в Российской Федерации фотоматериалом для печати с диапозитивов. Она изготовлена с применением гидрофильных цветообразующих компонент и по своим фотографическим свойствам и качеству цветопередачи сходна с фотографической

Термо-временной режим обработки фотобумаги «Гаммахром»

Операция	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$
Черно-белое проявление	$20 \pm 0,3$	5,0
Остановка проявления	$20 \pm 1,0$	2,0
Первая промывка	15—18	2,0
Цветное проявление	$20 \pm 0,3$	5,0
Вторая промывка	15—18	2,0
Отбеливание — фиксирование	$20 \pm 1,0$	7,0
Третья промывка	15—18	5,0
Сушка	40	*

* До полного высыхания.

бумагой типа «Гамма», предназначенной для печати с маскированных негативов. Для ее обработки с химическим обращением использовался режим, приведенный в таблице.

Цветоделительные характеристики цветных негативных фотобумаг приведены ниже:

«Эктаколор Плюс»			«Эктаколор 78»			«Фуджиколор тип» 8908		
100	21	16	100	31	6	100	19	5
16	100	28	35	100	28	36	100	27
1	16	100	15	30	100	16	29	100
«Агфаколор тип 8»			«Фотоцвет»			«Спектр» АО «Позитив»		
100	21	21	100	58	30	100	27	17
11	100	30	20	100	29	20	100	29
1	20	100	6	50	100	3	13	100

Сравнение цветоделительных характеристик негативных фотобумаг позволяет отметить существенно более высокий уровень цветоделительных свойств фотобумаг с защищаемыми цветообразующими компонентами по сравнению с фотобумагой на основе гидрофильных цветообразующих компонент.

Использование метода $D_{вр}/D_{пол}$ для определения цветоделительных характеристик обрабатываемых фотобумаг затруднено тем, что получение цветоделенной сенситограммы в исследуемом слое сопровождается возникновением максимальных плотностей в соседних слоях фотобумаги. Для решения задачи определения цветоделительных характеристик обрабатываемых фотобумаг по методу $D_{вр}/D_{пол}$ была разработана специальная методика. Она отличается от стандартной способом экспонирования образцов обрабатываемой фотобумаги. Один зональный слой фотобумаги «Гаммахром» экспонируется через светофильтр ступенчато за сенситометрическим клином, два других — равномерно экспонируются за соответствующими зональными светофильтрами. Экспозиция подбирается так, чтобы плотность проявленного изображения в указанных слоях не превышала 1,0 Б. Это позволяет при последующем измерении выделить из их суммарной плотности плотность паразитного поглощения исследуемого слоя. По результатам измерений строятся зависимости суммарной плотности вредных поглощений и плотности равномерно экспонированных слоев от плотности, полученной выкопировкой через ступенчатый клин. Удельные характеристики обрабатываемых фотобумаг определяются по величине тангенса угла наклона прямолинейного участка полученных кривых. Так, для цветной обрабатываемой фотобумаги «Гаммахром» получены матрицы цветоделительных

испытаний как в случае прямого, так и обращаемого процессов химико-фотографической обработки:

прямой процесс			обращаемый процесс		
100	53	23	100	48	20
30	100	44	9	100	42
4	40	100	4	37	100

Таким образом, в результате проведенных исследований определены цветоделительные характеристики цветных фотобумаг отечественного и зарубежного производства по методу $D_{вр}/D_{пол}$. Экспериментально подтверждено, что фотобумаги на основе гидрофобных цветообразующих компонент превосходят по цветоделительным характеристикам фотобумаги на основе гидрофильных цветообразующих компонент. Отечественная цветная фотобумага «Спектр» производства АО «Позитив» имеет достаточно высокий уровень цветоделительных характеристик и практически не уступает по этому показателю лучшим зарубежным образцам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нюберг И. Д. Теоретические основы цветной репродукции. М.: Сов. наука, 1948.
2. Артюшин А. А. Основы воспроизведения цвета. М.: Искусство, 1970.
3. Yingwei C., Hansong C. // J. Imag. Technol. 1986. V. 12. P. 10.

Научно-исследовательский инженерный центр
АО «Позитив», Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
04.07.94

УДК 771.534.21.01

© 1995 г. Б. И. ШАПИРО, Л. И. МИХЕЕВА, А. И. ПОЛОЗНИКОВ

ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ
СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С СУПЕРСЕНСИБИЛИЗАТОРАМИ
В РАСТВОРАХ И НА ПОВЕРХНОСТИ AgHal.
V. C, N-ДИАРИЛНИТРОНЫ И ИХ КОМПОЗИЦИИ
С СУПЕРСЕНСИБИЛИЗАТОРАМИ ПЕРВОГО РОДА

Исследованы суперсенсibilизаторы из класса C, N-диарилнитронов. Сделан вывод об отсутствии химической адсорбции нитронов на микрокристаллах AgHal и об отличии механизма их действия от адсорбирующихся суперсенсibilизаторов первого рода. Показано, что фотографическая активность этого класса суперсенсibilизаторов второго рода связана с их гидрофобностью и с ингибированием вторичных реакций самодесенсibilизации красителей с участием кислорода и протонов продуктов их гидролиза. Отмечена «восстановительная» функция нитронов или продуктов их гидролиза. При применении композиций суперсенсibilизаторов первого и второго рода выявлен сверхаддитивный эффект суперсенсibilизации, что служит еще одним свидетельством различия механизмов их действия.

В предыдущих работах этой серии рассмотрено взаимодействие бис-триазиламинопроизводных ароматических соединений общей формулы $R-NH-Ar-NH-R$ [1, 2] и триарилпроизводных элементов V группы общей формулы Ar_3X , где $X=N, P, As, Sb$ [3, 4] с цианиновыми красителями в растворе и на поверхности AgHal. Показано, что исследованные соединения образуют связи с AgHal. Эта общность, являющаяся следствием адсорбции на AgHal, позволила объединить их в один класс суперсенсibilизаторов — суперсенсibilизаторы первого рода [5, 6]. Характерно, что в случае соединений Ar_3X взаимодействие с AgHal является химическим и приводит к образованию на поверхности AgHal органобромсеребряной фазы, состав которой определяется огранкой микрокристаллов AgHal и величиной rAg среды. Фотографическое действие обоих классов суперсенсibilизаторов связано с образованием прокладки между красителем и галогенидом серебра, способствующей разделению фотогенерированных зарядов. Специфика действия соединений Ar_3X , вероятно, обусловлена участием поверхностных органобромсеребряных комплексов в первичном акте спектральной сенсibilизации [4].

Известно, что наряду с указанными соединениями суперсенсibilизирующим действием на инфраахроматические фотографические слои обладают соединения из класса C, N-диарилнитронов, которые действуют как индивидуально, так и в композиции с суперсенсibilизаторами первого рода [5—7].

Суперсенсibilизирующий эффект нитронов в инфракрасных слоях был открыт в 1975 г. в Госниихимфотопроекте. Предположено, что фотографическое влияние нитронов связано с их гидрофобными свойствами, способствующими ингибированию вторичных процессов самодесенсibilизации красителей с участием кислорода и протонов воды фотослоя [5—7]. Отсутствие достаточно подробных сведений о характере взаимодействия нитронов с поверхностью AgHal и с адсорбированным красителем определило постановку данного исследования.

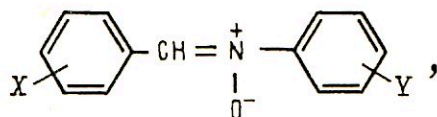
Методика эксперимента

Для изучения адсорбированных суперсенсibilизаторов применяли порошки AgBr, полученные осаждением водных зольей AgBr [3]. ИК-спектры индивидуальных соединений и адсорбированных на препаратах AgBr в области волновых чисел (ν) 4000—400 см^{-1} регистрировали на ИК-спектрометре «Hitachi-270» (Япония); от 400 до 50 см^{-1} — на ИК-фурье-спектрометре IFS-113V фирмы «Bruker» (Германия) [3]. Методика измерений ионной проводимости на пылевых образцах AgBr подробно описана в [3].

Фотографические эксперименты проводили на трех типах AgBr(I)-эмульсий: на монодисперсной AgBr(I)-эмульсии с кубическими микрокристаллами (3 мол. % AgI; $\bar{l} = 0,25$ мкм) с сернисто-золотой сенсibilизацией (эмульсия II) [2, 4], на крупнозернистой аммиачной полидисперсной AgBr(I)-эмульсии (3 мол. % AgI; $d = 1,0$ мкм, форма шарообразная) с сернисто-золотой сенсibilизацией (эмульсия IV) [2, 4] и на монодисперсной AgBr(I)-эмульсии с кубическими микрокристаллами (3 мол. % AgI; $l = 0,27$ мкм) с сернистой сенсibilизацией (эмульсия VII). В качестве спектральных сенсibilизаторов применяли три-, тетра- и пентакарбоцианиновые красители [2, 4]. Красители были синтезированы Н. В. Монич и Ю. Л. Сломинским, за что авторы выражают им благодарность.

Фотографические характеристики слоев оценивали стандартным сенситометрическим методом на сенситометре ФСП-41. Светочувствительность, как правило, выражали в относительных единицах. Собственную чувствительность эмульсии (S_s) определяли за светофильтром СЗС-22, спектральную (S_λ) — за КС-14.

В качестве С, N-диарилнитронов исследовали соединения С-*i* общей формулы



<i>i</i>	17	18	19	20	21	22	23
X	H	<i>o</i> -Cl	<i>o</i> -Cl	H	<i>o</i> -OH	<i>o</i> -OCH ₂ F	<i>o</i> -OCHF ₂
Y	H	H	<i>p</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	H	H	<i>p</i> -CH ₃

Нитроны вводили в эмульсию в виде спиртовых растворов ($8 \cdot 10^{-2}$ М). В опытах с композициями суперсенсibilизаторов первоначально в эмульсию вводили суперсенсibilизаторы первого рода, затем краситель и после красителя С, N-диарилнитроны.

Для количественной оценки гидрофобности нитронов измеряли коэффициенты распределения веществ в двухфазной системе *n*-октанол/вода. Для этого исследуемое соединение растворяли в октанол (10⁻⁴ моль/л) и в течение 4 ч встряхивали раствор при 20° С с равным объемом воды. Затем фазы разделяли центрифугированием и спектрофотометрически (на спектрометре EPS-3Т) определяли концентрацию вещества в обеих фазах. Коэффициент распределения $K_{\text{расп}}$ находили как отношение молярных концентраций соединения в октанол и в воде. Величины $K_{\text{расп}}$ рассчитывали как среднее значение из результатов четырех независимых опытов.

Для экспонирования инфрахроматических слоев в вакууме был сконструирован вакуумный сенситометр, принципиальная схема которого, описанная в работе [8], показана на рис. 1. Вакуумный сенситометр имеет рабочую камеру 1 с вращающимся барабаном 2 для закрепления 18 образцов фотографических слоев размером 3×12 см. В оптическое окно вакуумной камеры вмонтирован сенситометрический клин 3 с шагом $\Delta D = 0,15$. Для экспонирования образцов использован сенситометр ФСП-41 (5), смонтированный с вакуумной частью установки.

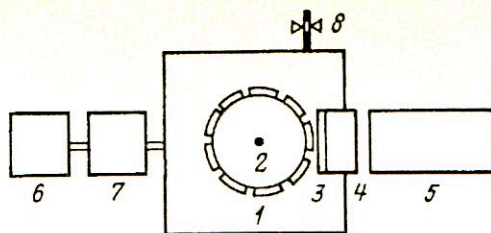


Рис. 1. Схема вакуумного сенситометра: 1 — рабочая вакуумная камера, 2 — вращающийся барабан для образцов, 3 — сенситометрический клин, 4 — оптический вход в рабочую камеру, 5 — сенситометр ФСР-41, 6 — форвакуумный насос, 7 — диффузионный насос, 8 — клапан для наполнения камеры воздухом

Эвакуацию атмосферного воздуха из рабочей камеры проводили посредством форвакуумного (6) и диффузионного (7) насосов. Клапан 8 служит для наполнения камеры воздухом после вакуумирования. Исследования проводили на эмульсии IV.

Перед вакуумированием контрольную группу образцов фотографических слоев экспонировали (время экспонирования 1 с) при цветовой температуре источника света 2850 К за красным светофильтром КС-14. Вторую группу слоев подвергали вакуумированию (до 10^{-4} Торр) в течение 5 ч и затем экспонировали аналогичным образом. Через 10 мин после экспонирования камеру наполняли воздухом и третью группу образцов экспонировали в атмосферной среде через 17 ч после вакуумирования. Все экспонированные слои одновременно проявляли 8 мин в метолгидрохиноновом проявителе УП-2. Авторы выражают благодарность Д. Г. Табатадзе за проведение этих экспериментов.

Регрессию центров скрытого изображения исследовали на эмульсии VII с сернистой сенсibilизацией. Слои без красителей, а также сенсibilизированные красителями индивидуально и в присутствии суперсенсibilизаторов экспонировали при цветовой температуре 2850 К за светофильтрами СЗС-22 и КС-14. После экспонирования фотослой хранили в термостате при 35°C и 100%-ной влажности. По истечении определенного срока хранения фотослой проявляли в проявителе УП-2 в течение 8 мин при $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Собственную (S_c) и дополнительную (S_d) чувствительность слоев определяли по критерию $D = 0,85 + D_0$ в относительных единицах.

Результаты и их обсуждение

Информативность сведений о процессах адсорбции суперсенсibilизаторов первого рода на AgHal послужила основанием для применения тех же физико-химических методов исследования для изучения природы взаимодействия С,N-диарилнитронов с поверхностью AgHal.

Согласно ИК-спектроскопическим данным (в области частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) при адсорбции С,N-дифенилнитрона (С-17) на AgBr-препарате не наблюдается существенных изменений в колебательном спектре этого соединения. Частоты колебаний функциональных групп N—O и —NC=N— соединения С-17, равные $\nu_{\text{N-O}} = 1172\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{NC=N}} = 1587\text{ см}^{-1}$ [9], практически не изменяются при адсорбции (1173 и 1586 см^{-1} соответственно). В дальней ИК-области спектра ($400\text{--}50\text{ см}^{-1}$) не зарегистрированы новые полосы поглощения. Приведенные данные, а также неизменность положения остальных полос поглощения, характеризующих данное вещество, свидетельствуют о слабой связи нитрона с поверхностью AgBr. По-видимому, это обусловлено тем, что, несмотря на повышенную электронную плотность на атоме кислорода молекулы нитрона, взаимодействие между отрицательно заряженным фрагментом связи $\text{N}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$ и поверхностным ионом

Влияние нитронов на ионную проводимость (Ом^{-1})
напыленных слоев AgBr

C-i	$\sigma_{\text{исх}} \cdot 10^9$	$\sigma_x \cdot 10^9$
C-17	0,8	0,7
C-18	0,8	0,7
C-19	0,9	0,8

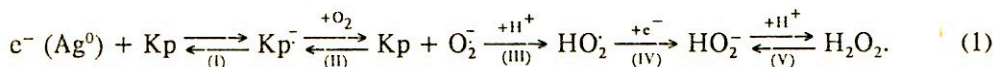
$\text{Ag}_{\text{пса}}^+$ галогенида серебра не относится к химическому типу. В противном случае в ИК-спектре адсорбированного соединения C-17 наблюдался бы сдвиг полос поглощения функциональной группы, как при адсорбции суперсенситизаторов первого рода [2, 3].

О слабом взаимодействии нитронов с AgHal свидетельствует также малое влияние соединений C-17 — C-19 на ионную проводимость напыленных AgBr-слоев. Согласно данным табл. 1, ни одно из адсорбированных на AgBr из растворов соединений не изменяет ионной проводимости галогенида серебра. Это означает, что концентрация ионов Ag_i^+ остается такой же, как и до адсорбции нитронов. Поскольку ионы Ag_i^+ возникают в значительной степени за счет поверхностных дефектных ионов серебра, следовательно, нитроны не образуют прочной связи с ионами $\text{Ag}_{\text{нов}}^+$.

В работе [10] показано, что C,N-дифенилнитрон не оказывает влияния на характер изотерм адсорбции тиополикарбодианинов и на спектры отражения адсорбционных слоев на препаратах AgBr.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что либо нитроны не адсорбируются на AgHal, либо при адсорбции на AgHal они не образуют поверхностных химических соединений, а между нитронами и AgHal возникает ван-дер-ваальсова связь. Поэтому механизм суперсенситизирующего действия нитронов должен быть иным, чем у суперсенситизаторов первого рода.

На основании люминесцентных исследований C,N-диарилнитронов [11, 12] на AgBr-эмульсии, сенситизированной тиополикарбодианинами, а также полярографических опытов по торможению нитронами реакции восстановления O_2 [13] была предложена гипотеза об определяющей роли гидрофобных свойств адсорбированных нитронов в торможении вторичных реакций самодесенситизации электроноакцепторных красителей (самодесенситизации I типа) [6, 7]. Последовательность реакций самодесенситизации может быть представлена схемой [5—7]:



Согласно схеме (1), электроноакцепторный краситель в основном состоянии (Kp), захватывая электроны либо из зоны проводимости AgHal, либо из предцентров скрытого изображения (Ag^0), ускоряет перенос фотоэлектронов на кислород с образованием супероксидного радикала O_2^- . Анион-радикал O_2^- легко протонируется с образованием радикала $\text{HO}_2 \cdot$. Обладая значительно большим сродством к электрону, чем кислород [5—7], радикал $\text{HO}_2 \cdot$ легко захватывает второй электрон, превращаясь в HO_2^- , а после протонирования — в H_2O_2 . Таким образом, фотоэлектроны отвлекаются от построения скрытого изображения на образование пероксида водорода. Возможна также рекомбинация электронов Kp^- и O_2^- с дырками красителя Kp^+ [5—7].

Суперсенсibilизирующее действие С,N-диарилнитронов на AgBr(I)-эмульсию (эмульсия II), сенсibilизированную хино(4)трикарбоданином (Кр-5)

C-i	S _c (СЗС-22)	S _λ (КС-14)	D ₀	K _{расп}
—	0,8	1,0	0,35	—
C-17	0,7	2,6	0,55	8,0
C-18	0,9	3,3	0,45	22,0
C-19	0,9	6,3	0,42	40,0

Примечание. Светочувствительность приведена в относительных единицах по критерию $D = D_0 + 0,85$; цветовая температура источника света 2850 К; проявитель УП-2, 8 мин. Коэффициент контрастности $\gamma = 4,0$; $pAg = 7,5$; концентрация суперсенсibilизатора $1 \cdot 10^{-2}$, красителя $1 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgHal. Для несенсibilизированной эмульсии $S_c = 1,0$; $D_0 = 0,30$.

Согласно гипотезе [6, 7], гидрофобные органические соединения, в том числе нитроны, введенные в водно-желатиновую эмульсию, способны высаживаться на микрокристаллах AgHal и создавать таким образом оболочку, защищающую краситель от вторичных десенсibilизирующих реакций на стадиях II—V схемы (1).

Для экспериментальной проверки этой гипотезы измерены коэффициенты гидрофобности нитронов в виде коэффициентов распределения $K_{расп}$ в двухфазной системе *n*-октанол — вода. (Авторы благодарят И. И. Эвентову за определение $K_{расп}$.) Вычисленные $K_{расп}$ сопоставлены с суперсенсibilизирующими эффектами нитронов. В табл. 2 приведены результаты, полученные на AgBr (I)-эмульсии (эмульсия II), спектрально сенсibilизированной хино(4)трикарбоданином (Кр-5). Из данных табл. 2 следует, что наибольший рост дополнительной чувствительности (S_λ) наблюдается в присутствии C-19. По суперсенсibilизирующему действию исследованные нитроны можно расположить в ряд: C-19 > C-18 > C-17, что соответствует полярографическим результатам по торможению нитронами переноса электрона на O₂ и протонирования образовавшегося супероксидного радикала O₂⁻ [13]. Полученные данные коррелируют с гидрофобностью нитронов. В табл. 2 приведены также коэффициенты распределения нитронов в гетерофазной системе *n*-октанол — вода.

Таким образом, можно полагать, что как полярографическое, так и фотографическое действие нитронов определяется их способностью ингибировать реакции электронов во вторичных реакциях с участием O₂ и протонов воды (см. схему (1)) за счет гидрофобной изоляции поверхности, в частности поверхности эмульсионных микрокристаллов с адсорбированным инфракрасным красителем.

Для установления различий в механизмах суперсенсibilизации нитронами и суперсенсibilизаторами первого рода было проведено подробное изучение фотографического действия композиций суперсенсibilизатора первого рода с нитронами на той же эмульсии II, сенсibilизированной красителем Кр-5. В качестве суперсенсibilизатора первого рода применяли ди-(*n*-анизил)фенилфосфин (C-12). Были исследованы нитроны C-17: C-23. Результаты суммированы в табл. 3.

Относительные величины светочувствительности S_λ и S_λ' являются по существу коэффициентами суперсенсibilизации: S_λ — в системе Кр-5 + нитрон (K_c), S_λ' — в системе C-12 + Кр-5 + нитрон (K_c').

Приведенные результаты явно свидетельствуют о том, что коэффициент суперсенсibilизации для композиции соединений по величине значительно больше, чем для C-17 — C-23 и для индивидуального суперсенсibilизатора первого рода C-12 ($K_c = 7,0$). При этом значения K_c' для композиций соединений ближе к произведению индивидуальных величин коэффициентов суперсенсibilизации

Таблица 3

Фотографическое действие С,N-диарилнитронов в композиции с ди-(*n*-анизил)фенилфосфином (С-12) на AgBr(I)-эмульсии (эмульсия II), сенсibilизированной хино(4)трикарбодиазанином (Кр-5)

C-i	S_c	$S_{\lambda}' (K_c')$	$S_{\lambda} (K_c)$	D_0
—	0,37	—	1,0	1,10
C-12	0,18	1,0	7,0	0,30
C-12 + C-17	0,18	2,7	20	0,18
C-12 + C-18	0,25	5,0	35,0	0,33
C-12 + C-19	0,25	5,3	36,6	0,40
C-12 + C-20	0,25	4,4	30,0	0,39
C-12 + C-21	0,25	5,4	37,8	0,35
C-12 + C-22	0,32	6,6	45,0	0,50
C-12 + C-23	0,25	7,4	51,9	0,38

Примечание. Светочувствительность приведена в относительных единицах по критерию $D = D_0 + 0,85$; S_{λ}' — по отношению к слоям с C-12 + Кр-5; S_{λ} — по отношению к слоям с одним Кр-5; концентрация суперсенсibilизатора $1 \cdot 10^{-2}$, красителя $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgIHal; $\rho_{Ag} = 7,5$. Для несенсibilизированной эмульсии $S_c = 1,0$; $D_0 = 0,40$.

Таблица 4

Фотографическое действие нитрона С-17 в композиции с суперсенсibilизаторами первого рода С-12 и С-24 на AgBr(I)-эмульсии (эмульсия IV), сенсibilизированной Кр-8 при двух значениях ρ_{Ag}

C-i	$S_{\lambda} (K_{C-14})$	
	$\rho_{Ag} = 7,2$	$\rho_{Ag} = 7,8$
—	1,0	1,0
C-12	16,0	16,0
C-17	14,0	14,0
C-12 + C-17	120	160
C-24	10,0	11,0
C-24 + C-17	50,0	180

Примечание. Светочувствительность приведена в относительных единицах по критерию $D = D_0 + 0,85$; концентрации суперсенсibilизаторов: C-12 — $9 \cdot 10^{-4}$, C-24 — $6 \cdot 10^{-4}$, C-17 — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/моль AgIHal; красителя Кр-8 — $3 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgIHal.

для С-12 и нитронов, чем к их сумме. Например, коэффициент суперсенсibilизации для композиции С-12 + С-17 равен 20, в то время как сумма и произведение коэффициентов суперсенсibilизации для С-12 и нитрона С-17 соответственно равны 9,7 и 18,9. Несложные расчеты показывают, что соединения С-18 — С-23 в композиции с фосфином С-12 также проявляют сверхаддитивное действие.

Сверхаддитивный эффект суперсенсibilизации композициями суперсенсibilизаторов первого рода — ди-(*n*-анизил)фенилфосфина (С-12), а также другого известного суперсенсibilизатора — 2-гептил-4-окси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаиндена (С-24) и нитрона С-17 наблюдали на крупнозернистой AgBr(I)-эмульсии (эмульсия IV), сенсibilизированной 3,3'-диэтил-9,11,9',11'-бис-(β,β -диметилтриметилсен)-тиапентакарбодиазаниниодидом (Кр-8). Результаты приведены в табл. 4.

Супераддитивность действия композиций суперсенсibilизаторов первого рода и нитронов прежде всего свидетельствует о различии механизмов их влияния на спектральную сенсibilизацию. В работах [5—7] было предположено, что суперсенсibilизаторы первого рода, адсорбирующиеся на AgHal, тормозят процесс самодесенсibilизации на стадии I схемы (1), отделяя краситель от AgHal.

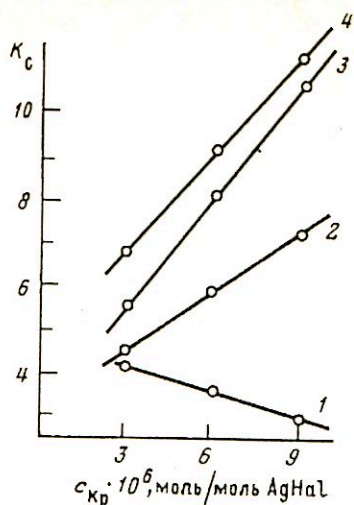


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимости коэффициента суперсенситизации фотографических слоев (эмульсия IV), сенситизированных тиапентакарбоцианином Кр-8 и содержащих суперсенситизаторы С-12 (1—4), С-17 (2, 3) и С-19 (4), от концентрации Кр-8; 1 — С-12, $9 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgHal; 2 — С-12 + С-17 ($9 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-3}$), 3 — С-12 + С-17 ($9 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-3}$); 4 — С-12 + С-19 ($9 \cdot 10^{-4} + 2,5 \cdot 10^{-3}$)

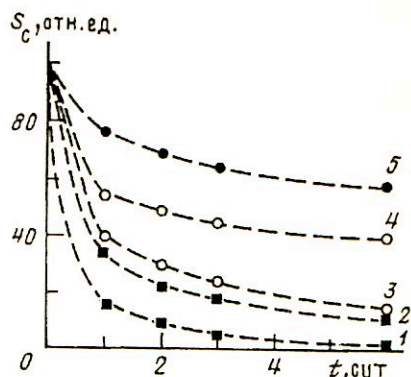


Рис. 3

Рис. 3. Изменение собственной S_c чувствительности фотослоев, сенситизированных тиапентакарбоцианинами (1, 2) и тиатетракарбоцианинами (3, 4), при 35°C и 100%-ной влажности; 1 — Кр-13, 2 — Кр-8, 3 — Кр-12, 4 — Кр-11, 5 — без красителя. Концентрация красителей $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgHal

Гидрофобные же нитроны, по-видимому, ингибируют самодесенситизацию на последующих стадиях II—IV за счет гидрофобной изоляции молекул красителя от H_2O и O_2 . Поэтому нитроны были выделены в другой тип суперсенситизаторов — суперсенситизаторы второго рода. Тот факт, что в большинстве случаев коэффициенты суперсенситизации ближе к произведению, чем к сумме индивидуальных показателей, можно рассматривать как результат суперсенситизирующего действия веществ на последовательных стадиях процесса самодесенситизации I типа [5—7]. Только в случае последовательных процессов вероятность суммарного процесса будет равна произведению вероятностей отдельных стадий.

Вероятность процессов самодесенситизации красителей по механизму захвата электронов должна увеличиваться с ростом концентрации красителя и его средства к электрону [5—7]. Поэтому эффективность суперсенситизации нитронами, ингибирующими потерю фотоэлектронов, также должна увеличиваться с ростом концентрации красителя и его электронного средства.

На рис. 2 показаны зависимости коэффициентов суперсенситизации от концентрации красителя для фотографических слоев, сенситизированных тиапентакарбоцианином (Кр-8) и содержащих суперсенситизатор первого рода С-12 и композиции С-12 с суперсенситизаторами второго рода С-17 и С-19. Согласно рис. 2, при росте концентрации Кр-8 эффект суперсенситизации фосфином С-12 падает (кривая 1). В то же время эффект дополнительно введенного нитрона, наоборот, возрастает по мере увеличения концентрации красителя (кривые 2—4). Это наглядно демонстрирует различие механизмов суперсенситизации двумя типами веществ.

Хорошо известно, что электроноакцепторные свойства цианиновых красителей усиливаются с удлинением полиметиновой цепи [14]. Поэтому суперсенсити-

Зависимость суперсенсibilизирующего действия С,N-дифенилнитрона на эмульсии IV

№	Система	S_{λ}	K_c	D_0
1	С-1 + Кр-10	215	—	0,12
2	С-1 + Кр-10 + С-17	315	1,4	0,13
3	С-24 + Кр-11	40	—	0,09
4	С-24 + Кр-11 + С-17	70	1,8	0,15
5	С-12 + Кр-8	1,5	—	0,11
6	С-12 + Кр-8 + С-17	9,0	6,0	0,15

Примечание. Светочувствительность S_{λ} (КС-14) приведена в относительных единицах; по критерию $D = D_0 + 0,85$ величина $pAg = 7,4$; цветовая температура источника света 2850 К; проявитель УП-2, 8 мин.

лизирующее действие нитронов должно повышаться с ростом длины цепи. Для проверки этого предположения на AgBr(I)-эмульсий (эмульсия IV) изучено суперсенсibilизирующее влияние С,N-дифенилнитрона С-17 на слои, сенсibilизированные тиатри-, тетра- и пентакарбоцианинами [15]. Исследовали 3,3'-диэтил-10,12-(триметилен)-тиатрикарбоцианиниодид (Кр-10), 3,3'-диэтил-9,11-(β,β' -диметилтриметилен)-тиатетракарбоцианиниодид (Кр-11) и тиапентакарбоцианин (Кр-8) в их оптимальных концентрациях $6,0 \cdot 10^{-6}$; $3,0 \cdot 10^{-6}$ и $3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal с наиболее эффективными для каждого красителя суперсенсibilизаторами первого рода С-1 ($1,4 \cdot 10^{-3}$), С-24 ($4 \cdot 10^{-4}$) и С-12 ($9 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgHal) соответственно. Нитрон вводили в эмульсию в количестве $5 \cdot 10^{-3}$ моль/моль AgHal [15]. Результаты приведены в табл. 5.

Как следует из табл. 5, с увеличением длины полиметиновой цепи красителей суперсенсibilизирующее действие С-17 действительно возрастает (ср. значения K_c в опытах 2, 4, 6). Подобный эффект нитрона в гомологическом ряду тиополикарбоцианинов наблюдали в работе [12].

Согласно приведенной схеме (1), самодесенсibilизация красителей I типа связана со способностью электроакцепторных красителей в основном состоянии окислять атомы (или частицы) серебра, образующиеся при действии света на AgHal. В связи с этим в работе [15] проведены модельные исследования, в которых каталитическую окислительную способность инфракрасителей изучали методом регрессии центров скрытого изображения (ЦСИ). Необходимо подчеркнуть, что в модельных исследованиях окислению подвергались стабильные ЦСИ, состоящие по меньшей мере из четырех или более атомов серебра, образовавшихся в процессе экспонирования. В то же время в реальном процессе спектральной сенсibilизации в ходе десенсibilизации окисляются, по-видимому, в основном малостабильные серебряные атомы — предцентры скрытого изображения. Тем не менее модельные исследования окисления серебряных частиц ЦСИ полезны для выявления общих закономерностей процессов.

Исследования проводили на монодисперсной AgBr(I)-эмульсии с S-сенсibilизацией (эмульсия VII).

В качестве примера на рис. 3 представлены кривые изменения собственной чувствительности (S_c) спектрально несенсibilизированных фотослоев, а также слоев, содержащих тиатетра- и пентакарбоцианиновые красители при 35° С и 100%-ной влажности. Согласно полученным результатам, 3,3'-диэтилтиатетракарбоцианиниодид (Кр-12) и его аналог с диметилтриметилевой группой в цепи (Кр-11), действительно ускоряют регрессию ЦСИ (ср. кривые 4—6 на рис. 3). В аналогичных условиях еще большее ускорение регрессии ЦСИ наблюдали в присутствии 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниодида (Кр-13), а также его аналога с диметилтриметиленовыми группами в цепи Кр-8 (ср. кривые 1, 2 и 6 на рис. 3). Как и следовало ожидать, при уменьшении влажности до 78%, а температуры

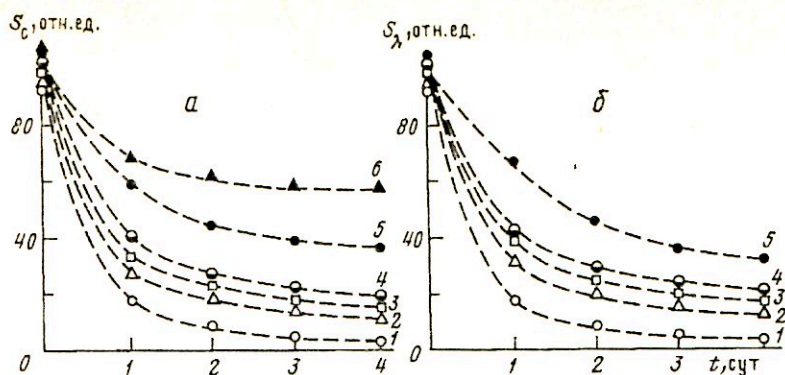


Рис. 4. Изменение собственной S_c (а) и спектральной S_λ (б) светочувствительности слоев, сенсibilизированных Кр-8 индивидуально (1) и в присутствии суперсенсibilизаторов (2—6) при 35° С и 100%-ной влажности; 2 — С-12, 3 — С-1, 4 — С-17, 5 — С-12 + С-17, 6 — без красителя. Концентрация красителей $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgHal, суперсенсibilизаторов С-1 — $5 \cdot 10^{-3}$, С-12 — $3 \cdot 10^{-4}$ и С-17 — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/моль AgHal

до 28° С скорость регрессии ЦСИ падала, однако каталитическое действие исследуемых красителей сохранялось и в этом случае [15]. Таким образом, если электроакцепторные красители катализируют окисление сравнительно стабильных ЦСИ, то их влияние на регрессию предцентров скрытого изображения несомненно, должно быть еще большим.

Для проверки гипотезы о торможении суперсенсibilизаторами первого и второго родов процессов окисления серебряных атомов или частиц серебра, катализируемых электроакцепторными красителями, было изучено действие бис-триазиниламинопроизводного стильбен-2,2'-дисульфокислоты (С-1), ди-(*n*-анизил)фенилфосфина (С-12) и С,N-дифенилнитрона (С-17) индивидуально и в композициях на регрессию ЦСИ [15]. Слои на основе AgBr(I)-эмульсии VII спектрально сенсibilизировали трипентакарбодиамином (Кр-8).

На рис. 4 представлены кривые регрессии ЦСИ, характеризующие изменения собственной S_c (а) и спектральной чувствительности S_λ (б) фотослоев при 35° С и 100%-ной влажности. Согласно полученным результатам, С-12 несколько замедляет падение S_c и S_λ фотослоев (ср. кривые 1 и 2 рис. 4, а и б). Аналогичная картина наблюдается и в присутствии динатриевой соли 4,4'-бис-(4,6-дифеноксис-1,3,5-триазинил-2-амино)стильбен-2,2'-дисульфокислоты (С-1, ср. кривые 1 и 3 на рис. 4, а и б). Характерно, что гидрофобное соединение С, N-дифенилнитрон (С-17) тормозит регрессию ЦСИ фотослоев в большей степени, чем С-12 и С-1 в отдельности. Особенно следует отметить, что регрессия скрытого изображения в значительной степени (в 7—10 раз) уменьшается в присутствии композиции суперсенсibilизатора первого рода С-12 и второго рода С-17 (ср. кривые 1—4 и 5 на рис. 4, а и б). Таким образом, модельные исследования регрессии ЦСИ согласуются с предположением об ингибировании суперсенсibilизаторами первого и второго рода окислительных реакций с участием красителей в основном состоянии.

Для дополнительных экспериментальных доказательств роли кислорода и протонов воды в процессах самодесенсibilизации красителей, а также ингибирующего влияния на эти вторичные реакции суперсенсibilизаторов первого и второго рода была применена методика вакуумирования фотографических слоев перед экспонированием [15]. Как и следовало ожидать, при экспонировании в вакууме фотослоев, сенсibilизированных трипентакарбодиамином (Кр-8), спектральная чувствительность эмульсии возрастала (в 2,7 раза, табл. 6), а после напуска воздуха вновь падала и практически достигала исходной величины [15].

Влияние вакуумирования на фотографическую чувствительность инфрахроматических слоев на эмульсии IV ($\rho_{Ag} = 7,6$)

Условия экспонирования	Кр-8		С-12 + Кр-8		Кр-8 + С-17		С-12 + Кр-8 + С-17	
	S_{λ}	D_0	S_{λ}	D_0	S_{λ}	D_0	S_{λ}	D_0
До вакуума	1,0	0,35	4,0	0,25	5,0	0,48	11,0	0,35
В вакууме	2,7	0,25	6,0	0,30	7,5	0,60	11,0	0,35
После напуска воздуха	1,2	0,38	4,5	0,25	6,0	0,60	11,5	0,50

Примечание. Величина S_{λ} приведена в относительных единицах за светофильтром КС-14 по критериальной плотности $D = D_0 + 0,85$. Цветовая температура источника света 2850 К. Время экспонирования 1с. Концентрация красителя $3 \cdot 10^{-6}$, суперсенсibilизатора С-12 — $9 \cdot 10^{-4}$, С-17 — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/моль AgHal.

Суперсенсibilизатор первого рода С-12 повышал дополнительную чувствительность эмульсии в 4 раза. При вакуумировании таких слоев величина S_{λ} возрастала еще в 1,5 раза, а при последующем напуске воздуха снова падала и почти достигала исходной величины. Нитрон С-17 также вызывал рост дополнительной чувствительности (в 5 раз). Характерно, что действие С-17 и С-12 превосходило влияние вакуумирования. Следовательно, оно связано не только с ингибированием реакций с O_2 и H_2O . Однако при экспонировании вакуумированных фотослоев, содержащих нитрон, спектральная чувствительность все же возрастала еще в 1,5 раза. Этот результат, а также некоторое падение величины S_{λ} фотослоев с С-17 после напуска воздуха свидетельствуют, по-видимому, о неполном ингибировании нитроном вторичных реакций с участием O_2 и H_2O .

Следует еще раз обратить внимание на тот факт, что ни вакуумирование, ни введение индивидуальных суперсенсibilизаторов не обеспечивали максимальный прирост светочувствительности фотослоев. Сверхаддитивный рост спектральной чувствительности эмульсии достигался только при совместном применении С-12 и С-17. При этом отсутствовал эффект вакуумирования и влияния последующего напуска воздуха на S_{λ} (табл. 6). Таким образом, выполненные эксперименты подтверждают гипотезу о влиянии кислорода и влаги на процессы самодесенсibilизации электроноакцепторных красителей и свидетельствуют о способности суперсенсibilизаторов первого и второго рода тормозить вторичные реакции с участием кислорода и протонов воды.

Если в случае суперсенсibilизатора первого рода более значительное влияние на S_{λ} по сравнению с вакуумированием можно объяснить образованием «прокладки» между красителем и AgHal, эффективно тормозящей реакции самодесенсibilизации на стадии I схемы (1), то для нитрона возможно иное объяснение.

В опытах по регрессии скрытого изображения при хранении экспонированных образцов С,N-дифенилнитроном в условиях повышенной температуры и влажности наблюдали появление сенситометрического клина на непроявленных фотослоях. Образование визуальных плотностей свидетельствует о протекании процессов усиления скрытого фотографического изображения. Таким образом, установлена восстановительная функция нитрона. Сам по себе С,N-дифенилнитрон относится к числу трудноокисляемых соединений, однако продукт его гидролиза фенилгидроксиламин обладает восстановительными свойствами. Поэтому в качестве одного из вариантов суперсенсibilизирующего действия нитронов нельзя исключать «восстановительный» механизм, заключающийся в латенсификации скрытого изображения продуктами гидролиза нитрона, находящимися в фотографическом слое. В результате этого уменьшается вероятность стадии I схемы (1).

Заключение

Таким образом, на основании изучения процессов взаимодействия спектральных сенсibilизаторов с суперсенсibilизаторами в растворах и на поверхности микрокристаллов AgHal может быть сделан вывод, что действие суперсенсibilизаторов для инфракрасных фотослов может быть различным. Суперсенсibilизаторы первого рода проявляют свою активность в результате адсорбции на AgHal. К такому типу соединений относятся бис-аминопроизводные ароматических соединений и триарилпроизводные элементов V группы. При этом в случае бис-аминопроизводных ароматических соединений эффективность процесса суперсенсibilизации в тройной системе $Kr-C-i-AgHal$ определяется главным образом силами, возникающими между молекулами красителя и суперсенсibilизатора и в меньшей степени взаимодействием в двойной системе $C-i-AgHal$. Для соединений Ar_3X , наоборот, доминирующими факторами в суперсенсibilизации являются молекулярные химические процессы, происходящие в системе $C-i-AgHal$.

Суперсенсibilизаторы второго рода, к которым относятся C,N-диарилнитроны, не склонны к образованию химической связи с AgHal. Главным свойством соединений этого типа является их гидрофобность.

Благодаря различным функциям суперсенсibilизаторов первого и второго рода в процессе спектральной сенсibilизации применение композиций суперсенсibilизаторов двух типов позволяет наблюдать сверхаддитивный эффект суперсенсibilизации.

Авторы благодарят А. Г. Вакар за участие в проведении фотографического эксперимента, Р. Д. Райхину и Р. А. Герштейн — за синтез нитронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полозников А. И., Шапиро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1993. Т. 38. № 4. С. 1.
2. Полозников А. И., Шапиро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1993. Т. 38. № 4. С. 10.
3. Полозников А. И., Шапиро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1994. Т. 39. № 2. С. 1.
4. Полозников А. И., Шапиро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1994. Т. 39. № 2. С. 12.
5. Шапиро Б. И. // Успехи науч. фотографии. 1986. Т. 24. С. 69.
6. Шапиро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. № 1. С. 68.
7. Shapiro B. I. // J. Inf. Rec. Mater. 1991. V. 19. № 1/2. P. 105.
8. Babcock T. A., Lewis W. C., James T. H. // Photogr. Sci. and Eng. 1971. V. 15. № 1. P. 75.
9. Namer J., Macaluso A. // Chem. Rev. 1964. V. 64. № 3. P. 473.
10. Сенникова Н. И., Шапиро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 6. С. 424.
11. Ахмеров А. Ю., Белоус В. М., Шапиро Б. И. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. № 1. С. 178.
12. Ахмеров А. Ю., Белоус В. М., Шапиро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34. № 1. С. 37.
13. Шапиро Б. И., Полозников А. И., Куркина Л. Г. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 30. № 5. С. 339.
14. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. 4-е изд. / Под ред. А. Л. Каргужанского. Л.: Химия, 1980. С. 286.
15. Михеева Л. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Госнихимфотопроект, 1990. 186 с.

Арендная организация
«Научно-исследовательский и проектный
институт химико-фотографической
промышленности», Москва

Поступила в редакцию
24.08.94

УДК 77.021.11:661.183.12

© 1995 г. В. Х. ШАПКА

ПЕРЕНОС ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ С МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕННОГО СЕРЕБРА ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

Установлено, что в процессе контакта ионообменной смолы (АВ-17-8, КУ-2-8) с микрокристаллами галогенного серебра серебряные примесные центры могут перемещаться с микрокристаллов AgHal на зерна ионитов или наоборот до установления их равновесной концентрации. После прохождения эмульсии через ионит выявлены дезактивация примесных центров и снижение оптических плотностей фотослоев, особенно оптической плотности вуали. В зернах смолы обнаружено фотолитическое металлическое серебро примесных центров микрокристаллов AgHal . Показано, что если концентрация атомов серебра на зернах смолы больше, чем на кристаллах AgHal , то они могут переходить на поверхность микрокристаллов и формировать там примесные центры. Установлено, что зависимости светочувствительности, оптической плотности вуали и коэффициента контрастности от продолжительности контакта эмульсии с ионитом, на который предварительно были нанесены атомы серебра, аналогичны изменению этих параметров при классическом химическом созревании. Сделан вывод, что пропускание эмульсии через иониты моделирует процесс химического созреваания.

Максимальная светочувствительность фотографических галогенсеребряных слоев при допустимом уровне оптической плотности вуали достигается при определенных оптимальном распределении по размерам, строению и составу примесных центров (ПЦ), расположенных на микрокристаллах AgHal [1]. Нарушение этого распределения приводит к изменению каталитической активности ПЦ, кинетики восстановления галогенного серебра и, следовательно, сенситометрических параметров фотографических материалов. Сенситометрические свойства фотографической эмульсии, которая в процессе приготовления была пропущена через ионообменную смолу, отличаются от аналогичных параметров исходной эмульсии, не вступавшей в контакт со смолой. Это свидетельствует о том, что процесс взаимодействия ПЦ с ионообменными смолами приводит к изменению их состава и структуры.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на нейтральной иодобромосеребряной эмульсии с двумя эмульсификациями. С целью изучения возможности использования ионообменных смол для снижения оптической плотности вуали одна часть эмульсии подвергалась химическому созреванию до образования значительной вуали, а другая — вуалированию равномерной засветкой светом малой интенсивности. Во время засветки эмульсия тонким слоем стекла по наклонной стеклянной пластинке в приемную кювету.

После химического созреваания и засветки эмульсии отдельно пропускали через ионообменные колонки, схема которых приведена на рис. 1. Для снижения

Состав обрабатывающих растворов

Вещество	Проявитель, г	Фиксаж, г
Ментол	1,0	
Натрий сернистокислый безводный	26,0	25,0
Гидрохинон	5,0	
Натрий углекислый безводный	20,0	
Калий бромистый	1,0	
Натрий серноватистокислый кристаллический		250,0
Кислота уксусная (ледяная)		5,0—7,0 мл
Вода	до 1	до 1

вязкости эмульсии и облегчения ее прохождения через колонку концентрация желатины в эмульсии должна быть не выше 1%. Перед поливом эмульсии на стеклянные пластинки содержание желатины в ней доводили до 5—7%.

Ионообменные смолы (анионит АВ-17-8 в С1-форме или катионит КУ-2-8 в Н-форме) подготавливали к работе по стандартной методике [2] и в количестве 28—30 г засыпали в ионообменную колонку.

Высушенные фотопластинки экспонировали на сенситометре ФСР-41, обрабатывали в проявителе стандартном № 1 в течение 4 мин, фиксировали в кислом фиксаже. Состав растворов приведен в таблице. Оптические плотности сенситограмм промеряли на денситометре ДП-1М.

Обсуждение результатов

Относительное изменение оптических плотностей фотографических слоев, полученных с использованием эмульсии после многократного пропускания ее через одну и ту же колонку, для смол АВ-17-8 и КУ-2-8 приведено на рис. 2, где $D_{исх}$ и D_i — оптические плотности фотографического слоя при определенной экспозиции до и после прохождения эмульсии через колонку. Относительное изменение оптических плотностей $(D_{исх} - D_i)/D_{исх}$ характеризует изменение оптических плотностей после прохождения эмульсии через колонку.

Зависимости на рис. 2 имеют одинаковый вид для эмульсий, подвергшихся химическому созреванию и засветке. Экспозиция восстанавливает утраченную примесными центрами активность, причем чем больше экспозиция, тем в большей степени восстанавливается эта активность.

Концентрация ионов H^+ и Vg^- в эмульсии, условия экспонирования и обработки фотографических пластин не изменялись, поэтому снижение скорости образования оптических плотностей на рис. 2 следует связать с уменьшением активности центров проявления (ЦП) на эмульсионных микрокристаллах.

Активность ЦП микрокристаллов $AgHal$ существенно изменяется после контакта эмульсии со смолой. Сначала она понижается (оптические плотности уменьшаются), а затем, после 6 мин контакта эмульсии со смолой АВ-17-8 и 6—10 мин со смолой КУ-2-8, активность ЦП увеличивается (оптические плотности принимают значения большие, чем в исходной эмульсии). Изменяются при этом и сенситометрические свойства галогенсеребряных слоев (рис. 3).

В ионообменной смоле накапливается металлическое серебро, что подтверждается качественными аналитическими реакциями, а также физическим проявлением. Зерна смолы после тщательного удаления с них эмульсии горячей дистиллированной водой помещали в раствор физического проявителя, где они в течение 15—30 мин превращались из светло-коричневых в черные. Гранулы исходной смолы в том же проявителе окраску не изменяли. Физическое проявление

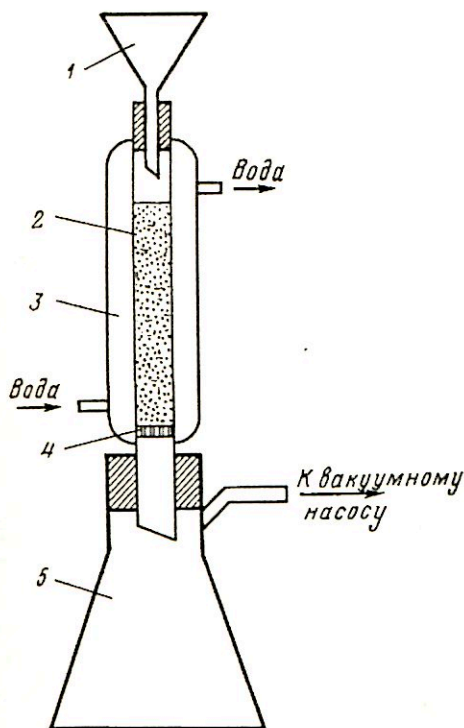


Рис. 1

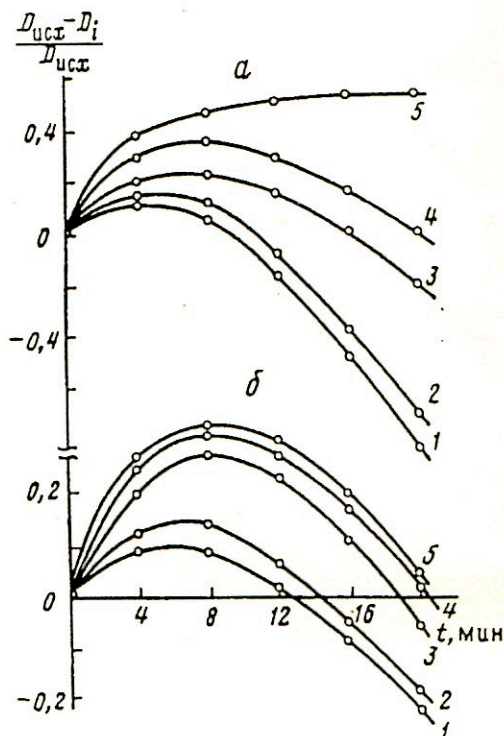


Рис. 2

Рис. 1. Схема ионообменной колонки: 1 — воронка, 2 — ионообменная смола, 3 — термостатирующая рубашка, 4 — стеклянное дырчатое дно, 5 — приемная колба

Рис. 2. Относительное изменение оптических плотностей фотографических слоев, полученных с использованием эмульсии, прошедшей через ионообменную колонку со смолой АВ-17-8 (а) и КУ-2-8 (б) для различных экспозиций, лк·с: 1 — 226, 2 — 80, 3 — 10, 4 — 5, 5 — 0; t — продолжительность контакта эмульсии со смолой

идет в первом случае на серебряных центрах, образовавшихся в смоле, во втором случае в смоле нет каталитически активных серебряных центров, чем объясняется отсутствие физического проявления.

Известно, что серебро служит катализатором разложения пероксида водорода. В зависимости от его количества и состояния скорость разложения H_2O_2 будет различной. Для доказательства наличия в смоле каталитически активного серебра проводили следующие опыты. В пять стаканчиков наливали по 25 мл 30%-ного пероксида водорода и помещали в них разное количество мелкодисперсного металлического серебра: 0,0115; 0,0231; 0,0347; 0,0925 моль/л, а в пятый стакан бросали 20—30 тщательно промытых от эмульсии гранул смолы. Во всех случаях шло бурное выделение кислорода. Изменение концентрации H_2O_2 в ходе реакции определяли потенциометрическим методом. Кинетические кривые приведены на рис. 4. Из него следует, что наибольшей каталитической активностью обладает серебро на ионообменной смоле, хотя его содержится там значительно меньше, чем в первом стаканчике.

На смоле накапливается вещество, после некоторой концентрации оно начинает sensibilizировать эмульсию. Кривые на рис. 2 проходят через максимум. Воз-

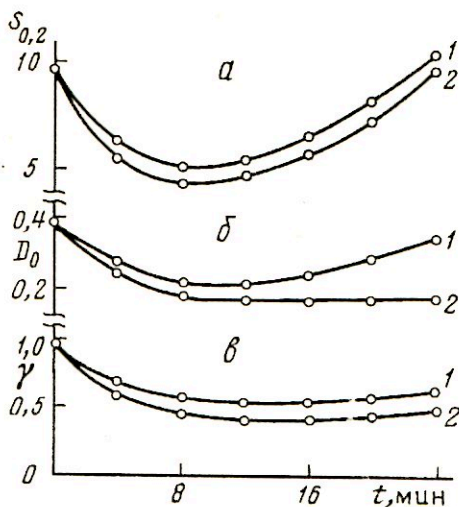


Рис. 3

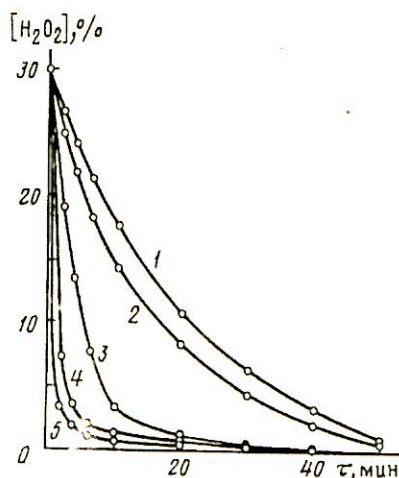


Рис. 4

Рис. 3. Сенситометрические свойства (*a* — светочувствительность, *б* — оптическая плотность вуали, *в* — коэффициент контрастности) фотографических слоев, полученных с использованием эмульсии, которая перед поливом пропускалась через ионообменную колонку со смолой АВ-17-8 (1) и КУ-2-8 (2); t — продолжительность контакта эмульсии со смолой

Рис. 4. Изменение концентрации пероксида водорода во времени в присутствии мелкодисперсного серебра, моль/л: 1 — 0,0115, 2 — 0,0231, 3 — 0,0347, 4 — 0,0925; 5 — ионообменная смола с примесными серебряными центрами

никает вопрос: а что если после достижения максимума снижения оптической плотности вуали пропускать эмульсию через новую колонку опять до достижения максимума? На рис. 5 приведены кривые относительного изменения оптических плотностей фотографических слоев, полученных с использованием эмульсии, которую после 6 мин контакта со смолой в одной колонке пропускали через свежую смолу в следующей колонке. Изменение сенситометрических параметров этих эмульсий представлено на рис. 6. Эмульсия взаимодействовала со смолой 24 мин (по 6 мин в каждой колонке). Сравнение рис. 2 и 5 позволяет сделать вывод, что пропускание эмульсии через батарею ионообменных колонок снижает скорость образования оптических плотностей (особенно вуали) до более низких значений, чем в случае использования одной ионообменной колонки. Следует отметить, что при использовании нескольких колонок максимальная скорость уменьшения роста оптических плотностей при проявлении фотографических слоев наблюдается для первых колонок, затем она уменьшается и уже после прохождения четвертой колонки достигает максимального значения, но максимума при этом не наблюдается. Уменьшение уровня вуали фотографического слоя после прохождения эмульсии через смолу может быть значительно больше, чем приведено на рис. 5.

Экспонирование микрокристаллов галогенного серебра приводит к образованию центров проявления, которые обладают каталитической активностью, необходимой для протекания избирательной реакции восстановления $AgHal$. Чем ближе распределение примесных центров, образованных в результате изготовления фотографических материалов, по размерам и строению к центрам проявления, тем легче после экспонирования идет превращение первых центров во вторые. Из-

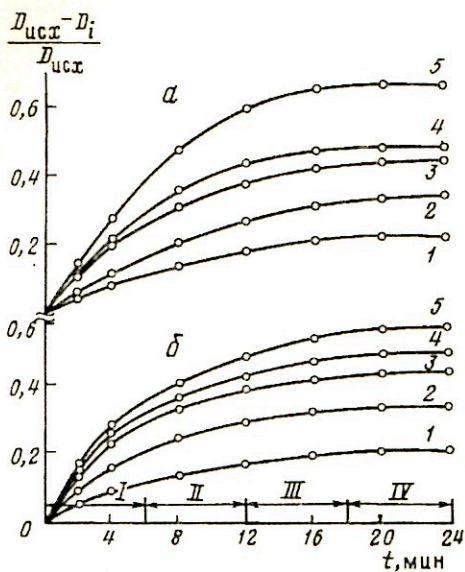


Рис. 5

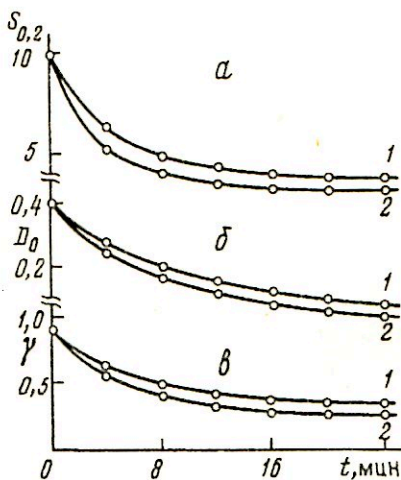


Рис. 6

Рис. 5. Относительное изменение оптических плотностей фотографических слоев, полученных с использованием эмульсии, прошедшей через батарею ионообменных колонок I—IV со смолой; обозначения те же, что и на рис. 2

Рис. 6. Сенситометрические свойства эмульсии, прошедшей через батарею ионообменных колонок со смолой; обозначения см. рис. 3

менение состояния примесных центров в эмульсии позволяет регулировать каталитическую активность центров проявления. Кинетика роста оптической плотности фотографического слоя при его проявлении однозначно связана с каталитической активностью центров проявления. Это позволяет качественно судить о влиянии ионообменных смол на активность центров проявления.

На зернах ионитов при пропускании через них эмульсии накапливается металлургическое серебро в очень малых количествах. Поскольку химическое взаимодействие смолы и галогенного серебра с образованием металлического серебра не идет, можно считать, что источником металлического серебра являются примесные центры. При прохождении через колонку микрокристаллы соприкасаются с зернами смолы, часть примесных центров остается на смоле. При рассмотрении рис. 2 и 5 создается впечатление, что имеет место процесс выравнивания концентраций примесных центров на смоле и микрокристаллах галогенного серебра. Можно предположить, что при пропускании эмульсии через ионообменную смолу, на зерна которой предварительно было нанесено металлическое серебро со свойствами, приближающимися к примесным центрам, часть их будет переходить на микрокристаллы AgHal , причем концентрация центров на смоле должна быть больше, чем на эмульсионных микрокристаллах.

Для подтверждения возможности переноса ПЦ со смолы на микрокристаллы AgHal выполнялся следующий опыт. Сильно засвеченную эмульсию (100 мл) пропускали через ионообменную колонку, после чего смола промывалась горячей водой с целью удаления эмульсии. Смолу с нанесенным на нее серебром помещали в колонку и через нее пропускали эмульсию, которая не подвергалась химическому созреванию. Относительное увеличение оптической плотности эмульсии, пропу-

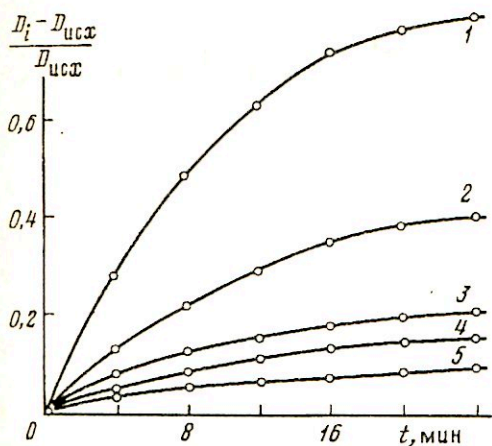


Рис. 7

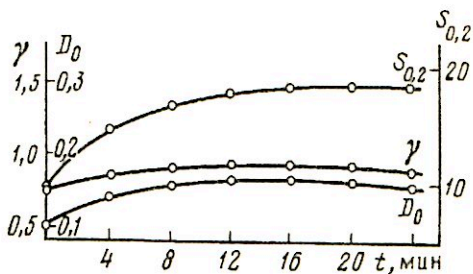


Рис. 8

Рис. 7. Относительное изменение оптических плотностей фотографических слоев, полученных с использованием эмульсии, прошедшей через ионообменную смолу АВ-17-8 с нанесенными на нее примесными серебряными центрами для экспозиций, указанных на рис. 2

Рис. 8. Сенситометрические свойства эмульсии, прошедшей через смолу АВ-17-8 с нанесенными на нее примесными центрами

щенной через смолу АВ-17-8 с нанесенным на нее серебром, представлено на рис. 7, а сенситометрические параметры ее — на рис. 8. Максимальный уровень светочувствительности, полученный путем переноса примесных центров с ионитов на микрокристаллы галогенного серебра, был ниже в 1,5 раза по сравнению со светочувствительностью эмульсии после химического созревания. Металлическое серебро можно наносить на смолу напылением в вакууме.

По общепринятым представлениям [3], центры скрытого изображения состоят из четырех и более атомов серебра, а центры светочувствительности — из двух-трех. К. В. Чибисов [4] рассматривает три основные стадии фотографического процесса (приготовление светочувствительного слоя, экспонирование и проявление) как взаимосвязанные. Конечный результат этого процесса определяется степенью оптимизации каждой из указанных стадий. При традиционном способе синтеза фотографических эмульсий на структурно-чувствительных элементах микрокристаллов AgHal происходит концентрирование атомов серебра до ПЦ оптимальных размеров за счет топомимических реакций при химическом созревании. В случае переноса атомов серебра с ионообменной смолы на микрокристаллы AgHal кинетика формирования ПЦ отличается от предыдущего процесса количественно и качественно. Возможно образование центров малых размеров либо одновременное формирование нескольких центров, что увеличивает конкуренцию за фотоэлектрон между ними. Механизм образования видимого изображения на ПЦ, полученных традиционным способом и переносом атомов серебра с ионообменных смол, очевидно, одинаков.

Ионообменные смолы АВ-17-8 и КУ-2-8 отличаются друг от друга механизмом ионного обмена, однако характер их действия на эмульсию одинаков — они выступают в роли адсорбентов. Это подтверждается тем, что скорость разложения пероксида водорода пропорциональна количеству смолы и ее поверхности, на которой адсорбируется металлическое серебро. При использовании других адсорбентов (активированного угля, силикагеля) общий характер изменения рассмот-

ренных выше зависимостей сохраняется, но выражен в значительно меньшей степени, чем для ионитов.

Анализ полученных результатов позволяет сделать однозначный вывод, что ПЦ могут переноситься с микрокристаллов AgHal на поверхность адсорбента и наоборот при их контакте. Процесс продолжается до выравнивания концентраций серебра на этих поверхностях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 404 с.
2. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 271 с.
3. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. С. 116.
4. Чибисов К. В. Фотографическое проявление. М.: Наука, 1989. 208 с.

Украинский государственный
химико-технологический университет,
Днепропетровск

Поступила в редакцию
06.04.94
После переработки
12.09.94

УДК 771.513

© 1995 г. **Е. А. ЗИМКИН**, С. П. ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВА, Л. Н. УСТИНОВА**СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЖЕЛАТИНЕ**

Изучены изменения количества наиболее активных сернистых соединений — тиосульфата и белковой серы — по отдельным стадиям производства фотографической желатины из костного (оссеина) и кожевенного сырья. Приведено содержание указанных микрокомпонентов в отечественных и зарубежных фотографических желатинах.

С сернистыми соединениями желатины с 20-х годов связывают ее сенсibiliзирующее действие на фотографическую эмульсию, причем если Шеппард [1] пытался показать, что активные сернистые соединения являются производными тиомочевины, то Штейгман [2] утверждал, что роль таковых принадлежит ионам тиосульфата. С помощью хроматографии [3] и электрофореза [4] на бумаге установлено, что желатины содержат ионы тиосульфата и политионатов. Это было подтверждено полярографически [5], соединения типа тиомочевины не были найдены. Показано, что в желатине наряду с лабильными сернистыми соединениями содержатся еще и прочносвязанные с основным веществом (предположительно остатки цистина), названные авторами белковой серой [6].

В обстоятельном обзоре исследований сернистых микрокомпонентов в фотографических желатинах [7] указывается, что источником соединений, содержащих активную серу в желатине, по всей вероятности, является цистин, который, хотя и не входит в элементы основной структуры коллагена, например в α -полипептидные цепи [8], содержится в так называемых мукопротеинах, находящихся в коллагенсодержащих тканях [9], служащих сырьем для получения желатина.

При изготовлении желатины в процессе щелочной обработки сырья (золки) структура коллагеновой ткани нарушается гидролизом и основная масса мукопротеинов переходит в раствор [10]. Цистин в щелочной среде претерпевает химические изменения, в результате чего появляются различные сернистые соединения, в том числе тиосульфат [11]. Эти вещества, сохранившиеся в желатиновом сырье, вместе с остатками мукопротеинов попадают в желатину [12, 13].

К сернистым соединениям, роль которых в фотографическом процессе достаточно определена, относятся тиосульфат, широко применяемый как химический сенсibiliзатор фотографической эмульсии, и белковая сера, оказавшаяся десенсибилизатором [14, 15]. Политионаты по своему химическому строению вряд ли могут быть активны без предварительного химического превращения [16], и количество их в желатинах весьма невелико [5, 17].

Настоящая работа посвящена определению количества тиосульфата и белковой серы в отдельных стадиях процесса производства фотографической желатины и установлению содержания указанных веществ в конечном продукте для выяснения возможности повышения качества и стандартности желатины по ее фотографическому действию.

Были изучены процессы золки костного (оссеина) и кожевенного сырья и выплавления из них желатины в условиях производства. Пробы зольной жидкости (известковой суспензии) с растворенными продуктами химической обработки

Таблица 1

Содержание тиосульфата (мг/кг) в зольной жидкости при различной продолжительности золки сырья τ

Сырье	τ , сут								
	4	7	11	15	22	36	51	63	83
Костное (оссеин)	3,6	6,7	3,1	1,0	0,6	0,5	0,8	0,75	0,7
Кожевенное	3,0	10,8	2,0	1,5	0,5	—	0,6	0,4	0,5

Таблица 2

Содержание (мг/кг) тиосульфата (I и II слив) и белковой серы (I слив) в желатинах из оссеина при различной продолжительности золки сырья τ

Микрокомпонент	τ , сут								
	0	1	5	10	20	30	40	50	60
Тиосульфат I	—	2,8	4,2	10	8,4	7	8,4	4,2	5,0
II	—	2,8	2,8	9	8,4	7,4	6,3	5,0	3,5
Белковая сера	21,1	—	—	1,8	4,4	3,5	1,8	2,9	2,1

Таблица 3

Содержание (мг/кг) тиосульфата и белковой серы в желатинах из кожевенного сырья при различной продолжительности золки τ

Микрокомпонент	τ , сут								
	15	25	35	40	50	60	70	80	90
Тиосульфат	4,0	6,0	8,0	8,0	8,0	8,2	7,0	7,5	8,0
Белковая сера	8,8	6,0	6,4	6,4	7,2	5,6	6,6	5,6	5,6

Таблица 4

Содержание тиосульфата и белковой серы (мг/кг) в желатиновых фракциях (сливах)

Микрокомпонент желатины	Фракции				
	1	2	3	4	5
Костная:					
тиосульфат	4,6	5,3	5,8	7,3	9,0
белковая сера	1,0	1,4	1,7	1,8	3,5
Кожевенная:					
тиосульфат	8,0	9,0	9,0	—	—
белковая сера	2,2	2,6	8,4	—	—

сырья и пробы самого сырья систематически отбирали из промышленных зольников, растворы желатины по сливам отбирали из варочных чанов в цехе.

Зольную жидкость для удаления из нее избытка извести продували углекислым газом и осадок отфильтровывали. Фильтрат получали с $\text{pH} = 6 \div 6,4$. Из проб сырья с соответствующей подготовкой его в лаборатории выплавляли желатину. Цеховые растворы желатины в лаборатории фильтровали, студенили и высушивали.

Готовые желатины для анализа были производства Казанского завода «Полимерфото» и образцы III серии желатин Международной рабочей группы (МРГ) по изучению фотожелатины.

Содержание тиосульфата и белковой серы (мг/кг) в костных и кожевенных инертных фотографических желатинах

Желатины	Тиосульфат	Белковая сера
Костные		
Полимерфото 19924	5,5	3,0
» 20291	8,0	1,8
» 20483	6,5	0,6
» 20545	4,8	1,4
Крода 6400	3,2	2,4
ДЖФ Штесс 66419	3,5	0
Кайнд энд ПОКС 12222	9	1,2
Кепфф 14516	3	2,7
Лайнер 6600	11,2	4
Руссело 16448	0	3,6
Пиппи 9847	0	0,3
Нитта 2210	0	0,2
ПБ желатин 33929	4,0	0,2
Кожевенные		
Полимерфото 20457	17	6,0
» 20772	9	6,6
ДЖФ Штесс 66473	0	0,4
ПБ желатина 5440	4,5	6,6
Кепфф 14489	3,0	6,9
Пиппи 10004	14	8,5
Лайнер 6601	0	8,6
Руссело 3047	0	9,4

Содержание тиосульфата в зольной жидкости и в желатинах определяли методом переменного-токовой полярографии, значения даны в мг/кг $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [18]. Белковую серу в желатинах определяли по реакции с ионами серебра [14], избыток которых устанавливали потенциометрическим титрованием раствором тиаоацетида. Результаты опытов приведены в табл. 1—5.

В процессе золки оссеина и кожевенного сырья наблюдается характерное изменение содержания тиосульфата в зольной жидкости и в желатине (табл. 1—3) с максимумом в интервале 7—15 сут. Полученные данные соответствуют изменению в зольной жидкости количества лабильной серы [19], часть которой, несомненно, принадлежит тиосульфату, и мукопротеинов или так называемого «несколлагенного белка» [10]. Содержание тиосульфата в желатине из оссеина в ~2 раза ниже (3—5 мг/кг), чем в продукте из кожевенного сырья (7—8 мг/кг). Остатки цистина в желатине, определяемые как белковая сера (табл. 2, 3), быстро уменьшаются в начале золки, а затем их количество остается постоянным. В желатине из оссеина содержание белковой серы практически в 3 раза ниже (2—3 мг/кг), чем в кожевенной (6—8 мг/кг). Это соответствует ~ 10% от исходного ее содержания в желатине, полученной без золки сырья.

Выплавление желатины производится фракционно; содержание микрокомпонентов должно быть различным, так как частицы желатинового сырья обрабатываются в своей массе неравномерно — снаружи более интенсивно, чем внутри. Это подтверждают данные табл. 4 — с возрастанием номера слива увеличивается и содержание тиосульфата и белковой серы в желатине.

Результаты, полученные в опытах по золке желатинового сырья, подтверждаются данными по содержанию тиосульфата и белковой серы в инертных фотографических желатинах, изготовленных из разного сырья (табл. 5). Различие между костными и кожевными желатинами особенно заметно по содержанию белковой серы.

В ряде желатин (табл. 5) содержание тиосульфата и белковой серы равно нулю или близко к этому. По-видимому, при изготовлении желатин применены некоторые специальные методы обработки сырья или растворов желатины. Например, в образце Руссело 16488 отсутствие тиосульфата было подтверждено и фотографическим методом по Бекунуов [20], а полярографический анализ [17] показал, что в желатине, вероятно, присутствует тетрагидрат, появление которого возможно при действии окислителя.

Таким образом, в процессе золки в производстве фотографической желатины содержание тиосульфата в зольной жидкости и в желатине закономерно уменьшается, но в интервале 7—15 сут наблюдается максимум, содержание белковой серы быстро уменьшается в начале золки, а затем изменяется незначительно. При фракционном выплавлении желатины содержание тиосульфата и белковой серы возрастает с номером фракции (слива) вследствие неравномерной обработки частиц сырья по их массе. Содержание тиосульфата и белковой серы в готовом продукте (желатине) соответствует значениям, установленным для опытных образцов в конце золки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheppard S. E. // Photogr. J. 1925. V. 65. P. 380.
2. Steigmann A. // Koll. Z. 1928. B. 46. S. 57.
3. Wood H. W. // Sci. Ind. Photogr. 1952. V. 23. № 6. P. 209.
4. Wood H. W. // J. Photogr. Sci. 1954. V. 2. № 5. P. 154.
5. Russell G. // J. Photogr. Sci. 1956. V. 4. № 4. P. 94.
6. Beersmanns J., Borginon H. // Scientific Photography/Proc. Intern. Colloq. Liege, 1959. N. Y.; Oxford: Pergamon Press, 1962. P. 334.
7. Pouradier J. // Bull. Soc. Chim. France. 1973. P. 817.
8. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. С. 57.
9. Johns P. // Science and Technology of Gelatin. L.; N. Y.: Acad. Press, 1977. P. 45, 55.
10. Rousselot A. // Chim. et Ind. 1955. T. 74. № 4. P. 669.
11. Pouradier J., Venet A. // Sci. Ind. Photogr. 1956. T. 27. № 8. P. 297.
12. Зимкин Е. А., Парошик С. И. // Успехи науч. фотографии. 1960. Т. 7. С. 134.
13. Eastoe J. E., Leach A. A. // Science and Technology of Gelatin. L.; N. Y.: Acad. Press, 1977. P. 101.
14. Valbusa L. // J. Photogr. Sci. 1980. V. 28. № 6. P. 219.
15. Зимкин Е. А., Перевезенцева С. П., Гаранца Е. Е. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 4. С. 298.
16. Nellist D. // J. Photogr. Sci. 1970. V. 18. № 5. P. 166.
17. Зимкин Е. А., Устинова Л. Н., Парошик С. И., Макаров Е. Я. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. № 1. С. 3.
18. Зимкин Е. А., Гороховский В. М., Калиновская Н. А., Козан Г. Л. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1975. Т. 20. № 6. С. 427.
19. Legutke H. // Докл. Междунар. конгресса по фотографической науке. (М., 1970 г.). Секция А, В. М.: Внешторгиздат, 1970.
20. Бекунуов В. А. // Тр. НИКФИ. М., 1960. Вып. 35. С. 5.

Казанский научно-исследовательский
технологический и проектный институт
химико-фотографической промышленности
ПО «Тасма»

Государственное арендное предприятие
«Полимерфото», Казань

Поступила в редакцию
06.06.94

УДК 77.021.132

© 1995 г. Е. И. КАГАКИН, Т. А. ЛАРИЧЕВ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ Т-КРИСТАЛЛОВ ПРИ ФИЗИЧЕСКОМ СОЗРЕВАНИИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Установлено, что формирование плоских микрокристаллов (МК) протекает в две стадии: формирования зародышевых (первичных) Т-кристаллов и латерального роста зародышей. Дисперсионные характеристики Т-кристаллов, образующихся при физическом созревании мелкозернистых эмульсий, не зависят от условий созревания (температура, рВг, концентрация МК). Сделан вывод, что формирование Т-кристаллов при физическом созревании мелкозернистых эмульсий протекает преимущественно по коалесцентному механизму.

Широкое применение при изготовлении фотографических материалов находят плоские микрокристаллы (ПМК) галогенидов серебра (Т-кристаллы), в особенности сложной структуры и состава [1]. Традиционно используемому для получения подобных микрокристаллов способу контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК) свойствен ряд существенных недостатков. В частности, достаточно сложно получить Т-кристаллы, однородные по размеру или имеющие однородное распределение галогенид-ионов [2]. В меньшей мере эти недостатки проявляются при изготовлении Т-кристаллов методом физического созревания (ФС) мелкозернистых эмульсий (МЗЭ) [2, 3]. Однако до настоящего времени не проведено всесторонних исследований процессов возникновения и роста Т-кристаллов при ФС МЗЭ. Между тем они могли бы прояснить механизм формирования галогенидосеребряных Т-кристаллов, относительно которого среди специалистов нет единого мнения [4]. В предлагаемой работе изложены результаты изучения закономерностей формирования Т-кристаллов при ФС бромидосеребряных МЗЭ.

Методика эксперимента

Мелкозернистые эмульсии для проведения экспериментов по физическому созреванию изготавливали способом КДК. Средний размер микрокристаллов (МК) МЗЭ определяли турбидиметрическим методом [5]. Эксперименты проводили следующим образом: в термостатированный реактор, содержащий водно-желатиновый раствор с требуемой концентрацией бромида калия, вводили заданный объем МЗЭ. В ходе созревания через равные промежутки времени проводили отбор для микроскопических исследований. Общую продолжительность ФС определяли как промежуток времени от начала созревания до момента полного исчезновения МК исходной МЗЭ.

Диапазон изменения условий ФС выбирали с учетом следующих соображений: 1) в ходе эксперимента должно происходить формирование Т-кристаллов ($pVg = 0,5 \div 1,6$; $50-80^\circ C$); 2) ФС должно протекать до конца, т. е. до полного исчезновения МК исходной МЗЭ; 3) продолжительность эксперимента не должна быть слишком длительной (не выше 4 ч).

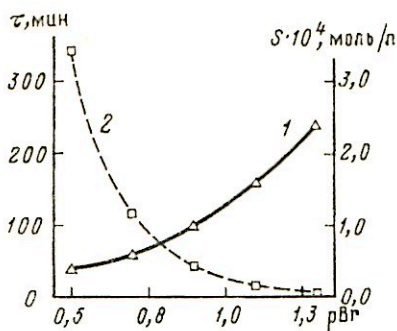


Рис. 1

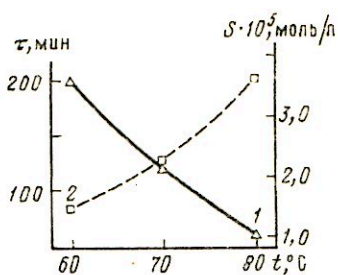


Рис. 2

Рис. 1. Влияние rBr процесса физического созревания на процесс формирования Т-кристаллов $AgBr$ ($d_{МЗЭ} = 0,098$ мкм; $70^\circ C$); 1 — продолжительность формирования Т-кристаллов, 2 — растворимость бромида серебра [7]

Рис. 2. Влияние температуры процесса физического созревания на процесс формирования Т-кристаллов $AgBr$ ($d_{МЗЭ} = 0,098$ мкм, $rBr = 1,0$); 1, 2 — см. рис. 1

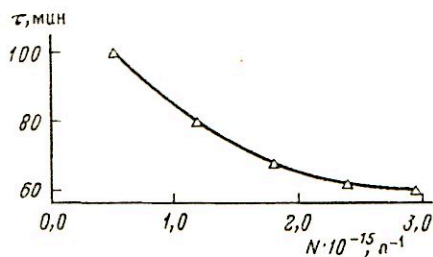


Рис. 3

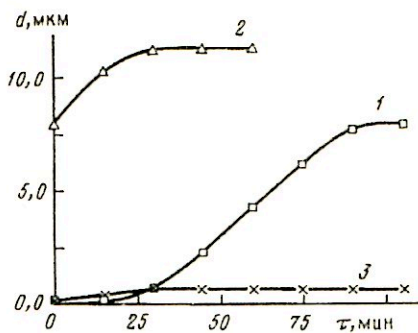


Рис. 4

Рис. 3. Влияние концентрации МК мелкозернистой эмульсии (N) на продолжительность формирования Т-кристаллов $AgBr$ в процессе физического созревания ($d_{МЗЭ} = 0,098$ мкм, $rBr = 0,80$, $70^\circ C$)

Рис. 4. Изменение среднего размера МК в ходе физического созревания мелкозернистой эмульсии $AgBr$ ($d_{МЗЭ} = 0,098$ мкм, $70^\circ C$); 1 — $rBr = 0,9$ (образуются Т-кристаллы); 2 — $rBr = 0,9$ в присутствии Т-кристаллов (растут имеющиеся Т-кристаллы); 3 — $rBr = 3,0$ (растут изометрические МК)

Результаты эксперимента

Известно [6], что такие факторы, как величина rBr и температура, в первую очередь определяют протекание процесса формирования Т-кристаллов и в методе КДК, и при ФС МЗЭ. На рис. 1 представлена зависимость общей продолжительности процесса ФС от концентрации бромид-ионов, а на рис. 2 — зависимость общей продолжительности ФС от температуры в случае созревания одной и той же МЗЭ со средним размером МК $0,098$ мкм. В выбранном интервале значений и снижение rBr и увеличение температуры, при которой протекает созревание, приводят соответственно к шести- и трехкратному сокращению продолжительности

ФС (ускорению процесса созревания). Следует особо отметить то обстоятельство, что при столь существенном изменении продолжительности ФС дисперсионные характеристики Т-кристаллов, образующихся при созревании одной и той же МЗЭ, практически не изменяются.

Имеются данные о том, что эффективность формирования Т-кристаллов при ФС МЗЭ в значительной степени зависит от концентрации МК исходной мелкозернистой эмульсии [8]. На рис. 3 представлена полученная зависимость общей продолжительности созревания от концентрации МК МЗЭ ($d = 0,098$ мкм). Увеличение концентрации МК приводит к росту скорости процесса ФС (уменьшению продолжительности созревания). Однако варьирование концентрации МК исходной МЗЭ не оказывает воздействия на дисперсионные характеристики образующихся при ФС Т-кристаллов.

В ходе исследований нами было установлено, что кинетическая зависимость изменения среднего размера Т-кристаллов в ходе ФС имеет выраженный S-образный характер (рис. 4). Это может указывать на наличие двух стадий при формировании ПМК: индукционного периода и стадии роста. Если в систему, в которой уже имеются Т-кристаллы, ввести дополнительную порцию МЗЭ, то наблюдается латеральный рост (без индукционного периода) имеющихся МК, а новых Т-кристаллов не образуется (см. рис. 4), что указывает на образование зародышевых Т-кристаллов во время индукционного периода.

Формирование латеральной оболочки протекает и в случае, когда МК добавочной эмульсии имеют галогенидный состав, отличающийся от галогенидного состава ядровых ПМК, например AgBr (I). В результате образуются плоские кристаллы с латеральными оболочками переменного галогенидного состава (Т — Ln-кристаллы) [9].

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1 и 2, температура и концентрация бромид-ионов являются факторами, позволяющими регулировать скорость ФС. Представленные результаты показывают наличие взаимосвязи между изменением растворимости галогенида серебра и изменением общей продолжительности созревания. Однако увеличение скорости ФС при увеличении растворимости AgBr может быть легко интерпретировано в рамках двух альтернативных механизмов формирования Т-кристаллов: 1) при ионном росте — за счет увеличения концентрации растворенного вещества [10]; 2) при коалесцентном росте — за счет увеличения скорости контактной рекристаллизации [11].

Увеличение концентрации МК исходной МЗЭ приводит к ускорению процесса формирования Т-кристаллов (рис. 3). Данное явление, вероятно, обусловлено изменением расстояния между взаимодействующими частицами в системе. Однако эта зависимость также может быть интерпретирована в рамках ионного и коалесцентного механизмов.

Больше информации даст детальное исследование кинетики роста Т-кристаллов. Известно, что если процессы массопереноса при ФС протекают по ионному механизму, то зависимость изменения объема МК от времени имеет линейный характер [12]. Изменение динамики роста ПМК свидетельствует о том, что процесс формирования Т-кристаллов включает в себя по меньшей мере две стадии. На основании экспериментов по наращиванию латеральной оболочки на ПМК (рис. 4, кривая 2) можно сделать вывод о том, что на первой стадии идет формирование первичных зародышевых Т-кристаллов и именно эта стадия является лимитирующей при ФС. Имеющаяся кинетическая зависимость не может получить удовлетворительного объяснения в рамках схемы роста по ионному механизму (созревания по Оствальду). Установленные закономерности формирования Т-кристаллов при ФС МЗЭ свидетельствуют о том, что возникновение и

рост ПМК в значительной мере обусловлены процессами коалесценции МК исходной мелкозернистой эмульсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кагакин Е. И., Бреслав Ю. А., Мохов А. И., Ларичев Т. А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1991. Т. 36. № 5. С. 353.
2. Urabe S. Пат. США. 5 045 443 .1991.
3. Saitou M., Urabe S., Ozeki K. Пат. США 4 797 354. 1989.
4. Бричкин С. Б., Разумов В. Ф., Алфимов М. В. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1992. Т. 37. № 2. С. 165.
5. Прусс П. Х., Студенова Т. Б., Анохин Ю. А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1978. Т. 23. № 5. С. 321.
6. Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В., Каплун Л. Я. // Успехи науч. фотографии. 1986. Т. 24. С. 5.
7. Eggers J. Physikalische und chemische Eigenschaften der Silberhalogenide und des Silbers. В. I. Frankfurt-am-Main, 1968.
8. Бреслав Ю. А., Пейсахов В. В., Каплун Л. Я. Синтез и свойства Т-кристаллов. М.: НИИТЭХИМ, 1986.
9. Кагакин Е. И., Бреслав Ю. А., Ларичев Т. А. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1992. Т. 37. № 2. С. 124.
10. Харитонова А. И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. № 3. С. 226.
11. Котов А. Г., Силаев Е. А. // Успехи науч. фотографии. 1986. Т. 24. С. 47.
12. Berry C. R., Skillman D. C. // Phot. Sci. and Eng. 1969. V. 13. № 2. P. 69.

Кемровский государственный
университет

Поступила в редакцию
05.08.94

УДК 778.14.072

© 1995 г. И. Л. АХРАМОВИЧ, В. И. ДРУЖИНИН

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОГО МИКРОФИЛЬМИРОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ ОРИГИНАЛОВ

Предложена методика расчетов денситометрических характеристик электрофотографического микроизображения с учетом спектральных характеристик осветителя и оптической системы микрофильмирующего аппарата, спектральной светочувствительности пленки, а также спектрального коэффициента отражения микрофильмируемого цветного оригинала. Показано, что результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными исследованиями параметров качества электрофотографических микроизображений, полученных при съемке цветных оригиналов.

Микрофильмирование цветных оригиналов в электрофотографическом микрофильмирующем аппарате [1] имеет ряд характерных особенностей, обусловленных цветностью их изображения. Очевидно, денситометрические характеристики микроизображений при съемке цветных оригиналов будут существенно зависеть как от типа использованной пленки (спектрального распределения светочувствительности), так и от спектральных коэффициентов отражения оригиналов и спектральных коэффициентов пропускания оптической системы микрофильмирующего аппарата.

В фотографии для оценки фотографической активности излучения, способного вызвать определенную реакцию в фотографическом материале, используют понятие активничности [2], определяемой интегралом

$$A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E'(\lambda) S(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где $E'(\lambda)$ — спектральное распределение освещенности в плоскости фотографического материала в диапазоне спектра $\lambda_1 - \lambda_2$, в котором подынтегральная функция отлична от нуля; $S(\lambda)$ — спектральное распределение светочувствительности фотографического материала в диапазоне спектра $\lambda_1 - \lambda_2$. Введение понятия активничности позволяет при расчете фотографического действия излучений игнорировать их цветность.

В данной работе предложена методика расчета денситометрических характеристик электрофотографического изображения с учетом спектральных характеристик осветителя и оптической системы микрофильмирующего аппарата, спектральной светочувствительности пленки, а также спектрального коэффициента отражения микрофильмируемого цветного оригинала.

Особенность электрофотографического процесса с жидкостным способом проявления заключается в том, что оптическая плотность проявленного изображения пропорциональна электростатическому контрасту в широком диапазоне экспозиций [3], т. е.

$$D = \gamma_{np}' \Delta V_1 [1 - \exp(-t_{np}/\tau)], \quad (2)$$

где ΔV — электростатический контраст; γ_{np}' — коэффициент пропорциональности, зависящий от кроющей способности электрофотографического проявителя и условий проявления;

$t_{\text{пр}}$ — время проявления; τ — параметр, определяющий скорость проявления и зависящий от электрокинетических параметров жидкого электрографического проявителя.

Для получения негативных микрофиш используют электрофотографический процесс с обращенным проявлением [4]. При этом электростатический контраст при проявлении определяется по формулам:

на фоновых участках

$$\Delta V_{\text{ф}} = V_{\text{см}} - V_{\text{ф}}, \quad (3)$$

на участках элементов изображения

$$\Delta V_{\text{и}} = V_{\text{см}} - V_{\text{и}}, \quad (3')$$

где $V_{\text{см}}$ — потенциал смещения при проявлении, $V_{\text{ф}}$ — потенциал на фоновых участках изображения, $V_{\text{и}}$ — потенциал на участках элементов изображения.

Кинетика фоторазрядки органического фотополупроводникового слоя (ОФС) в широком интервале экспозиций описывается формулой [5]

$$V = \frac{V_0}{1 + H/H_{0,5}}, \quad (4)$$

где V_0 — начальный потенциал зарядки ОФС, H — экспозиция ОФС, $H_{0,5}$ — экспозиция полуспада ОФС. Поэтому потенциальный рельеф на фоновых участках изображения можно представить в виде

$$\Delta V_{\text{ф}} = V_{\text{см}} - \frac{V_0}{1 + H_{\text{ф}}/H_{0,5}}, \quad (5)$$

а на участках элементов изображения в виде

$$\Delta V_{\text{и}} = V_{\text{см}} - \frac{V_0}{1 + H_{\text{и}}/H_{0,5}}, \quad (5')$$

где $H_{\text{ф}}$ — экспозиция на фоновых участках изображения, $H_{\text{и}}$ — на участках элементов изображения.

Учитывая известные соотношения [2, 3],

$$H_{0,5} = 1/S, \quad (6)$$

$$H_{\text{и}} = E_{\text{и}}'t, \quad (7)$$

$$H_{\text{ф}} = E_{\text{ф}}'t, \quad (8)$$

где $E_{\text{ф}}$ и $E_{\text{и}}$ — соответственно значения освещенностей на участках фона и элементов изображения в плоскости ОФС; S — светочувствительность ОФС; t — время экспонирования, выведем формулу кинетики фоторазрядки ОФС, в которой в явном виде учтены зависимости потенциала на поверхности ОФС от спектральных характеристик падающего на ОФС излучения и его спектральной чувствительности.

Известно, что освещенность, создаваемая репродукционной системой в плоскости изображения, может быть рассчитана по формуле [6]

$$E' = E \sin^2 U' \cos^4 \omega \int b_0(\lambda) \tau(\lambda) \rho(\lambda) d\lambda / \int b_0(\lambda) d\lambda, \quad (9)$$

где U' — задний апертурный угол объектива; E — освещенность оригинала, отражающего по закону Ламберта; ω — телесный угол; $b_0(\lambda)$ — относительное спектральное распределение яркости источника света; $\tau(\lambda)$ — спектральное распределение коэффициента светопропускания оптической системы; $\rho(\lambda)$ — спектральное распределение коэффициента отражения элементов изображения на оригинале.

Интегральная светочувствительность ОФС в этом случае может быть рассчитана по формуле [2]

$$S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) b_0(\lambda) \tau(\lambda) \rho(\lambda) d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} b_0(\lambda) \tau(\lambda) \rho(\lambda) d\lambda, \quad (10)$$

где $S(\lambda)$ — спектральное распределение светочувствительности ОФС. Из формул (9) и (10) получаем

$$\begin{aligned} \frac{H_n}{H_{0,5}} = E_n' S t = \sin^2 U' \cos^4 \omega \cdot E \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} b_0(\lambda) \tau(\lambda) \rho_n(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} b_0(\lambda) d\lambda} \times \\ \times \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) b_0(\lambda) \tau(\lambda) \rho_n(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} b_0(\lambda) \tau(\lambda) \rho_n(\lambda) d\lambda} t = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [E \sin^2 U' \cos^4 \omega b_0(\lambda) \tau(\lambda) \rho_n(\lambda)] S(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} b_0(\lambda) d\lambda} t. \quad (11) \end{aligned}$$

Учитывая, что выражение в числителе формулы (11) по определению есть активность A_n (см. формулу (1)) излучения источника света, отраженного от исследуемого участка изображения оригинала, прошедшего оптическую систему и вызвавшего соответствующую фоторазрядку ОФС, имеем

$$H_n / H_{0,5} = A_n t / B_0, \quad (12)$$

где

$$A_n = E \sin^2 U' \cos^4 \omega \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} b_0(\lambda) \tau(\lambda) \rho_n(\lambda) d\lambda, \quad (13)$$

$$B_0 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} b_0(\lambda) d\lambda. \quad (14)$$

Аналогичным методом для фоновых участков можно получить

$$H_\Phi / H_{0,5} = A_\Phi t / B_0, \quad (15)$$

где

$$A_\Phi = E \sin^2 U' \cos^4 \omega \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} b_0(\lambda) S(\lambda) \tau(\lambda) \rho_\Phi(\lambda) d\lambda. \quad (16)$$

Тогда формула (2) для расчета оптической плотности проявленных элементов изображения принимает вид

$$D_n = \gamma_{np}' \left(V_{cm} - \frac{V_0}{1 + A_n t / B_0} \right) [1 - \exp(-t_{np} / \tau)] \quad (17)$$

и для фоновых участков

$$D_\Phi = \gamma_{np}' \left(V_{cm} - \frac{V_0}{1 + A_\Phi t / B_0} \right) [1 - \exp(-t_{np} / \tau)]. \quad (18)$$

Формулы (17) и (18) совместно с формулами (12)—(16) позволяют проводить денситометрические расчеты для электрофотографического изображения с учетом

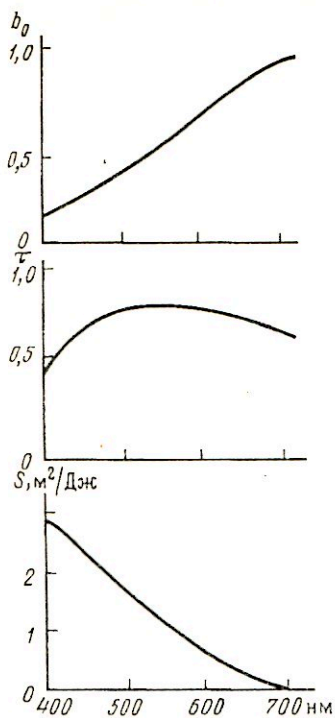


Рис. 1

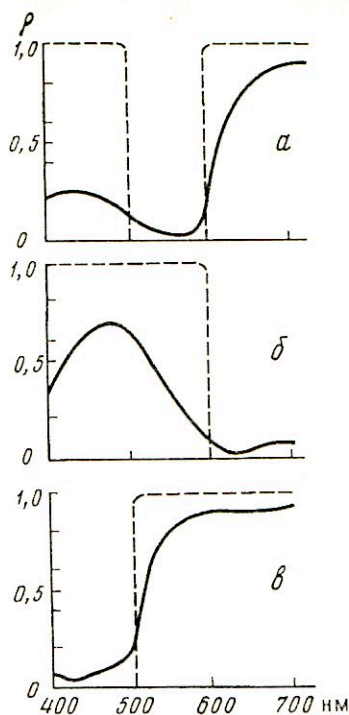


Рис. 2

Рис. 1. Спектральные характеристики оптической системы и пленки

Рис. 2. Спектральные кривые отражения триадных красок: а — № 2513—231, лак рубиновый; б — № 2513—331, пигмент голубой фталоцианиновый, в — № 2513—531, пигмент желтый прозрачный

спектральных характеристик источника света, оптической системы микрофильмирующего аппарата, а также спектральных характеристик используемых пленок и микрофильмируемых оригиналов.

Для проверки предложенной методики были проведены соответствующие расчеты по формулам (13), (16)—(18) применительно к электрофотографическому микрофильмирующему аппарату АЕ1524 [7], спектральные характеристики осветителя (b_0) и оптической системы (τ) которого приведены на рис. 1. Запись изображения производилась на органической электрофотографической пленке ОЭФП-М типа Т-2, спектральное распределение светочувствительности (S) которой также представлено на рис. 1 [8]. Используемый для съемки оригинал был выполнен на белом ватмане и содержал цветные плашки, спектральные характеристики которых приведены на рис. 2. Коэффициент отражения ватмана $\rho_{\text{в}} = 0,8$ и практически одинаков во всем видимом спектре. На этом же оригинале была расположена также плашка черного цвета с коэффициентом отражения $\rho_{\text{ч}} = 0,06$.

Для динамического осветителя, используемого в аппарате АЕ1524 [9], освещенность в плоскости оригинала может быть определена по следующей приближенной формуле:

$$E = FK_3K_{\text{св}}/S_{\text{оп}}, \quad (19)$$

где F — световой поток от ламп осветителя, K_3 — коэффициент пересчета световых

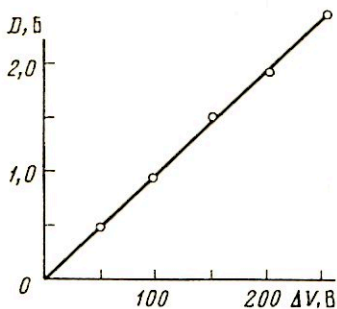


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптической плотности микроизображения от электростатического контраста

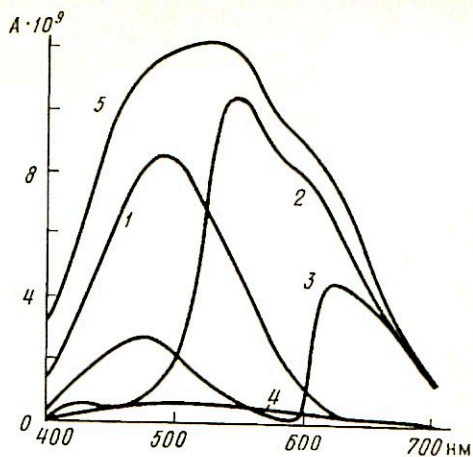


Рис. 4

Рис. 4. Спектральные распределения активности излучения, отраженного от плашек оригинала голубого (1), желтого (2), пурпурного (3), черного (4) цветов и от белого ватмана (5)

единиц измерения в энергетические, S_{op} — ширина световой полосы на оригинале, $K_{св}$ — коэффициент эффективности использования излучения ламп осветителя.

Для аппарата АЕ1524 экспериментально была определена зависимость оптической плотности изображения от электростатического контраста (рис. 3) при $t_{пр}/\tau = 0,1$. Из рис. 3 можно определить коэффициент пропорциональности $\gamma_{пр} = D/\Delta V$ для конкретного аппарата. Тогда формулы (17) и (18) соответственно принимают вид

$$D_{и} = \gamma_{пр}' \left(V_{см} - \frac{V_0}{1 + A_{и}t/B_0} \right), \quad (20)$$

$$D_{ф} = \gamma_{пр}' \left(V_{см} - \frac{V_0}{1 + A_{ф}t/B_0} \right), \quad (21)$$

где $\gamma_{пр} = \gamma_{пр}'(1 - e^{-1})$. Расчеты проводились при следующих условиях: $V_0 = 280$ В, $V_{см} = 280$ В, $\sin U' = 0,0864$, $\gamma_{пр} = 8 \cdot 10^{-3}$ Б/В, $F_{осв} = 65 \cdot 10^3$ лм = 104 Вт, $S_{св} = 0,5 \cdot 0,03 = 15 \cdot 10^{-3}$ м², $\cos \omega = 1$ (в центре поля изображения объектива), $K_{осв} = 0,4$, $K_s = 0,0016$ Вт/лм. На рис. 4 приведены спектральные распределения активности излучения источника света при отражении от соответствующих плашек.

В табл. 1 представлены результаты расчетов интегральных активностей и оптических плотностей на участках микроизображения плашек на негативной микрофише. В этой же таблице даны экспериментальные значения оптической плотности микроизображений соответствующих плашек. Отклонение расчетных значений оптических плотностей от экспериментальных не превышает 10%, что вполне достаточно для практического использования.

В электрофотографии оптическая плотность изображений существенно зависит от ширины воспроизводимых линий, поэтому в формуле (20) необходимо учитывать зависимость коэффициента контрастности $\gamma_{пр}$ от ширины линии a . Для определения этой зависимости были проведены исследования особенностей

Таблица 1

Расчетные (D^p) и экспериментальные (D^e) значения оптической плотности и активности (A^p) микроизображений, полученных при съемке цветных плашек

Цвет плашки	$A^p \cdot 10^9$, м/с	D^p , Б	D^e , Б
Черный	119	0,58	0,52
Пурпурный	545	1,31	1,22
Голубой	1034	1,68	1,53
Желтый	1251	1,75	1,70
Белый		1,89	1,80

Таблица 2

Зависимость предела читаемости мир шрифта (S_m) и мир линий (T_1/T_2) от цвета изображения на полиграфическом оригинале (R — разрешающая способность)

Цвет	S_m	T_1/T_2	R , мм ⁻¹
Желтый	125—160	24/18	55
Пурпурный	71—80	10/8	120
Голубой	80—100	14/10	100
Черный	63—71	6/4	132

микрофильмирования штриховых цветных оригиналов. Съемку в аппарате АЕ1524 проводили с использованием одноцветных штриховых оригиналов, изготовленных во ВНИИ комплексных проблем полиграфии на белой мелованной бумаге и содержащих миры шрифта и линий [10] и штриховые миры ГОИ [11]. Печать была выполнена триадой красок № 2513 для офсетной печати. Качество изображения на оригиналах было достаточно высоким. Так, например, на них отчетливо были проработаны штриховые миры ГОИ № 6 ($R = 6,3 \text{ мм}^{-1}$), миры шрифта ($S_m = 32$) и миры линий ($T_1 = 4$, $T_2 = 4$). Основные результаты исследований представлены на рис. 5 и в табл. 2.

На рис. 5 представлены зависимости оптической плотности микроизображений, полученных при съемке цветных штриховых линий, от ширины этих линий. Наилучшее качество воспроизведения линий на микрофише получается для линий шириной от 10 до 500 мкм. При ширине линий более 2 мм оптическая плотность микроизображений линий мало зависит от их ширины. В табл. 2 представлены результаты резольвометрических исследований.

Как показывает анализ полученных результатов, изображение, отпечатанное на оригинале пурпурной и голубой красками, на пленке ОЭФП-М тип Т-2 воспроизводится с оптической плотностью и пределом читаемости, соответствующими стандартам, а желтой краской — с повышенной оптической плотностью, что исключает возможность его дальнейшего воспроизведения на микрофишах второго поколения и увеличенных бумажных копиях. Для улучшения воспроизведения изображения желтого цвета необходимо либо производить съемку оригиналов через светофильтр, поглощающий в спектральной зоне пропускания желтой краски, либо использовать другой тип пленки, например ОЭФП-М типа Т-1 [8].

Особый интерес представляет вопрос качества микроизображений, получаемых при съемке цветных растровых оригиналов. Качество воспроизведения цветных растровых оригиналов исследовалось с использованием Шкал цветового охвата, отпечатанных триадой красок № 2515 (2515-233; 2515-333; 2515-533; 2515-02). Из всей гаммы цветов, имеющих на шкалах, определялись закономерности воспроизведения на негативной микрофише изображений чистых цветов (желтого, пурпурного и голубого) и их сочетаний, взятых в одинаковых пропорциях.

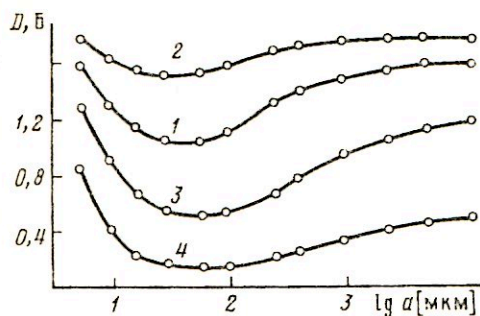


Рис. 5

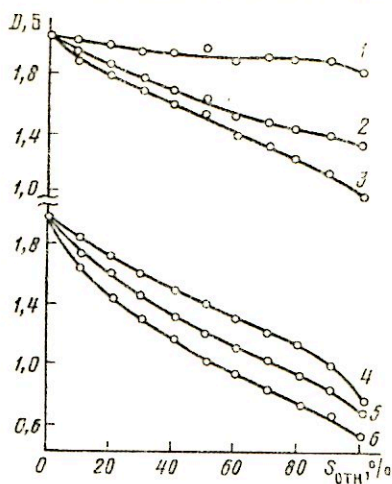


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости оптической плотности микроизображения от ширины линии при $D_{\phi} = 1,8$ Б и различном цвете изображения на оригинале: 1—4 — см. рис. 4

Рис. 6. Зависимости визуальной плотности микроизображения от относительной площади растровых точек при их различном цвете: 1 — желтый, 2 — голубой, 3 — пурпурный, 4 — голубой + желтый, 5 — пурпурный + желтый, 6 — голубой + пурпурный

Основные результаты исследований приведены на рис. 6. Сочетания цветов воспроизводятся с меньшей визуальной плотностью, чем сами чистые цвета. С увеличением относительной площади растровых точек и степени их перекрытия на оригинале визуальная плотность микроизображения понижается. При сочетании голубого цвета с желтым наблюдается значительное отклонение градационных кривых от линейности. Несмотря на это, микроизображения, полученные с цветных полиграфических оригиналов, на экране читального аппарата воспринимаются с удовлетворительным качеством. Изменяя режимы электрофотографического процесса, можно изменять градационные характеристики микроизображений. Так, например, при увеличении экспозиции или потенциала смещения коэффициент контрастности понижается, а при увеличении начального потенциала зарядки или времени проявления — повышается.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют учесть влияние спектральных характеристик микрофильмирующего аппарата, цветных оригиналов и используемых электрофотографических пленок на качество микроизображений получаемых микрофиш. Результаты этих исследований могут быть использованы при разработке электрофотографических процессов и устройств микрофильмирования цветных картографических и цветных изобразительных оригиналов на черно-белые электрофотографические пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корольковас Л. Т., Громов О. В. // Вопр. радиоэлектроники. Общестехн. сер. 1981. Вып. 11. С. 3
2. Шашлов Б. А. Теория фотографического процесса. М.: Книга, 1971. 344 с.
3. Шафферт Р. Электрофотография. М.: Мир, 1968. 448 с.
4. Морозов П. А., Ганцо Г. Н. // Вопр. радиоэлектроники. Общестехн. сер. 1981. Вып. 11. С. 42.
5. Chen I., Mort J. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 3. P. 1164.

6. Бравве Б. С., Пернаткин В. А., Сорокина Н. А. Энергетический расчет при записи на светочувствительный слой. М., 1978. 5 с. Деп. в ВИНИ, № 3—5476.
7. Гаичо Г. Н., Громов О. В., Дружинин В. И. и др. Электрографический микрофильмирующий аппарат: А. с. 1254420 СССР//Б. И. 1986. № 32.
8. Вапшинская И. П., Гайдялис В. И., Гирджюшас А. И. и др.//Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. № 4. С. 255.
9. Бравве Б. С., Дружинин В. И., Ниренберг Р. Л.//Вопр. радиоэлектроники. Общестехн. сер. 1983. Вып. 11. С. 47.
10. ГОСТ 13.1.701-87. Репрография. Микрография. Тест-объекты для оценки качества изображения. Типы и методы контроля (взамен ГОСТ 13.1.701-83, введен с 01.01.88).

Государственное научно-производственное
объединение «Агат», Москва

Поступила в редакцию
31.08.94

УДК 655.228.82

© 1995 г. Ю. С. АНДРЕЕВ, Н. И. КАНЬГИН, В. А. СОРОКИН

ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕШЕТОК В РАСТРОВЫХ СИСТЕМАХ ПОЭЛЕМЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Рассмотрена возможность моделирования с помощью ЭВМ процессов, связанных с апертурной фильтрацией и дискретизацией изображений периодических решеток при их воспроизведении в растровых системах поэлементной обработки.

В работе [1] рассмотрена модель, позволяющая описывать преобразование фотоэлектрического цветоделенного сигнала, получаемого в полиграфических растровых системах поэлементной обработки изображений. В модели учитывается ряд последовательных преобразований: апертурная фильтрация, дискретизация, логарифмирование, нормирование, аналого-цифровое преобразование и операция растривания — растровая дискретизация.

Качество воспроизведения структуры изображения в системе поэлементной обработки обычно контролируют по двум показателям: 1) воспроизведение поля с равномерной оптической плотностью, 2) воспроизведение какого-либо структурированного тестового изображения, в качестве которого, как правило, выступают периодические штриховые решетки различного вида и частоты.

При воспроизведении равномерного по оптической плотности поля на входе стремятся обеспечить равномерное поле изображения на выходе без появления шумовой структуры в виде полос, пятен и т. п. При воспроизведении структурированного изображения в виде решеток целью является воспроизведение возможно более высокочастотных решеток с сохранением исходной структуры и без появления ложных, шумовых изображений, вызываемых взаимодействием дискретизирующей структуры со структурой воспроизводимого изображения. Недостатки воспроизведения равномерного поля обычно объяснимы дефектами системы синхронизации и позиционирования, т. е. дефектами устройства и наладки системы. Вопрос воспроизведения структуры изображения является более сложным, и даже при хорошо отлаженном устройстве системы поэлементной обработки изображений такие дефекты могут наблюдаться в связи с указанными преобразованиями, которые производятся в оптоэлектронном тракте системы.

При воспроизведении периодических решеток наиболее важными, определяющими качество конечного изображения являются первые два вида преобразований: апертурная фильтрация и дискретизация. При воздействии апертурной фильтрации и дискретизации на воспроизведение изображения существенны такие параметры настройки воспроизводящих растрирующих систем, как размер сканирующей апертюры, величина периода дискретизации, число дискретизирующих отсчетов на период решетки, фазовый сдвиг точек дискретизирующих отсчетов относительно начала периода воспроизводимой решетки.

Для оценки воспроизведения структурированного изображения целесообразно рассмотреть наиболее критические условия воспроизведения периодических решеток, близкие к предельным. Таким условиям соответствует выполнение теоремы отсчетов (два отсчета на период воспроизводимой решетки). Близость пространственных частот воспроизводимой периодической решетки и воспроизво-

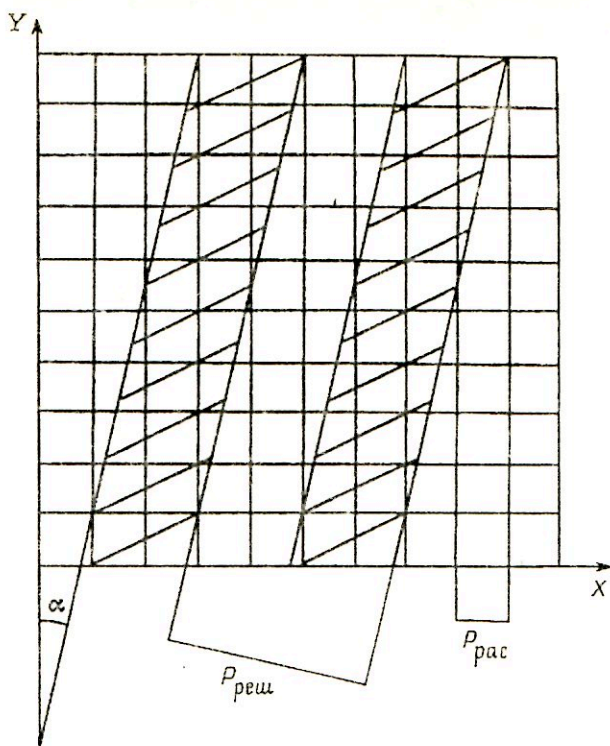


Рис. 1. Ориентация периодической решетки в координатах растровой системы; X — направление кадровой развертки, Y — строчной развертки

дующей растровой структуры в этом случае приводит к возникновению низкочастотной муаровой структуры, зашумлению изображения и снижению его качества [2].

При оценке качества воспроизведения периодических решеток в системах поэлементной обработки изображений производился компьютерный расчет пространственных частоты и амплитуды гармонических составляющих муаровых структур, а также осуществлялась экспериментальная оценка этих параметров.

Пространственные частоты периодических решеток изменялись в диапазоне от 2 до 10 мм^{-1} . Частоты периодических решеток внутри диапазона частот изменялись в геометрической прогрессии с коэффициентом изменения $2^{1/4}$. Коэффициент отражения от темного штриха был равен нулю, а от светлого — единице (бинарное изображение). Диаметр сканирующей апертуры воспроизводящей системы составлял 63, 125 и 264 $\mu\text{м}$; величина линесатуры записи растрованных изображений 80 и 100 лин/см (пространственные частоты 8 и 10 мм^{-1} соответственно).

Расчет гармонических составляющих муаровых структур осуществлялся для режима сканирования, при котором тест-объект разворачивался на небольшой угол α ($0,716^\circ$, тангенс угла 0,0125) относительно направления строчной развертки, чтобы на протяжении штриха фазовый сдвиг изменялся от 0 до 2π (рис. 1). Наличие угла поворота растровой структуры α позволяет промоделировать все возможные начальные фазы считывания, определяемые сдвигом начальной точки сканирования относительно левой границы периода решетки. При расчетах принималось, что направление кадровой развертки соответствует направлению движения анализирующей головки сканирующей системы, а направление строчной развертки перпендикулярно направлению кадровой развертки. Угол поворота растровой системы относительно кадровой развертки равнялся нулю.

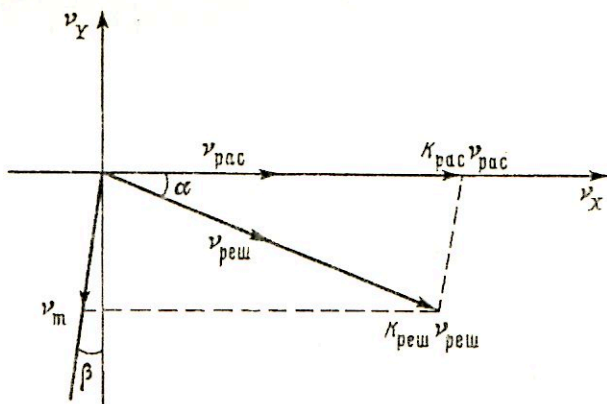


Рис. 2. Векторное представление спектра растриваемого изображения периодической решетки

Анализ муаровой структуры проводили на основе векторного представления фурье-пространства. Для расчета спектров растриваемых изображений периодических решеток первоначально рассчитывали спектры растровых структур и исходных периодических решеток. На рис. 2 схематично показано расположение гармонических составляющих спектра растриваемого изображения периодической решетки; в качестве примера рассмотрено взаимодействие гармонических составляющих решетки (гармоники с номером $K_{\text{реш}}$) и раstra (гармоники с номером $K_{\text{рас}}$). При этом взаимодействии образуется муаровая структура с частотой ν_m , равной векторной разности между гармонической составляющей решетки $K_{\text{реш}}/\nu_{\text{реш}}$ (где $\nu_{\text{реш}} = 1/P_{\text{реш}}$, $P_{\text{реш}}$ — период решетки) и гармонической составляющей растровой системы $K_{\text{реш}}\nu_{\text{рас}}$ (где $\nu_{\text{рас}} = 1/P_{\text{рас}}$, $P_{\text{рас}}$ — период раstra):

$$\nu_m = K_{\text{рас}}\nu_{\text{рас}} - K_{\text{реш}}\nu_{\text{реш}} \quad (1)$$

Исходя из векторного представления модуль вектора ν_m может быть рассчитан в соответствии с выражением

$$\nu_m = [(K_{\text{рас}}\nu_{\text{рас}})^2 + (K_{\text{реш}}\nu_{\text{реш}})^2 - 2K_{\text{рас}}\nu_{\text{рас}}K_{\text{реш}}\nu_{\text{реш}} \cos \alpha]^{1/2} \quad (2)$$

Угол наклона муаровых полос к направлению кадровой развертки β определяли по формуле

$$\beta = 90 - \text{Arc sin} [K_{\text{реш}}\nu_{\text{реш}}/\nu_m \sin \alpha], \quad (3)$$

При дискретизации изображения интенсивность сигнала в точке отсчета усредняется на площади, определяемой диаметром сканирующей апертуры d . В результате усреднения у изображения с деталями, размеры ($d_{\text{дет}}$) которых больше размера сканирующей апертуры d , снижается контраст. В то же время сигнал, соответствующий детали изображения с размерами $d_{\text{дет}} < d$, перестает выделяться на уровне фонового сигнала. В отсутствие эффекта транспонирования высокочастотных гармоник в низкочастотную область, когда $d_{\text{дет}} \ll d$, на репродукции воспроизводится гомогенное по оптической плотности поле.

В любом случае в результате апертурной фильтрации происходит потеря информации. Очевидно, что чем больше диаметр круглой апертуры, тем больше

площадь усреднения и, следовательно, тем более крупные детали изображения теряются в результате такого усреднения.

Процесс апертурной фильтрации математически представляется в виде свертки сигнала изображения $E_1(\epsilon)$ с функцией пропускания аперттуры $g(\epsilon)$. Изменение координаты ϵ происходит вдоль оси, перпендикулярной направлению штрихов решетки. Отфильтрованный сигнал $E_2(\epsilon)$ рассчитывается по формуле

$$E_2(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} E_1(\epsilon - \epsilon') g(\epsilon) d\epsilon'. \quad (4)$$

Вместе с тем процесс апертурной фильтрации удобно описать в пространственно-частотном представлении:

$$F_2(\omega) = F_1(\omega) G(\omega), \quad (5)$$

где ω — угловая частота ($\omega = 2\pi\nu$); $F_1(\omega)$ и $F_2(\omega)$ — фурье-спектры сигналов $E_1(\epsilon)$ и $E_2(\epsilon)$ соответственно; $G(\omega)$ — ФПМ сканирующей аперттуры.

Графики ФПМ сканирующих аперттур осциллируют вокруг оси абсцисс и при $\omega > 1/d$ быстро стремятся к нулю. Следовательно, при перемножении спектра исходного сигнала $F_1(\omega)$ на ФПМ сканирующей аперттуры $G(\omega)$ спектр получаемого изображения $F_2(\omega)$ в высоких частотах также равен нулю. Таким образом, сканирующая аперттура выполняет роль фильтра низких частот. Диапазон пропускания такого фильтра находится в границах от 0 до $1/d$. Из этого следует, что чем больше диаметр d аперттуры, тем уже диапазон пропускания и тем более крупные детали изображения теряются в результате апертурной фильтрации.

Для оптимальной фильтрации изображения величину сканирующей аперттуры выбирают таким образом, чтобы она равнялась периоду дискретизации T_d . В этом случае анализируется весь поступающий сигнал с усреднением на участке от $-T_d/2$ до $T_d/2$ относительно точки отсчета. Вместе с тем в ряде случаев, чтобы повысить, например, резкость изображения за счет увеличения полосы пропускания апертурного фильтра нижних частот, целесообразно установить размер аперттуры d меньше периода дискретизации T_d . Однако такое соотношение крайне редко применяется на практике. Гораздо чаще необходимо сужение полосы пропускания фильтра нижних частот. Это диктуется, в частности, тем, что следует подавить высокочастотные гармонические составляющие, которые могут быть транспонированы в низкочастотную область и вызвать возникновение муара. Для подавления муаровых составляющих размер аперттуры увеличивают, но не более чем в 2 раза относительно периода дискретизации T_d . Увеличение размера аперттуры d свыше величины $2T_d$ в сканирующих системах нецелесообразно, так как приводит к значительным потерям информации и снижению качества визуального восприятия изображения.

При расчете спектров муаровых структур учитывалась ФПМ сканирующей аперттуры, зависящая от ее размеров. Всего использовались три аперттуры. Размеры сканирующих аперттур выбирались таким образом, чтобы диаметр первой из них (125 мкм) равнялся периоду дискретизации раstra $T_d = 125$ мкм (80 лин/см). Такое соотношение между размером аперттуры и периодом раstra близко к применяемому при практическом использовании сканирующих систем. Вторая аперттура с диаметром 264 мкм пропускала сигнал изображения в полосе пространственных частот вдвое меньшей, чем первая аперттура, что практически полностью устраняло транспонирование высокочастотных составляющих, но понижало резкость изображения. Третья аперттура с диаметром 64 мкм имела полосу пропускания пространственных частот в 2 раза большую, чем первая аперттура, что приводило к транспонированию высокочастотных (3,5) гармоник

в низкочастотную область и способствовало возникновению низкочастотной муаровой структуры.

В таблице приведены параметры гармонических составляющих муаровых структур, частоты которых находились в диапазоне пространственных частот, пропускаемых зрительным анализатором при нормальных условиях наблюдения на расстоянии 25—30 см [3].

Амплитуда муаровой гармонической составляющей $A_m(\nu_m)$ зависит только от амплитуды решетки, которая в свою очередь определяется спектром решетки и частотной характеристикой (ФПМ) апертуры $T(\nu)$:

$$A_m(\nu_m) = A_{\text{реш}}(K_{\text{реш}}\nu_{\text{реш}}) T(K_{\text{реш}}\nu_{\text{реш}}).$$

Для экспериментальной оценки муаровых структур и выявления муара были изготовлены растрированные изображения периодических решеток на высококонтрастном фотографическом материале. Для изготовления периодических решеток была использована электронная система поэлементной обработки изображений с лазерной записью (типа ЭЦМ). Параметры воспроизведения решеток соответствовали параметрам, использованным при расчетах.

Изображения периодических решеток, полученные на фотографическом материале, рассматривались на просмотрном столике с целью выявления муаровых структур. Изображения рассматривались как невооруженным глазом, так и с помощью увеличительной лупы (двух-пятикратное увеличение). Результаты наблюдений представлены в таблице, где знаком «+» обозначено наличие воспроизведения сигнала изображения и муаровой структуры, а также показана необходимость увеличения изображения для выявления муара. Число знаков «+» в колонках M соответствует уровню заметности муара.

При наблюдении невооруженным глазом эффективная пространственная частота ограничивается естественной разрешающей способностью зрительного анализатора и находится в диапазоне до $1,5\text{--}2\text{ мм}^{-1}$. Анализ данных таблицы (строки 1, 9, 11, 28) показывает, что шумовая муаровая структура становится заметной при величине амплитуды муаровой гармоники $A_m > 0,08$. Таким образом, за пороговую величину появления муаровой структуры может быть принято значение $A_m = 0,08 \div 0,10$.

Однако наблюдение изображения с помощью увеличительного стекла расширяет диапазон пространственных частот, пропускаемых зрительным анализатором. В этом случае (см., например, строки 5, 18, 23, 27) становятся видны более высокочастотные муаровые структуры ($\nu_m > 1,5\text{--}2\text{ мм}^{-1}$) с амплитудами, превышающими пороговое значение визуального восприятия.

Компьютерный расчет и визуальный анализ воспроизведения периодических решеток позволили выявить ряд общих закономерностей. В частности, при размере апертуры 264 мкм периодический сигнал, соответствующий граничным условиям теоремы отсчетов (строки 5 и 32), не воспроизводится, при уменьшении размера апертуры в 2 раза (125 мкм) сигнал воспроизводится с потерей контраста и формы штрихов. При дальнейшем уменьшении размера апертуры (63 мкм) амплитуда сигнала увеличивается. Это объясняется тем, что уменьшение сканирующей апертуры приводит к расширению диапазона пропускаемых частот и, следовательно, к увеличению амплитуд спектральных составляющих периодической решетки и муаровой структуры. Уменьшение апертуры приводит как к увеличению амплитуды сигнала, так и к возникновению высококонтрастных муаровых шумов (строка 9).

Таким образом, нами предложена методика расчета воспроизведения структурированного изображения с учетом параметров сканирования: периода дискретизации T_d и размера апертуры d . Поставленный эксперимент и выполненные вычисления подтвердили возможность расчета воспроизведения структури-

Параметры спектральных составляющих муаровой структуры

№	$\nu_{рас}$ мм ⁻¹	$K_{рас}$	$\nu_{м'}$ мм ⁻¹	β , град	A_m для апертуры, мм			S	M	Z	S	M	Z
					0,063	0,125	0,264						
					0,063								
$\nu_{рас} = 8 \text{ мм}^{-1}$													
1	2	4	0,10	0,4	0,091	0,021	-0,004	+	+	+	+	+	+
2	2,378		0,00	0,0	нет	нет	нет	+	+	+	+	+	+
3	2,828	3	0,49	78,3	0,029	-0,005	-0,000	+	+	+	+	+	+
4	3,364	5	0,85	76,3	0,011	-0,002	0,002	+	+	+	+	+	+
5	4	2	0,10	0,4	-0,075	-0,017	0,004	+	+	+	+	+	+
6	4,757	5	0,37	35,4	-0,006	0,002	0,0001	+	+	+	+	+	+
7	5,657	3	0,99	78,4	-0,019	0,004	-0,003	+	+	+	+	+	+
8	6,727	1	1,28	85,5	0,48	0,201	-0,073	+	+	+	+	+	+
9	8	1	0,10	0,4	0,425	0,098	-0,02	+	+	+	+	+	+
10	2,5	3	0,51	78,7	-0,102	-0,031	0,01	+	+	+	+	+	+
11	2,973	3	0,93	83,8	-0,09	-0,009	-0,004	+	+	+	+	+	+
12	3,536	2	0,93	83,8	-0,147	-0,054	0,02	+	+	+	+	+	+
13	4,204	2	0,42	76,2	-0,098	-0,017	0,001	+	+	+	+	+	+
14	5	3	1,02	78,7	-0,039	0,015	0,005	+	+	+	+	+	+
15	5,946	4	0,37	35,5	-0,012	0,003	0,0001	+	+	+	+	+	+
16	7,071	1	0,93	83,9	0,472	0,174	-0,063	+	+	+	+	+	+
17	8,409	1	0,42	76,3	0,405	0,069	-0,002	+	+	+	+	+	+
18	10	1	2,00	87,1	0,346	-0,018	0,038	+	+	+	+	+	+

№	$\nu_{\text{реш}}'$ мм ⁻¹	$K_{\text{реш}}$	$K_{\text{рас}}$	$\nu_{\text{м}}'$ мм ⁻¹	β , град	λ_m для апертуры, мм			S	M	Z	S	M	Z
						0,063	0,125	0,264						
						0,063								
19	2	4	1	2,00	86,4	0,091	0,021	-0,004	+	+	+	+	+	+
20	2,378	4	1	0,50	75,6	0,09	0,001	0,008	+	+	+	+	+	+
21	2,828	7	2	0,32	39,0	0,001	0,001	0,001	+	+	+	+	+	+
22	3,364	3	1	0,16	36,6	-0,107	0,007	-0,012	+	+	+	+	+	+
23	4	2	1	2,00	86,4	-0,075	-0,017	0,004	+	+	+	+	+	+
24	4,757	2	1	0,50	75,6	-0,088	-0,001	-0,008	+	+	+	+	+	+
25	5,657	2	1	1,32	84,6	-0,07	0,015	-0,006	+	+	+	+	+	+
26	6,727	3	2	0,31	36,1	0,004	-0,007	0,0001	+	+	+	+	+	+
27	8	1	1	2,00	86,4	0,425	0,098	-0,02	+	+	+	+	+	+
28	2,5	4	1	0,12	0,4	0,085	-0,005	0,009	+	+	+	+	+	+
29	2,973	3	1	1,09	83,4	-0,09	-0,009	-0,004	+	+	+	+	+	+
30	3,536	3	1	0,62	78,4	-0,066	0,009	-0,007	+	+	+	+	+	+
31	4,204	2	1	1,60	85,5	-0,098	-0,017	0,001	+	+	+	+	+	+
32	5	2	1	0,12	0,4	-0,083	0,004	-0,009	+	+	+	+	+	+
33	5,946	3	2	2,17	83,4	-0,013	-0,002	-0,005	+	+	+	+	+	+
34	7,071	3	2	1,24	78,4	0,009	-0,009	0,003	+	+	+	+	+	+
35	8,409	1	1	1,60	85,5	0,405	0,069	-0,002	+	+	+	+	+	+
36	10	1	1	0,12	0,4	0,346	-0,018	0,038	+	+	+	+	+	+

$\nu_{\text{рас}} \approx 10 \text{ мм}^{-1}$

Обозначения: S — видимость сигнала, M — видимость муара, Z — увеличение.

рованного изображения с учетом параметров сканирования на основе предложенной методики. Анализ данных эксперимента подтверждает возможность оценки свойств сканирующих систем на основе воспроизведения структурированного изображения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев Ю. С., Кабыгин Н. И., Сорокин В. А.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1994. Т. 39. № 6. С. 34.
2. *Андреев Ю. С., Кабыгин Н. И.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1975. Т. 20. № 5. С. 337.
3. *Андреев Ю. С., Позняк Е. С.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1972. Т. 17. № 6. С. 423.

Московская государственная
академия печати

Поступила в редакцию
16.11.94

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.1:519.28

© 1995 г. Н. Г. ВЛАСОВ, С. Г. КАЛЕНКОВ, А. В. САЖИН

О ФОТОГРАФИРОВАНИИ ФАЗОВЫХ ОБЪЕКТОВ
(Обобщенный метод фазового контраста)

Классический метод фазового контраста, предложенный Цернике для визуализации фазовых объектов, слабо модулирующих зондирующее излучение, обобщен для объектов с произвольной функцией пропускания.

Метод фазового контраста был предложен Цернике [1] для фотографирования с одновременной визуализацией прозрачных фазовых объектов, функция комплексного пропускания которых имеет вид $e^{i\varphi(x,y)}$, где описывающая пространственное распределение фазы функция $\varphi(x,y) \ll 1$. В настоящей работе метод обобщен на произвольное значение фазы. Основой такого обобщения является метод фазовых шагов [2], известный также под названием квазигетеродина и предложенный сравнительно недавно для автоматизации обработки и повышения чувствительности в интерферометрии. Напомним, что в методе фазовых шагов получают не одну, а несколько $(N+1)$ интерферограмм, отличающихся тем, что фаза опорного волнового поля смещена, как единое целое, на величину $n\Delta\varphi$, где $n = 0, 1, \dots, N$. Совместная цифровая обработка интерферограмм позволяет получить искомое пространственное распределение фазы объектного волнового поля.

Следуя каноническому выводу выражения, описывающего метод Цернике, его обобщенный вариант для плоскости изображения запишем в виде

$$U(x, y) = [ae^{i\varphi(x,y)} - b] + be^{i\alpha}, \quad (1)$$

где a — амплитуда плоской освещающей волны, $b < 1$ — амплитуда нулевого порядка дифракции излучения на исследуемом объекте, α — сдвиг фазы нулевого порядка дифракции, произведенный в фокальной плоскости оптической системы, строящей изображение. Нетрудно показать, что распределение интенсивности $I(x, y)$, соответствующее выражению (1), имеет вид

$$I(x, y) = a^2 + 2b^2 + 2ab \cos [\varphi(x, y) - \alpha] - 2ab \cos \varphi(x, y) - 2b^2 \cos \alpha. \quad (2)$$

При $a = b = 1$ и $\varphi(x, y) \ll 1$ выражение (2) тождественно полученному в методе Цернике. Нас, однако, интересует более общий случай произвольной функции $\varphi(x, y)$. Получим, как и в методе фазовых шагов, не одно, а несколько распределений интенсивности:

$$I_0 = a^2, \quad (3)$$

$$I_1 = b^2, \quad (4)$$

$$I_2(x, y) = a^2 + 2b^2 + 2ab \sin \varphi(x, y) - 2ab \cos \varphi(x, y), \quad (5)$$

$$I_3(x, y) = a^2 + 2b^2 - 2ab \sin \varphi(x, y) - 2ab \cos \varphi(x, y), \quad (6)$$

где I_0 — интенсивность нефльтрованного изображения; I_1 — интенсивность нулевого порядка дифракции; $I_2(x, y)$ и $I_3(x, y)$ — интенсивности, соответствующие сдвигу

фазы нулевого порядка дифракции на $+\pi/2$ и на $-\pi/2$ соответственно. Как и в методе фазовых шагов, все $I_i(x, y)$ вводятся в ЭВМ для последующей цифровой обработки. Простые алгебраические преобразования уравнений (3)—(6) приводят к выражению, описывающему пространственное распределение фазы $\varphi(x, y)$:

$$\varphi(x, y) = \operatorname{arctg} \frac{I_2(x, y) - I_3(x, y)}{2I_0 + 4I_1 - I_2(x, y) - I_3(x, y)}. \quad (7)$$

Возможно несколько вариантов оптических схем, реализующих рассматриваемый метод. Первый из них — усложненный эксперимент Цернике, заключающийся в последовательном помещении в фокальную плоскость оптической системы необходимых фильтров пространственных частот. Другой вариант заключается в установке между плоскостями предметов и изображений, как и в методе фазовых шагов, равноплечного интерферометра Майкельсона, одна ветвь которого пропускает только нулевую пространственную частоту и содержит пьезоэлемент для сдвига фазы, а другая — пропускает остальной пространственный спектр. Общий недостаток указанных вариантов — достаточно трудоемкая юстировка оптической схемы. Возможен еще один вариант, основанный на том, что спектр пространственных частот фазовых объектов, представляющий практический интерес, как правило, узок и оптическая система может пропустить несколько его мультиплицированных копий. Мультипликацию проще всего осуществить, поместив вблизи плоскости изображений дифракционную решетку. Тогда один из мультиплицированных спектров можно пропустить целиком и зарегистрировать I_0 , во втором поставить квазиточечную диафрагму и получить I_1 , а в двух других должны находиться квазиточечные фазовые пластинки, сдвигающие фазу соответственно на $+\pi/2$ и $-\pi/2$. Последовательная регистрация интенсивностей каждого из мультиплицированных спектров (копий) позволяет решить поставленную задачу. В последнем из рассмотренных вариантов необходима только однократная юстировка оптической схемы и не возникает необходимости в ее переналадке при измерении отдельных значений $I_i(x, y)$. Метод фазовых шагов надежно работает вплоть до контраста изображения (интерференционных полос) $k = 0,1$. Как известно, $k \sim (I_1/I_2)^{1/2}$.

Таким образом, соотношение интенсивностей нулевого порядка и остального спектра пространственных частот может изменяться в 100 раз в любую сторону. Дальнейшего увеличения диапазона можно добиться, поставив в плоскости пространственных частот фильтр, ослабляющий нужную часть спектра. Очевидно также, что точность восстановления фазы рассматриваемым методом совпадает с точностью метода фазовых шагов, которая в зависимости от конкретных условий эксперимента составляет $10^{-2} \div 10^{-3}$ и $10^{-1} \div 10^{-2}$ долей периода для волновых полей, не зашумленных спекл-эффектом и в его присутствии [3, 4].

Отметим в заключение, что описанный метод может применяться не только для визуализации фазовых объектов, для которых модуль функции комплексного пропускания $|a(x, y)| = \operatorname{const}$, т. е. он может являться основой для решения нерешенной до сих пор в общем виде фазовой задачи в оптике [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973.
2. Reid G. T. // Opt. and Laser Eng. 1986. V. 7. № 7. P. 53.
3. Slettmoen G. A., Wayant J. C. // Opt. Spectrochim. Amer. 1986. V. 3. № 2. P. 210.
4. Dandliker R., Thulmann R. // Opt. Eng. 1985. V. 24. № 5. P. 824.
5. Обратные задачи в оптике/Под ред. Г. П. Болтса. М.: Машиностроение, 1984. 200 с.

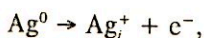
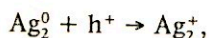
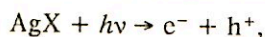
УДК 546.57:772.1

© 1995 г. А. Х. ЛИЕВ, А. Х. ЦИПИНОВА

МЕХАНИЗМ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ГАЛОГЕНИДАХ
СЕРЕБРА

Обоснован механизм формирования высокой светочувствительности в галогенидах серебра. Сделан вывод, что фотоэлектрон, появившийся в зоне проводимости, может ионизировать мелкие примеси, приводя к появлению вторичных электронов, которые примут участие в формировании центра скрытого изображения.

В настоящее время существуют фотоматериалы на основе галогенидов серебра, обладающие высокой, практически одноквантовой светочувствительностью. Механизм столь высокой чувствительности обсуждается в [1—3]. Автор работы [2] считает, что один поглощенный фотон может довести центр светочувствительности до центра скрытого изображения (ЦСИ) по схеме



(1)

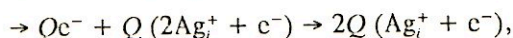
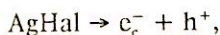
где дырка h^+ перелокализуется на примесный центр Ag_2^0 , в результате чего появляются вторичные электроны и межузельные ионы серебра. Однако схема (1) противоречит ряду положений теории и практики фотографического процесса. Так, для создания высокочувствительной эмульсии в AgHal -микрористаллы (МК) вводится определенная концентрация ионов иода, которая приводит к появлению дырок в валентной зоне AgHal -МК [3]. Следовательно, даже без действия света присутствующие дырки уже должны были разрушить Ag_2^0 -центры по схеме (1) с образованием центров вуали. Задача объяснения одноквантовой чувствительности осложняется и для оптически сенсibilизированных AgHal -МК. Известно, что введение суперсенсibilизатора в оптически сенсibilизированную эмульсию приводит к значительному повышению чувствительности [4, 5]. По мнению Гильмана, эффект заключается в перелокализации дырки с фотоокисленного красителя (Кр) на суперсенсibilизатор, и соответственно формирование ЦСИ в AgHal должно происходить без участия дырки, что также противоречит предположению автора [2]. Из приведенных рассуждений следует несостоятельность дырочного механизма формирования ЦСИ по схеме (1). Мы предлагаем для обсуждения механизм, объясняющий одноквантовую чувствительность AgHal -МК.

Рассмотрим спектрально сенсibilизированные МК. Мы предполагаем, что с возбужденного уровня Кр в зону проводимости (ЗП) галогенида серебра передается фотоэлектрон (быстрый электрон) с избыточной энергией $E \approx 1$ эВ, отсчитываемой от дна ЗП, который может ионизировать мелкие примеси; глубина примесей $\sim 0,03 \div 1$ эВ от дна ЗП [6].

Существует и другая возможность появления быстрого электрона, когда различие энергий активации межузельных ионов серебра Ag_i^+ и катионной ва-

кансии V_{Ag} приводит к появлению слоя пространственного заряда. Напряженность изгиба зон при этом имеет величину (10^5 В/см) порядка напряженности внешнего поля для наблюдения эффекта Ротштейна. Тогда следует полагать, что фотоэлектроны, появляющиеся в приповерхностном слое, ускоряются полем пространственного заряда, что также может привести к ионизации мелких примесей.

Для образования ЦСИ требуется образование хотя бы четырех фотоэлектронов с последующим их чередующимся захватом межузельными ионами серебра по механизму Герни — Мотта, причем электроны должны генерироваться внутри области размером порядка диффузионного пробега электрона. Обобщая возможные каналы появления быстрого электрона в ЗП, мы предлагаем альтернативный схеме (1) механизм разрушения примесных центров серебряной природы:



где e_c^- — быстрый электрон, Q — количество электронов и ионов серебра. Нами проведен расчет сечения ионизации примесей в бинарном приближении [7]. С учетом эффекта ускорения налетающего электрона, обмена, процедуры усреднения по распределению электронов на примеси и диэлектрического экранирования формула для расчета сечения ионизации примеси имеет вид

$$\sigma_i = \frac{\pi e^4}{\varepsilon^2} \frac{n_i}{E + 2I} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{E} + \frac{2I}{3} \left(\frac{1}{I^2} - \frac{1}{E^2} \right) - \frac{1}{E + I} \ln \left(\frac{E}{I} \right) \right),$$

где e — заряд электрона, ε — статическая диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon = 10$ для AgBr), n_i — число электронов на внешней оболочке, I — потенциал ионизации примеси.

Используя полученное сечение ионизации $\sigma_i \approx 7,5 \cdot 10^{-15}$ см², найдем длину пробега λ_i в случае, когда концентрация примесей составляет $N_i = 10^{18}$ см⁻³:

$$\lambda_i = 1/N_i \sigma_i \approx 1,3 \cdot 10^4 \text{ \AA}.$$

Для ионизации нескольких примесных центров требуется, чтобы длина пробега для релаксации кинетической энергии быстрого электрона λ_r существенно превышала длину пробега для процесса ионизации λ_i .

Рассмотрим основные механизмы потери энергии электрона. Энергии $E = 1$ эВ недостаточно для возбуждения коллективных колебательных электронных мод (плазмонов), энергия которых равна $\hbar \omega_p = (4\pi e^2 N / m^*)^{1/2} = 15,8$ эВ, где N — концентрация электронов, формирующих 5s-оболочки атомов серебра, m^* — эффективная масса электрона. Для AgBr имеем $m^* = 0,22m$, m — масса свободного электрона [8].

Канал диссипации энергии, связанный с возбуждением межзонных переходов, также закрыт вследствие того, что ширина запрещенной зоны для МК AgBr ($V_g = 2,6$ эВ) превышает энергию быстрого электрона.

Длина пробега для неупругого рассеяния с возбуждением внутризонных переходов λ_b выражается через диэлектрическую проницаемость среды $\varepsilon(\omega, k)$ соотношением [9]

$$\frac{1}{\lambda_b} = \frac{m^* e^2}{2\pi \hbar E} \int \frac{dk}{k} \int_0^{\omega_m} d\omega \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega, k)} \right).$$

Для того чтобы оценить диэлектрическую проницаемость среды, воспользуемся формулой Друде

$$\varepsilon(\omega, k) = 1 + i\omega_p^2 \tau / \omega (1 - i\omega\tau),$$

где τ — время релаксации импульса, которое определяется соотношением [10]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi N_i e^4}{\varepsilon^2 E^{3/2} (2m^*)^{1/2}} \left[\ln(1+x) - \frac{x}{1+x} \right], \quad (7)$$

где $x = 8m^* r_D / h^2$, а r_D — дебаевский радиус экранирования.

Расчеты по формуле (7) дают $\tau = 1,8 \cdot 10^{-12}$ с. Подстановка выражения (6) в соотношение (5) даст величину пробега $\lambda_b \approx 3 \cdot 10^5 \text{ \AA}$. Релаксационную длину λ_s для потери энергии на неупругие столкновения электрона с фононами решетки можно оценить как $\lambda_s \approx l_s / \delta$ [11], где l_s — средняя длина свободного пробега для столкновений с фононами решетки; δ — параметр, характеризующий долю энергии, теряемую электроном при столкновении с фононами [1],

$$\delta = 2m^* c_s^2 / k_B T, \quad (8)$$

где c_s — продольная скорость звука в кристалле. Длина l_s выражается через деформационный потенциал [10]

$$l_s = h^4 \pi \rho c_s^2 / m^{*2} E_1^2 k_B T. \quad (9)$$

Для проведения численных оценок мы взяли значение $E_1 = 3$ эВ, что даст для длины неупругих потерь энергии на тепловых колебаниях значение $\lambda_s \approx 1 \cdot 10^6 \text{ \AA}$. Таким образом, длина диссипации кинетической энергии λ_r определяется главным образом внутризонными переходами $\lambda_r \approx \lambda_b$.

Проведенные расчеты показывают, что $\lambda_r \ll \lambda_r$ и существует возможность появления нескольких вторичных электронов вдоль трека быстрого электрона. Это подтверждает предложенную нами схему образования ЦСИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kanzaki H., Sakiragi S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1968. V. 24. P. 1184.
2. Tani T. // J. Imag. Sci. 1985. V. 29. P. 93.
3. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 286 с.
4. Gilman P. B., Kaszelak T. D. // Photogr. Sci. 1973. V. 21. P. 53.
5. Gilman P. B. // Photogr. Sci. Eng. 1968. V. 12. P. 230.
6. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. С. 262.
7. Очкур В. И. // Вопросы теории атомных столкновений. М., 1975. С. 42.
8. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого изображения. М.: Наука, 1972.
9. Кулешов В. Ф., Кухаренко Ю. А. и др. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел. М.: Наука, 1985. С. 108.
10. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. С. 474.
11. Прокопьев Е. П. // Поверхность. 1994. № 5. С. 5.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Поступила в редакцию
08.08.94

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС ПО ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ НАУКЕ
(США. Рочестер. 15—20 мая 1994 г.)**

УДК 77.021.133:547.712

© 1995 г. Б. И. ШАПИРО, Л. В. ТОЛСТОВА, Ю. Л. СЛОМИНСКИЙ,
А. Д. КАЧКОВСКИЙ**СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДсорбция МОНОМЕТИНЦИАНИНОВ
НА Ag₂S-ЦЕНТРАХ**

На основании расчетов равновесной геометрии в приближении молекулярной механики и квантово-химических расчетов распределения электронной плотности для ряда монометинцианинов и моноазацианина сделан вывод, что специфическая адсорбция красителей на Ag₂S-кластерах обусловлена соответствием расстояний между зарядами в 1,3-диполях («N — SN»-диполях) меж-ионному расстоянию в сульфидосеребряных кластерах.

Постановка задачи

Ранее одним из авторов был разработан метод исследования адсорбции органических соединений на Ag₂S-центрах с применением фентилазинового красителя — метиленового голубого (МГ) [1]. Показано, что МГ, адсорбированный на продуктах сернистой и сернисто-золотой сенсibilизации, вызывает вуаль проявления. Введение в фотографическую эмульсию органических соединений, обладающих специфической адсорбцией на Ag₂S- и (Ag, Au)S-центрах, подавляет вуаль в результате десорбции МГ с этих центров. Наибольший антивуалирующий эффект вызывают монометинцианины [1, 2]. Предположено [2], что специфическая адсорбция тиамометинцианинов связана с наличием в их структуре 1,3-диполей, имеющих положительный заряд на атомах азота гетероциклических ядер и отрицательный — на метиновой группе.

Цель данной работы — изучение антивуалирующего действия ряда монометинцианинов (ММЦ) с различными гетероциклическими ядрами, а также моноазацианина и выявление структурных причин их фотографической активности.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на монодисперсной AgBr-эмульсии с кубическими микрокристаллами ($\bar{l} = 0,20$ мкм, $c_0 = 10,4\%$) с сернисто-золотой сенсibilизацией. Химическую сенсibilизацию проводили при 48° С с Na₂S₂O₃ и H₂AuCl₄ ($8 \cdot 10^{-4}$ и $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgBr) в течение 2 ч. Метиленовый голубой в виде $1,25 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора вводили в расплавленную эмульсию в количестве $5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgBr.

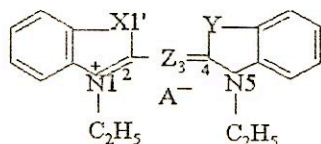
Монометинцианины вводили в расплавленную эмульсию перед МГ в виде $2 \cdot 10^{-3}$ М спиртовых растворов в концентрации $8 \cdot 10^{-4}$ и $16 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgBr.

Фотографическое действие исследованных красителей

Краситель	X	Y	Z	$c = 8 \cdot 10^{-4}$		$c = 16 \cdot 10^{-4}$	
				D_0	ΔD_0	D_0	ΔD_0
I	S	S	CH	0,47	1,53	0,37	1,63
II	Se	Se	CH	0,43	1,57	0,35	1,65
III	S	Te	CH	0,80	1,20	0,35	1,65
IV	O	O	CH	2,00	0,00	1,72	0,28
V	S	O	CH	1,91	0,09	1,60	0,40
VI	S	NMe	CH	2,54	-0,54	2,91	-0,91
VII	S	S	N	1,79	0,21	1,53	0,47

Примечание. Значение D_0 в контроле и для МГ равно 0,22 и 2,00 соответственно; $A^- = ClO_4^-$ для VII и $A^- = I^-$ для I—IV; c — концентрация красителя, моль/моль $AgBr$.

В качестве монометинцианинов и моноазицианина изучены симметричные и несимметричные производные бензоксазола, бензтиазола, бензселеназола, бензтеллуразола и бензимидазола общей формулы



где X и Y = O, S, Se, Te, NMe; Z = CH и N; A^- — анион.

Политые на пластинки образцы фотослов экспонировали в сенситометре ФСР-41 при цветовой температуре излучения 5500 К и обрабатывали в проявителе УП-2 в течение 8 мин.

Результаты и их обсуждение

Результаты фотографического действия исследованных соединений представлены в табл. 1. Наряду со значением вуали D_0 приведено изменение плотности вуали ΔD_0 , вызываемой МГ под действием монометинцианинов. Согласно данным таблицы, максимальное антивуалирующее действие оказывают симметричные тиамометинцианин (I) и селенамометинцианин (II). Близок к ним по активности несимметричный тиателлурамометинцианин (III). Практически не оказывает антивуалирующего действия оксамометинцианин (IV) и слабо влияет оксатиамометинцианин (V). Тиамидометинцианин (VI), наоборот, вызывает рост вуали. Замена метинной группы на азот в тиамоназицианине (VII) сильно ослабляет антивуалирующую активность красителя.

В качестве рабочей гипотезы для объяснения фотографической активности монометинцианинов было выдвинуто предположение, что первым условием специфической адсорбции красителей на $(Ag, Au)S$ -центрах, приводящей к десорбции МГ с этих центров, является соответствие расстояний между зарядами в 1,3-диполях в красителях расстоянию между ионами Ag^+ и S^{2-} в решетке сульфидосеребряных центров. Согласно данным [3], расстояния между рядами ионов в решетке Ag_2S , образованного на поверхности Т-кристаллов $AgBr$, равны 2,58; 2,84; 3,08; 3,96 Å. Характерно при этом, что первые два значения существенно меньше расстояний между Ag^+ и Br^- в решетке $AgBr$ (2,89 Å). Вторым условием адсорбции является наличие значительных зарядовых плотностей в 1,3-диполях.

Для проверки гипотезы выполнены расчеты равновесной геометрии некоторых красителей в приближении молекулярной механики с корректировкой силовых

Расстояния (\AA) и углы (град) в молекулах красителей

Краситель	N1 — Z	N5 — Z	X — Z	X — Y	φ_1	φ_2
I	2,52	2,52	2,76	3,54	76	127
IV	2,46	2,46	2,44	3,13	53	130
V	2,52	2,46	2,78	3,30	59	129
VII	2,34	2,34	2,82	3,31	10	132
VIII	2,52	2,56	2,78	3,65	70	125

Примечание: φ_1 — угол между гетероциклами, φ_2 — угол C2 — Z — C4.

Таблица 3

 π -Заряды атомов красителей I—III, вычисленные в приближении ППП

Краситель	N1	N5	X	Y	Z	C2	C4
I	+0,49	+0,49	+0,19	+0,19	-0,26	+0,04	+0,04
III	+0,50	+0,50	+0,20	+0,14	-0,25	+0,05	+0,04
IV	+0,49	+0,49	+0,20	+0,20	-0,27	+0,05	+0,05
V	+0,50	+0,47	+0,20	+0,20	-0,26	+0,05	+0,04
VI	+0,44	+0,52	+0,16	+0,52	-0,35	+0,01	-0,02
VII	+0,51	+0,51	+0,20	+0,20	-0,44	+0,11	+0,11
VIII	+0,49	+0,48	+0,19	+0,18	-0,23	+0,04	+0,04

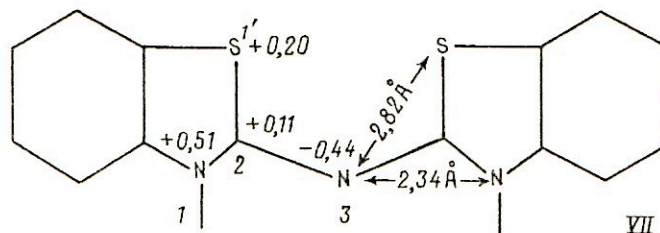
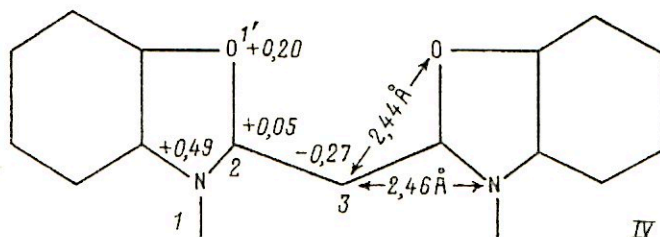
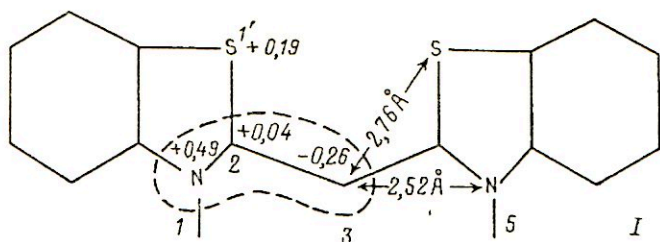
констант на порядки связей. Результаты приведены в табл. 2. Кроме того, проведены расчеты распределения π -зарядов на атомах в приближении Паризера — Парра — Попла (ППП). Результаты суммированы в табл. 3.

Согласно данным табл. 2, все монOMETИНИЦИАНИНЫ являются неплоскими вследствие больших пространственных помех, создаваемых объемными гетероатомами и другими группами, так что угол φ_1 между плоскостями гетероциклов, например, в симметричном тиамонетинцианине I достигает 76° . Замена метиновой группы на атом азота в красителе VII сопровождается уплощением молекулы ($\varphi_1 = 10^\circ$).

Расчеты π -электронной плотности (табл. 3) свидетельствуют о наличии в молекулах красителей характерных 1,3-диполей с положительными зарядами на атомах азота или на гетероатомах X (и Y) и с отрицательным зарядом на метиновом атоме углерода. На рисунке приведены молекулярные диаграммы тиамонетинцианина I, оксамонетинцианина IV и тиаазацианина VII.

Вне зависимости от типа красителя на атомах азота локализуется $\sim 1/2$ положительного заряда, а на гетероатомах X и Y $\sim 1/5$ заряда. На метиновом углеродном атоме в красителях I и IV локализуется $\sim 1/4$ отрицательного заряда. В случае электронодонорной NMe-группы (Y) в красителе VI возрастает положительный заряд на этой группе и отрицательный заряд в мезо-положении. Особенно увеличивается отрицательный заряд в мезо-положении для тиаазацианина VII. Таким образом, в молекулах исследованных красителей имеются 1,3- и 1',3-диполи.

Согласно данным табл. 2, расстояния в 1,3-диполях (l_{N-Z}) и в 1',3-диполях (l_{X-Z}) существенно зависят от типа красителя. Обращает на себя внимание, что при переходе от I к IV наблюдается укорочение расстояний в 1,3- и 1',3-диполях (см. рисунок). Наоборот, в красителе II при укорочении расстояния в 1,3-диполе увеличивается длина 1',3-диполя. При этом оба красителя утрачивают селективную адсорбцию на (Ag, Au)S-центрах. В то же время некоторое увеличение расстояний в 1,3- и 1',3-диполях не отражается на адсорбции красителей. Так, по расчетным данным для несимметричного тиаселенамонетинцианина VIII



Молекулярные диаграммы красителей I, IV, VII

расстояния в 1,3- и 1',3-диполях возрастают, и, по-видимому, в фотографически активном селенамометинцианине II они должны быть несколько большими, чем в красителе I.

Несмотря на то, что к расчетным длинам связей следует относиться с определенной осторожностью (лишь как к ориентировочным величинам), нельзя не видеть, что расстояния в 1,3- и 1',3-диполях тиамометинцианина I (2,52 и 2,76 Å) коррелируют с расстояниями между ионами Ag^+ и S^{2-} в Ag_2S -кластерах (2,58 и 2,84 Å) [3]. Для оксамометинцианина эти расстояния существенно короче (2,46 и 2,44 Å).

Характерно, что в моноазацианине VII расстояние в 1',3-диполе (2,82 Å) близко к расстоянию в Ag_2S -кластере, в то же время длина 1,3-диполя существенно короче (2,34 Å), чем минимальное расстояние между ионами в Ag_2S -кластере. Этот краситель, несмотря на максимальные заряды в 1,3-диполе, является фотографически малоактивным. Возможно, что укорочение 1,3-диполя, несмотря на соответствие расстояния в 1',3-диполе решетке Ag_2S , служит главной причиной меньшей активности несимметричного тиооксамометинцианина V по сравнению с I. Таким образом, с определенной осторожностью можно заключить, что основной причиной специфической адсорбции мометинцианинов на Ag_2S -центрах является соответствие расстояния между зарядами в 1,3-диполях («N — CH»-ди-

полям) межионному расстоянию в сульфидосеребряных кластерах. При расстоянии $\sim 2,5 \div 2,6$ Å возможна специфическая адсорбция органических соединений на Ag_2S -центрах.

Взаимодействие по типу зарядового соответствия (типа гость — хозяин) может лежать в основе ряда фотографических процессов, и прежде всего процессов стабилизации AgHal -эмульсий, а также модификации поверхности микрокристаллов AgHal органическими соединениями. Действительно, в работе [4] показано, что тиамонметинцианин является эффективным стабилизатором фотографической эмульсии после химической сенсibilизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаниро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1990. Т. 34. № 6. С. 468.
2. Шаниро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1992. Т. 37. № 2. С. 139.
3. Shiozawa T., Kobayashi T. // J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jap. 1990. V. 53. N 2. P. 135.
4. Толстова Л. В., Шаниро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1994. Т. 39. № 4—5. С. 18.

Арендная организация
«Научно-исследовательский и проектный
институт химико-фотографической
промышленности», Москва

Поступила в редакцию
31.05.94

УДК 535.36:771.5

© 1995 г. В. А. ЛОЙКО, А. В. КОНКОЛОВИЧ

СРЕДНЕКВАДРАТИЧНАЯ ГРАНУЛЯРНОСТЬ И СПЕКТР ВИНЕРА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ФОТОСЛОЕВ

Рассмотрен однорядный слой частиц (монослой) как простейший объект с высокой концентрацией неоднородностей, позволяющий простыми математическими средствами учитывать различные физические факторы, определяющие природу шума (локальные флуктуации концентрации неоднородностей, флуктуации оптических свойств отдельных неоднородностей и др.), в условиях проявления концентрационных оптических эффектов. Исследованы динамика изменения среднеквадратической гранулярности (СКГ), гранулярности по Селвину (G) и спектр Винера для локального коэффициента когерентного пропускания в зависимости от концентрации частиц и их оптических свойств.

Значительный интерес представляют теоретические исследования характеристик оптического шума дисперсных слоев с высокой концентрацией светорассеивающей фазы [1], поскольку свойственные таким системам ближняя топологическая упорядоченность в расположении неоднородностей и различного рода концентрационные оптические эффекты могут привести к качественно иным закономерностям поведения оптического шума по сравнению с характерным для «разреженных» систем регистрации оптического изображения.

Модели среднеквадратичной гранулярности и спектра Винера

Будем моделировать монослой стохастическим амплитудно-фазовым экраном с функцией пропускания по амплитуде, равной 1 в незатененной частицами области и некоторой функции V_j , зависящей от формы, структуры, оптических постоянных и размеров рассеивателей, — в затененной каждой частицей области a_j ($j = \overline{1, N}$, N — число частиц). Допустим, что пропускание эквивалентного экрана является константой V и $a = \alpha s$; s — геометрическое сечение частицы плоскостью слоя (здесь опускаем индекс j , считая частицы монодисперсными). Введение безразмерного параметра α означает, что в смысле когерентной составляющей прошедшего через слой излучения частица подобна некой эффективной площадке a , от которой формируется когерентный (прямопрошедший) [1] поток и которая не равна геометрическому сечению s . Тогда для амплитудного коэффициента пропускания участка слоя площадью A найдем

$$T_{\text{ам}} = 1 - \alpha \frac{N_s}{A} (1 - V). \quad (1)$$

Из (1) для коэффициента когерентного пропускания того же участка A имеем

$$T_c = 1 - 2\alpha \frac{N_s}{A} (1 - \text{Re } V) + \alpha^2 \left(\frac{N_s}{A} \right)^2 |1 - V|^2. \quad (2)$$

Для получения явной зависимости T_c от оптических характеристик частиц воспользуемся уравнением [2], связывающим введенные эффективные характе-

ристики α и V для ближней по отношению к слою зоны с амплитудной функцией рассеяния $S(0)$ в дальней зоне при угле рассеяния $\theta = 0$,

$$\alpha(1 - V) = 2S(0)/\rho^2, \quad (3)$$

где $\rho = \pi d/\lambda$, d — диаметр частиц, λ — длина волны падающего нормально на слой излучения. Вывод (3) основан на сопоставлении выражений для поля в удаленной точке за экраном, записанных через интеграл Кирхгофа в малоугловом приближении [3] и в рамках однократного приближения теории рассеяния [1] при допущениях, сделанных выше для частиц сферической формы.

Теперь на основании (3) для T_c имеем

$$T_c = 1 - Q_{\text{ext}} \frac{N_s}{A} + \frac{Q_{\text{ext}}^2 L_T}{2} \left(\frac{N_s}{A} \right)^2, \quad (4)$$

где $Q_{\text{ext}} = 4 \operatorname{Re} S(0)/\rho^2$ — коэффициент экстинкции, $L_T = 8|S(0)|^2/Q_{\text{ext}}^2 \rho^4$.

Для нахождения среднеквадратичной гранулярности (СКГ) воспользуемся двумерным распределением абсолютно твердых сферических частиц на плоскости [1]. В случае если A не очень мало, данное распределение имеет следующие аналитические выражения для кумулянтов:

$$K_1 = k_1 A/s, \quad K_2 = k_2 A/s, \quad K_3 = k_3 A/s, \quad K_4 = k_4 A/s, \quad (5)$$

где $k_1 = \eta$, $k_2 = \eta(1 - \beta\eta)^2$,

$$k_3 = \eta(1 - \beta\eta)^3(1 - 3\beta\eta),$$

$$k_4 = \eta(1 - \beta\eta)^4[15(\beta\eta)^2 - 10\beta\eta + 1],$$

$$\beta = \eta^{-1}(1 - (1 - \eta)^{3/2}(1 + \eta)^{-1/2}),$$

η — коэффициент заполнения слоя, равный отношению площади геометрического сечения всех частиц плоскостью слоя к площади, на которой они распределены; $\eta = \langle N \rangle s/A$, скобки $\langle \rangle$ означают здесь и ниже статистическое усреднение по ансамблю. Тогда для дисперсии коэффициента когерентного пропускания $\sigma^2 = \langle T_c^2 \rangle - (\langle T_c \rangle)^2$, переходя при усреднении от моментов $\langle N \rangle$, $\langle N^2 \rangle$, $\langle N^3 \rangle$, $\langle N^4 \rangle$ к кумулянтам (5), получим

$$\sigma^2 = B_1 \frac{S}{A} + B_2 \left(\frac{S}{A} \right)^2 + B_3 \left(\frac{S}{A} \right)^3, \quad (6)$$

где $B_1 = Q_{\text{ext}}^2(1 - Q_{\text{ext}} L_T \eta)^2 k_2$,

$$B_2 = 0,5 Q_{\text{ext}}^4 L_T^2 k_2^2 + Q_{\text{ext}}^4 L_T^2 k_3 \eta - Q_{\text{ext}}^3 L_T k_3,$$

$$B_3 = 0,25 Q_{\text{ext}}^4 L_T^2 k_4.$$

Для нахождения спектра воспользуемся определением [4]

$$n(\mathbf{v}) = \lim_{A \rightarrow \infty} \frac{1}{A} \langle |TF_A \{t_c(\mathbf{x})\}|^2 \rangle, \quad (7)$$

где $t_c(\mathbf{x}) = T_c(\mathbf{x}) - \langle T_c \rangle$ — функция, описывающая флуктуации локального коэффициента когерентного пропускания относительно среднего значения, \mathbf{v} — вектор пространственной частоты,

$$TF_A \{t_c(\mathbf{x})\} = \int_A t_c(\mathbf{x}) \exp(-i2\pi \mathbf{v} \mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (8)$$

— двумерное финитное преобразование Фурье от $t_c(\mathbf{x})$.

При построении $t_c(\mathbf{x})$ используем выражение для локального амплитудного коэффициента пропускания $T_{\text{ам}}(\mathbf{x})$ и его флуктуаций $t_{\text{ам}}(\mathbf{x})$ [2]. Представим

коэффициент пропускания по интенсивности $T_{in}(x)$ в виде суммы когерентного $T_c(x)$ и некогерентного $T_{nc}(x)$ коэффициентов пропусканий:

$$T_{in}(x) = T_c(x) + T_{nc}(x) = \langle T_c \rangle + \langle T_{nc} \rangle + t_c(x) + t_{nc}(x), \quad (9)$$

где

$$T_{in}(x) = |T_{ам}(x)|^2,$$

$$T_{nc}(x) = |t_{ам}(x)|^2,$$

$$\langle T_{nc} \rangle = \langle |t_{ам}(x)|^2 \rangle,$$

$$t_{nc}(x) = T_{nc}(x) - \langle T_{nc} \rangle.$$

Выполнив ряд математических преобразований и статистическое усреднение, получим

$$t_c(x) = B_4 - B_5 \Pi(x), \quad (10)$$

где $B_4 = \alpha \eta (1 - |V|^2) - \alpha^2 \eta^2 |1 - V|^2$,

$$B_5 = \frac{1}{\alpha} (2\alpha (1 - \text{Re } V) - 2\alpha^2 \eta |1 - V|^2),$$

$$\Pi(x) = \begin{cases} 1 & \text{в затененной области,} \\ 0 & \text{в незатененной области.} \end{cases}$$

Подставляя (10) в (8), в предположении статистической однородности и изотропности слоя найдем для спектра

$$n(\nu) = \Lambda B_3^2 a^2 \left(\frac{2I_1(\pi \nu \alpha^{1/2} d)}{\pi \nu \alpha^{1/2} d} \right)^2 \times \\ \times \left\{ 1 - 2\pi \Lambda \int_0^\infty (1 - W(r)) I_0(2\pi \nu r) r dr \right\}, \quad (11)$$

где ν — модуль пространственной частоты, I_0 и I_1 — цилиндрические функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков соответственно, W — радиальная функция распределения, Λ — средняя плотность числа частиц.

Гранулярность по Селвину G можно найти в нашем случае двумя способами. Во-первых, вернувшись к выражению для дисперсии (6), видим, что произведение $\sigma^2 \Lambda$ в предельном случае при $\Lambda \rightarrow \infty$ стремится к постоянной величине, равной $B_1 s$. Предельное значение $B_1 s$ будет определять гранулярность по Селвину G :

$$G^2 = \lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \sigma^2 \Lambda = B_1 s. \quad (12)$$

Во-вторых, через значение спектра на нулевой пространственной частоте

$$n(0) = G^2 = s \eta Q_{ext}^2 (1 - Q_{ext} L_T \eta)^2 (1 - \eta)^3 / (1 + \eta). \quad (13)$$

Полученное выражение (13) совпадает с (12) (см. (6), (5)).

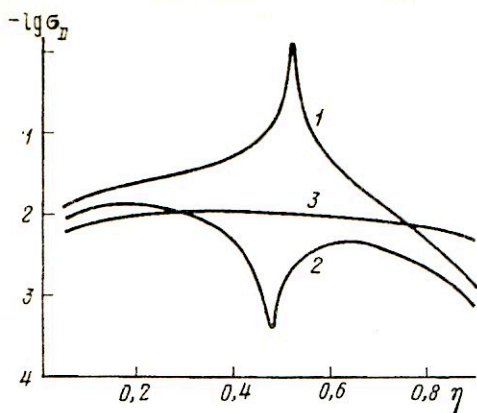


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости σ_D от коэффициента перекрытия η при $Q_{\text{ext}} = 3,85$ (1), 3 (2) и 2 (3); $L_T = 0,5$ (1, 3) и 0,7 (2)

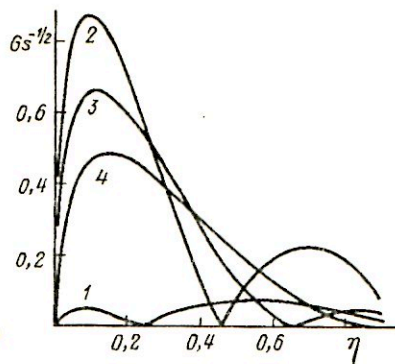


Рис. 2

Рис. 2. Нормированная гранулярность $Gs^{-1/2}$ в зависимости от коэффициента перекрытия η при различных значениях d : 1 — 0,1; 2 — 0,4; 3 — 1 мкм; 4 — крупные частицы

Обсуждение результатов

Анализируя выражения (6), (11), (13), остановимся вначале на зависимости величины $\sigma/\langle T_c \rangle$, обратной отношению сигнал/шум для коэффициента когерентного пропускания, от коэффициента заполнения слоя η . Напомним, что в случае слабых флуктуаций $t_c(x)$ величина $\sigma/\langle T_c \rangle$ является среднеквадратической гранулярностью для оптической плотности σ_D в прямопрошедшем через монослой излучении [1, 4]. Из рис. 1 видно, что кривая $\sigma_D(\eta)$ может иметь резко выраженные экстремумы. В одних случаях на зависимости $\sigma_D(\eta)$ появляется резкий максимум, в других — минимум. Для крупных частиц ($Q_{\text{ext}} = 2$, $L_T = 0,5$ [1]), к которым по оптическим свойствам близки микрокристаллы серебра, выделенные при физическом проявлении [5], зависимость $\sigma_D(\eta)$ — плавная функция со слабым максимумом. Анализ соотношений (6) и (4) показал, что экстремуму соответствует значение $\eta = 1/Q_{\text{ext}}L_T$, при этом если $L_T \neq 0,5$ (обратим внимание, что всегда $L_T \geq 0,5$ [1]), имеется минимум, если $L_T = 0,5$ — максимум. В общем случае величина максимума и минимума зависит от оптических характеристик частиц. Отмеченное выше в отношении σ_D не дает достаточно объективную оценку шума, поскольку требуется регламентация отношения A/s . В данном случае справедливость утверждений касается достаточно больших значений A/s .

Подобные закономерности поведения имеет также и гранулярность по Селвину G . На рис. 2 представлены результаты расчета безразмерной величины $G/s^{1/2}$ от η . Оптические характеристики частиц рассчитаны по формулам Ми на примере частиц с относительным комплексным показателем преломления $m = 1,54 + i \cdot 10^{-3}$ (галогенное серебро, взвешенное в желатине для длины волны, соответствующей максимуму поглощения [5]). Появление дополнительно к плавному максимуму резкого минимума на кривой $G = G(\eta)$ (см. рис. 2) обусловлено тем, что при $Q_{\text{ext}}L_T\eta = 1$, как следует из (13), значение $G = 0$.

Если учесть, что максимально возможный коэффициент перекрытия монослоя сферических частиц $\eta_{\text{max}} = 0,907$ [1, 6], то оптические характеристики частиц,

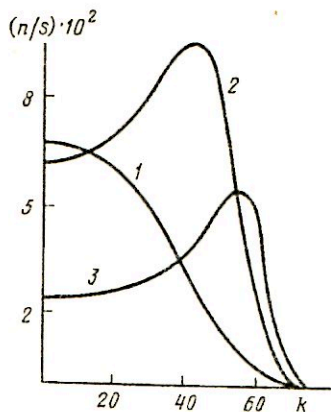


Рис. 3

Рис. 3. Нормированный спектр n/s для монослоя крупных частиц в зависимости от безразмерной частоты k при различных значениях η : 1 — 0,1; 2 — 0,4; 3 — 0,6

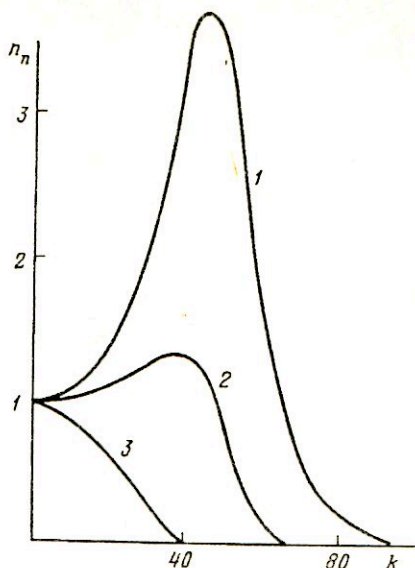


Рис. 4

Рис. 4. Нормированный спектр $n_n = n(\nu)/n(0)$ при $\eta = 0,4$ и различных значениях α : 1 — 0,5; 2 — 1,1; 3 — 3,0

для которых могут наблюдаться ярко выраженные экстремумы функций $G(\eta)$, $\sigma_D(\eta)$, должны удовлетворять соотношению $Q_{\text{ext}} L_T \geq 1/0,907$. При обратном неравенстве зависимости $\sigma_D(\eta)$ и $G(\eta)$ имеют плавный характер.

Для получения полной картины о шуме рассмотрим его спектр (11). На рис. 3 представлены безразмерные спектры n/s в зависимости от безразмерной частоты k для крупных частиц. Каждому значению k соответствует частота $\nu = 50k/\pi d$, выраженная в мм^{-1} при размере частиц d , выраженных в микронметрах. При небольших η происходит равномерное увеличение мощности шума на всех пространственных частотах с возрастанием η . Это объясняется тем, что множитель в (11), заключенный в фигурные скобки, слабо влияет на форму спектра при малых η и спектр переходит в известное выражение Джонса [7]. Отличие от спектра Джонса будет заключаться лишь в значении спектра на нулевой пространственной частоте. Начиная с $\eta \approx 0,2$ (как показывают вычисления) в спектре появляется максимум, величина которого становится больше с ростом η и достигает своего наибольшего значения при $\eta \approx 0,5$. При этом положение максимума смещается в более высокочастотную область и происходит уменьшение мощности шума на нижних частотах. Дальнейшему возрастанию η ($\eta > 0,5$) сопутствует уменьшение абсолютного значения максимума и полной мощности шума, определяемой площадью под n/s .

Данные рис. 4 иллюстрируют зависимость нормированного спектра $n_n = n(\nu)/n(0)$ для различных α при фиксированном значении η . Как видно, возрастанию α соответствует уменьшение величины максимума, и при некотором α максимум на спектре исчезает. Если проследить зависимость $\alpha = \alpha(\rho)$ [1], то увеличение α происходит при продвижении в область меньших ρ . Следовательно, влияние оптических характеристик частиц на форму спектра сводится к тому, что для более мелких частиц максимум на спектре становится менее выраженным.

Заключение

Подчеркнем, что выявленные качественные изменения в закономерностях поведения характеристик оптического шума для монослоя с высокой концентрацией частиц по сравнению с разреженными слоями — следствие проявления интерференции рассеянных по направлению $\theta = 0$ и падающей волн.

Детальное исследование экстремального характера поведения СКГ и спектра Винера требует учета переоблучения между частицами и реальных профилей пропусканий для полидисперсной системы. Предложенная модель описания характеристик оптического шума в рамках стохастического амплитудно-фазового экрана позволяет в случае монослоя проводить подобного рода исследования.

Полученные результаты для СКГ и спектра Винера дают возможность ставить задачу прогнозирования оптимальных условий для снижения уровня шумов в дисперсных регистрирующих слоях с высокой концентрацией светорассеивающей фазы. Предложенная методика оценки шумовых характеристик пригодна для фото- и электрографических слоев, пленок миграции оптического изображения и т. п.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Беларуси, грант Ф-19-38.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов А. П., Лойко В. А., Дик В. П. Распространение света в плотноупакованных дисперсных средах. Минск: Наука и техника, 1988. 190 с.
2. Loiko V. A., Konkolovich A. V. // Holography, Correlation Optics and Recording Materials: Intern. Conf./Ed. by O. V. Angelsky. Proceedings SPIE. 1993. 2108. P. 23—28.
3. Юу Ф. Т. С. Введение в теорию дифракции, обработку информации и голографию/Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1979. 303 с.
4. Фризер Х. Фотографическая регистрация информации/Пер. с нем. М.: Изд-во иностр. лит., 1978. 67 с.
5. Иванов А. П., Лойко В. А. Оптика фотографического слоя. Минск: Наука и техника, 1983. 300 с.
6. Займан Дж. Модели беспорядка/Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 591 с.
7. Jones R. C. // J. Opt. Soc. Amer. 1955. V. 45. P. 798.

Институт физики им. Б. И. Степанова
АН Беларуси, Минск

Поступила в редакцию
08.08.94

УДК 771.534.54

© 1995 г. В. А. ЛОЙКО, В. В. БЕРДНИК

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Предложен метод восстановления элементарной характеристической кривой (ЭХК) фотозмульсии, основанный на измерении характеристической кривой тонкого фотослоя при известном распределении экспозиции по глубине слоя. Световой режим вычислен в двухпоточковом приближении. Учтено отражение на границах слоя. Для моделирования ЭХК использовано приближение Пейда. При восстановлении ЭХК использован параметр, задающий такой интервал экспозиций, для которого кривая аппроксимируется кубическим сплайном. Показано, что при вычислениях ЭХК этот интервал можно сначала выбрать приближенно и затем уточнить. При оценке погрешности для восстановленной ЭХК подтверждено, что данный метод дает правильные результаты для слоев с обычно используемыми толщинами: погрешность восстановления ЭХК всего лишь в 2 раза превышает погрешность измерения в наиболее неблагоприятном случае типичных эмульсионных слоев с оптическими толщинами от 4 до 32.

Введение

Для математического моделирования сенситометрических свойств фотослоя необходимо знать его элементарную характеристическую кривую (ЭХК). Она представляет собой зависимость оптической плотности почернения от экспозиции для тонкого фотослоя, в котором все микрокристаллы находятся в одних и тех же условиях облучения. Знание ЭХК дает возможность значительно упростить решение проблемы предсказания сенситометрических характеристик фотослоев. Это особенно важно в тех случаях, когда используются смеси эмульсий или изготавливаются многослойные системы.

Разработка моделей, описывающих сенситометрические свойства фотослоев, постоянно привлекает пристальное внимание исследователей, так как на основе таких моделей возможно предсказание характеристик новых материалов и улучшение характеристик известных фотоматериалов. Решение этой проблемы представляет особый интерес при изготовлении фотоматериалов на основе эмульсионных смесей или путем послойного нанесения. Несомненно, что математическое моделирование в таких случаях намного проще; оно даст оптимальное решение намного быстрее, чем эксперимент.

Математическое моделирование сенситометрических свойств фотослоев можно разделить на следующие два этапа: 1) моделирование элементарной характеристической кривой (ЭХК), т. е. характеристической кривой (ХК) при одинаковых условиях экспонирования микрокристаллов фотослоя; 2) моделирование ХК всего слоя в целом на основе данных о распределении экспозиции по глубине.

Моделирование ЭХК на основе химических свойств микрокристаллов, их состава и структуры, распределения центров чувствительности в микрокристалле, распределения микрокристаллов по размеру и форме, степени химической и оптической сенсibilизации и других подобных параметров представляет собой довольно сложную проблему. Однако в ряде случаев, например при изготовлении фотоматериалов из отдельных приготовленных эмульсий, когда ЭХК каждой эмульсии сформирована, требуется решение только второй проблемы. В таком

случае необходимо и достаточно (когда активность проявителя не зависит от глубины слоя) знать ЭХК и световой режим в слое. Проведенный в многочисленных публикациях анализ показал, что структура светового поля в слое определяется оптическими параметрами фотоэмульсии и граничными условиями.

Намного меньше исследований посвящено проблеме определения ЭХК. Прямой метод решения этой проблемы заключается в изготовлении однослойного образца, в котором все микрокристаллы находятся в идентичных условиях облучения, и в непосредственном измерении оптической плотности почернения в зависимости от экспозиции. Этот путь требует специального оборудования и вследствие сложности может быть применен для решения довольно узкого круга скорее научных, чем практических, проблем. Другой подход основан на восстановлении ЭХК путем измерения ХК реального толстого образца и использовании следующего интегрального уравнения:

$$F(H) = \frac{1}{z_0} \int_0^{z_0} f(H\varphi(z)) dz, \quad (1)$$

где H — наложенная на слой экспозиция; z_0 — толщина слоя; z — глубина слоя; $\varphi(z) = H(z)/H$; $H(z)$ — экспозиция на глубине z ; $f(H) = D_1(H)/D_m$, $D_1(H)$ — ЭХК; D_m — максимальная оптическая плотность полностью проявленного тонкого (элементарного) слоя; $F(H) = D(H)/D_m$, $D(H)$ — ХК слоя конечной толщины.

Аналитические соотношения, позволяющие найти $f(H)$ в виде степенного ряда по $t = \varphi(z_0)/\varphi(0)$ при условии, что функция $dF(H)/dH$ найдена, получаются в предположении, что распределение экспозиции по глубине слоя является экспоненциальным. Однако это предположение представляется слишком упрощенным. Распределение экспозиции по реальному слою имеет максимум. В настоящей работе проанализированы возможности определения ЭХК, а также погрешностей и условий восстановления ЭХК для случая ее аппроксимации кубическим сплайном.

Основные теоретические предпосылки для нахождения ЭХК

Пусть ХК $F(H)$ измеряется при векторе экспозиций H_i , где $i = 1, 2, \dots, N_i$ — число измеряемых точек. Пусть $f(H)$ и $F(H)$ изменяются от 0 до 1 на интервале $[0, H_f]$. Так как функция $f(H)$ неизвестна, то H_f также в общем случае неизвестна. Будем предполагать, что можно использовать некоторые оценочные значения, которые, если потребуется, могут быть пересмотрены после тест-восстановления. Будем предполагать также, что распределение экспозиции по глубине слоя $\varphi(z)$ известно.

Пусть сетка с узлами в точках $W_p = 0, H_f/H, 2H_f/H, \dots, H_f$, где $p = 0, 1, \dots, N_p$ и N_p есть число интервалов, делит интервал $[0, H_f]$ на N_p частей. Эта сетка имеет $N_p + 3$ линейно независимых сплайнов $q_m(H)$, где $m = 1, 2, \dots, N_p + 3$. Функция $f(H)$ может быть аппроксимирована следующим сплайном:

$$f(H) = \sum_{m=1}^{N_p+3} q_m(H) S_m, \quad (2)$$

где S_m — сплайн-вектор.

Заменим интеграл в правой части уравнения (1) числовой суммой. Мы получим систему уравнений

$$F(H_i) = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} f(H_i\varphi_\alpha) C_\alpha, \quad (3)$$

где $\varphi_\alpha = \varphi(t_\alpha)$ — вектор узлов в интервале $[0, 1]$; C_α — вектор весового фактора для узлов t_α , $\alpha = 1, 2, \dots, N_\alpha$; N_α — число узлов; H_i — вектор экспозиции, при котором измерена ХК $f(H_i)$; $i = 1, 2, \dots, N_i$; N_i — число точек, в которых измерена $F(H_i)$.

Отметим, что выбор вектора H_i до некоторой степени является произвольным и определяется аппаратурой, которая используется в эксперименте. Это дает возможность оптимизировать изложенный ниже метод восстановления $f(H)$.

Так как экспозиция внутри слоя может превышать наложенную экспозицию, неравенство $H_i \varphi_\alpha > H_f$ будет выполняться для некоторых индексов α , и, следовательно, аргумент окажется вне области определения сплайна. Пусть набор индексов может быть разделен на два поднабора: A_i (для которого $H_i \varphi_\alpha \leq H_f$) и B_i (для которого $H_i \varphi_\alpha > H_f$).

Система (3) может быть переписана в следующем виде:

$$F(H_i) = \sum_{\alpha \in A_i} f(H_i \varphi_\alpha) C_\alpha + \sum_{\alpha \in B_i} C_\alpha. \quad (4)$$

Вторая сумма в уравнении (4) получится при использовании $f(H) = 1$ при $H > H_f$. Подставляя ряды (2) в уравнение (4) и изменяя порядок суммирования, мы получаем набор линейных уравнений для определения вектора S_m :

$$\sum_{m=1}^{N_p+3} S_m Q_{im} = V_i, \quad (5)$$

где

$$Q_{im} = \sum_{\alpha \in A_i} q_m(H_i \varphi_\alpha) C_\alpha, \quad (6)$$

$$V_i = F(H_i) - \sum_{\alpha \in B_i} C_\alpha. \quad (7)$$

Результаты вычислений

Прежде чем восстанавливать ЭХК прямым путем, используя уравнения (4) — (6), рассмотрим некоторые детали измерения ХК при изменении оптической толщины слоя и решим прямую задачу определения $F(H)$ из уравнения (1) для модельной ЭХК.

Чтобы моделировать ЭХК, мы использовали приближение Пэйдэ

$$f(H) = \frac{(H/A)^B + (H/A)^{2B}}{1 + (H/A)^B + (H/A)^{2B}}, \quad (8)$$

где A и B — константы. Вычисления, проведенные ниже, выполнены для различных A и B .

Световое поле внутри слоя оценивалось в двухпоточковом приближении для диффузно-рассеянного света при облучении слоя параллельным световым пучком. Это приближение многократно изучено различными авторами. Установлено, что оно дает достаточно точные результаты для описания переноса света через среду с малым поглощением, такую, например, как неспрявленная фотографическая эмульсия. Отражения на границах слоя могут быть включены сравнительно простым способом, что и было сделано во многих работах.

На рис. 1 показаны распределения экспозиции по глубине, вычисленные по формулам двухпоточкового приближения для различных оптических толщин слоя и оптических параметров, типичных для микрокристаллов с диаметром 1,4 мкм при длине волны $\lambda = 436$ нм; альбедо $\Lambda = 0,959$, $\Lambda = \sigma/\epsilon$, где σ — коэффициент рассеяния и ϵ — коэффициент экстинкции; средний косинус угла рассеяния

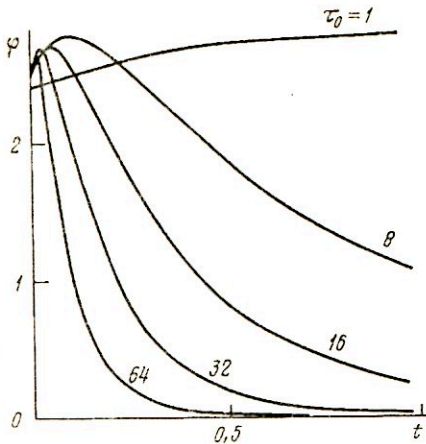


Рис. 1

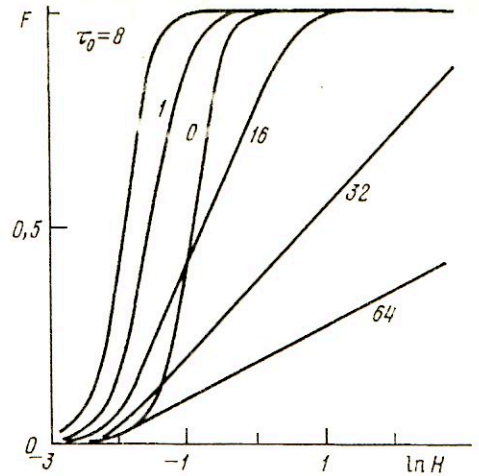


Рис. 2

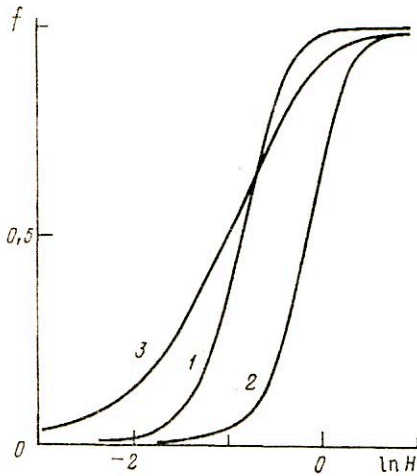


Рис. 3

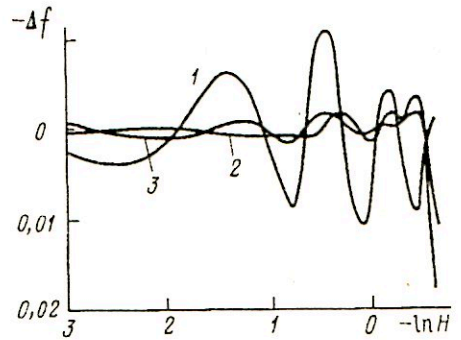


Рис. 4

Рис. 1. Распределение экспозиции по глубине слоя

Рис. 2. Зависимость характеристической кривой от оптической плотности

Рис. 3. Исходные модельные элементарные характеристические кривые: 1 — $A = 0,5$, $B = 3$; 2 — $A = 1$, $B = 3$; 3 — $A = 0,5$, $B = 1,5$

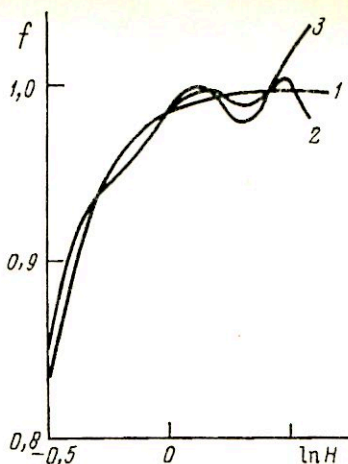
Рис. 4. Погрешности в восстановленных ЭХК: 1 — $A = 0,5$, $B = 3$; 2 — $A = 1$, $B = 3$; 3 — $A = 1,5$, $B = 1,5$

$g = 0,74$. На рис. 2 показаны соответствующие характеристические кривые $F(\lg H)$. Здесь и далее значения H даны в относительных единицах.

Функции $\varphi(t)$ слабо зависят от t при малых оптических толщинах $\tau_0 = \varepsilon z_0$ и уменьшаются с увеличением τ_0 . Это ведет к параллельному смещению ХК влево. Далее, неоднородное распределение экспозиции по слою становится все более выраженным при увеличении τ_0 . В результате ХК сдвигаются вправо и их наклон уменьшается.

Рассмотрим результаты восстановления ЭХК. На рис. 3 и 4 показаны исходные модельные ЭХК и ошибки восстановления согласно указанному выше алгоритму для светового режима, вычисленного для слоев с оптической толщиной $\tau_0 = 16$ и с теми же параметрами. При вычислениях использовали число узлов сплайна

Рис. 5. Зависимость восстановленных ЭХК от числа точек измерения n ; 1 — исходная ЭХК; 2 и 3 — восстановленная ЭХК при $n = 30$ и 20 соответственно



$N_p = 7$ при $H_f = 2$. ХК толстого слоя была смоделирована путем использования уравнения (1) в 31 точке; $H = e^{-3}, e^{-3+\Delta}, e^{-3+2\Delta}, \dots, e^3$, где $\Delta = 6/30$. Как видно из рис. 4, исходные и восстановленные ЭХК хорошо согласуются друг с другом. Расхождение наблюдается во вторых или третьих знаках.

Таким образом, предложенный метод позволяет восстанавливать ЭХК для точно известного распределения экспозиции по глубине. Однако как это распределение, так и ЭХК могут быть найдены только в некотором приближении. Поэтому мы проанализировали погрешности восстановления, возникающие вследствие неточности измерения ХК, неопределенности в задании распределения экспозиции по глубине слоя и ряда других причин.

Анализ погрешностей восстановления ЭХК

На рис. 5 восстановленные ЭХК представлены вблизи области насыщения с тем, чтобы показать погрешности в восстановлении ЭХК, которые в этом случае максимальны, в зависимости от числа точек n . Предполагается, что величина $H_f = 2$, функция $F(H)$ определена в точках $H = e^{-4}, e^{-4+\Delta}, e^{-4+2\Delta}, \dots, e^4$, где $\Delta = 4/n$; число узлов сплайна равно 7. Данные получены для $\Lambda = 0,959, g = 0,74, \tau_0 = 4$. При $n > 20$ погрешность восстановления ЭХК не превышает 2—5% при условии, что $H \sim H_f$. Линейная часть ЭХК имеет существенно меньшую погрешность. Погрешность заметно увеличивается при $n \leq 18$, что связано с неравномерным распределением экспериментальных точек в интервалах между узлами сплайна. Аналогичная зависимость погрешности от n существует и для эмульсий с другими характеристиками. Погрешность восстановления ЭХК может быть представлена величиной стандартного отклонения восстановленной ЭХК (\bar{f}) от исходной ЭХК (f)

$$\delta = \left\{ \sum_{i=1}^N (f_i - \bar{f})^2 / (N - 1) \right\}^{1/2}. \quad (9)$$

Рассмотрим влияние H_f на погрешность восстановления ЭХК. На рис. 6, а показаны ЭХК, восстановленные при $H_f = 0,5$; 2 и 3 для слов с $\Lambda = 0,759, g = 0,74, \tau_0 = 4$. Начальный выбор величины H_f представляет собой трудную задачу. Однако, как видно из рис. 6, внутри интервала $H \in 0 \div H_f$ ЭХК восстанавливается с достаточной точностью, так что поведение ЭХК при восстановлении может быть оценено; процедуру восстановления можно повторить, используя новые значения H_f .

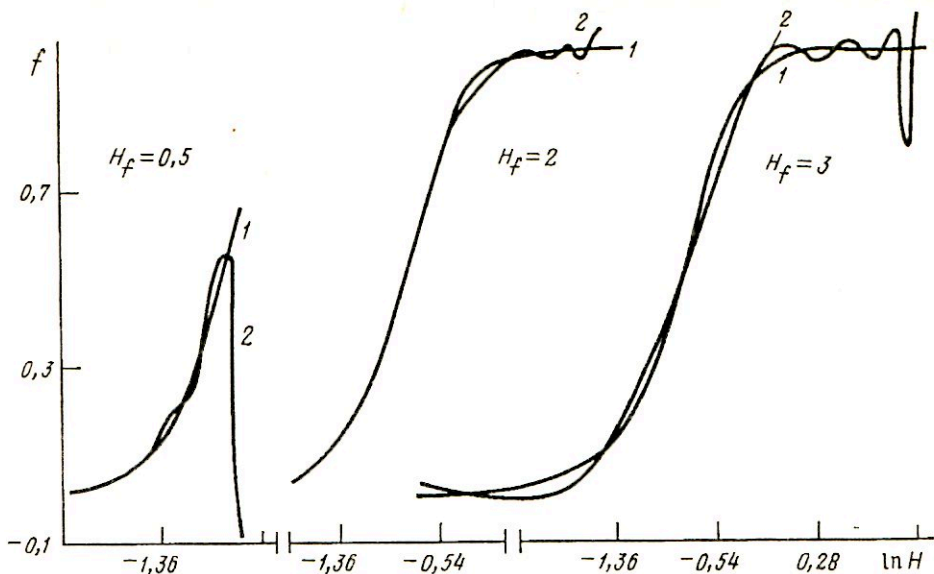


Рис. 6. Зависимость восстановленных ЭХК от выбора H_f : 1 — исходная ЭХК, 2 — восстановленная ЭХК

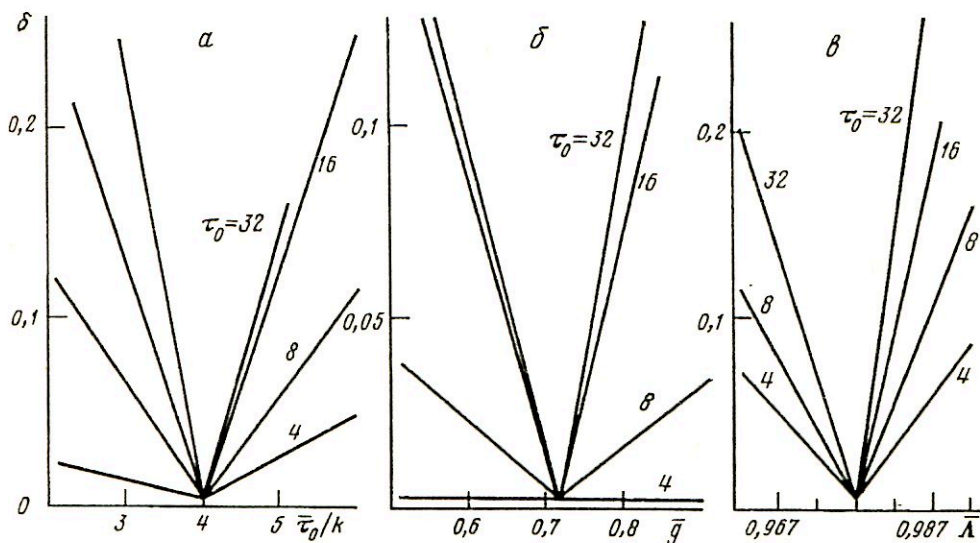


Рис. 7. Изменения погрешности восстановления δ при варьировании набора параметров для среды с $\Lambda = 0,977$, $g = 0,72$; а — варьирование $\bar{\tau}_0$, б — варьирование \bar{g} , в — варьирование Λ , $k = 1$ при $\tau_0 = 4$; $k = 1, 2, 4$ и 8 при $\tau_0 = 4, 8, 16$ и 32 соответственно

Оценим теперь ошибку, возникающую вследствие погрешности в параметрах оптической среды, которые определяют световой режим в слое. Погрешность опять-таки будет оцениваться стандартным отклонением δ восстановленной ЭХК. Так как световой режим в слое и распределение экспозиции по глубине можно оценить, используя оптические параметры Λ , g и τ_0 , погрешность восстановления ЭХК может быть вычислена как функция параметров $\bar{\Lambda}$, \bar{g} и $\bar{\tau}_0$, выбранных для восстановления. Зависимости δ от $\bar{\Lambda}$, \bar{g} и $\bar{\tau}_0$ приведены на рис. 7. Сравнение кривых показывает, что наиболее существенный вклад в погрешность восстановления ЭХК вносит альбеда. Увеличение оптической толщины слоя ведет к росту погрешности восстановления.

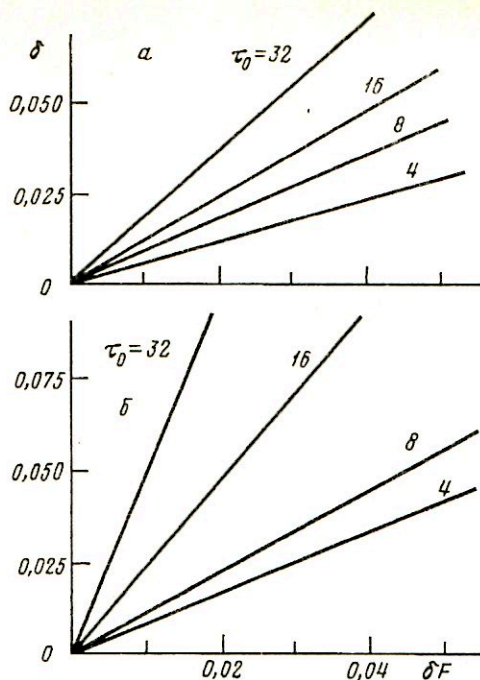


Рис. 8. Зависимость погрешности в определении ЭХК от погрешности δF определения ХК при $\Lambda = 0,99$, $g = 0,62$ (а) и $\Lambda = 0,959$, $g = 0,74$ (б)

Параметры Λ , g и τ_0 , используемые для расчетов распределения экспозиции по глубине, в общем случае определяются путем измерения коэффициентов отражения и пропускания и оптической толщины слоя. В этом случае функция $\varphi(z)$ на границах слоя известна с точностью до ошибок измерения отражательной и пропускательной способности. Большие ошибки возникают при измерении оптической толщины слоя. Оценим ошибку установления распределения экспозиции по глубине, обусловленную погрешностями в величинах Λ , g и τ_0 при условии, что коэффициенты пропускания и отражения постоянны. Чтобы оценить эти погрешности, мы задали значения Λ , g и τ_0 , определили $\varphi(t)$ и вычислили ХК слоя из уравнения (1) для модельной ЭХК. Затем, полагая $\tau_{0\Delta} = \tau_0 + \Delta\tau_0$, где τ_0 — ошибка в задании оптической плотности, мы нашли значения Λ_Δ и g_Δ , обеспечивающие постоянство отражательной способности R и пропускания T . Новая функция $\varphi_\Delta(z)$ была вычислена для новых параметров и ЭХК была восстановлена из этой функции.

Рассмотрим теперь ошибки, возникающие вследствие неточностей в задании ХК $F(H)$. Погрешности восстановления будут определяться величиной δ , определяемой из уравнения (9). На рис. 8, а и б величина δ показана как функция δF , которая в свою очередь определяется уравнением

$$\delta F = \left\{ \sum_{i=1}^N (\Delta F_i)^2 / (N - 1) \right\}^{1/2}, \quad (10)$$

где ΔF_i — погрешность определения F_i , N — число измерений.

Как видно из этих рисунков, зависимость δ от δF приблизительно линейна при $\delta F = 0 \div 0,05$. Увеличение поглощения среды ведет к росту δF .

УДК 771.531.778.33

© 1995 г. В. А. ЛОЙКО, В. В. БЕРДНИК

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕНТГЕНОВСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ЭКСПОНИРОВАННЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ ЭКРАНАМИ

Предложена модель для расчета сенситометрических характеристик рентгеновских фотоматериалов при экспонировании светом усиливающих люминесцентных экранов. Модель основана на использовании двухпоточкового приближения для светового режима в фотослоях и содержит параметры, характеризующие систему люминесцентный экран—фотографический материал. Показано, что модель корректно описывает изменения сенситометрических характеристик фотографического материала при варьировании световой эффективности экранов, массы эмульсии и других параметров. Модель может быть использована для оптимизации характеристик комплекса фотоматериал—усиливающие экраны и для предсказания сенситометрических свойств таких систем.

Модель для описания характеристической кривой

Характеристическая кривая (ХК) фотографического материала и распределение экспозиции по глубине слоя связаны следующим соотношением:

$$D(H) = \int_0^{z_0} f(H\varphi(z)) \frac{dz}{z_0}, \quad (1)$$

где $D(H)$ — относительная оптическая плотность проявленного и фиксированного материала, являющаяся функцией экспозиции H (исследуемая характеристическая кривая); $f(H)$ — относительная оптическая плотность проявленного материала с малой оптической плотностью, когда все микрокристаллы находятся при одинаковых условиях экспонирования (элементарная ХК); $\varphi(z) = H(z)/H$; $H(z)$ — экспозиция на глубине z ; z_0 — толщина слоя.

Чтобы определить ХК $D(H)$ при заданных $F(H)$ и структуре материала, необходимо выбрать модель светового режима в фотоматериале при экспонировании и вычислить $\varphi(z)$.

Схема экспонирования приведена на рис. 1. Фотоматериал состоит из двух эмульсионных слоев I и II (которые в общем случае могут быть различными), нанесенных на обе стороны оптически прозрачной подложки III, которая помещена между двумя эмульсионными экранами IV и V. Экраны расположены вблизи фотослоев, так что существуют тонкие воздушные промежутки VI и VII между эмульсионными слоями и экранами. Экспонирование производится со стороны верхнего экрана IV. Рентгеновское излучение проходит сквозь экран IV, фотографический материал и попадает на экран V. В результате этого в экранах IV и V возбуждается видимое излучение, которое, попадая на фотослой I и II, производит экспонирование микрокристаллов галогенидов серебра.

Люминесцентный экран и фотографический слой являются дисперсными средами с сильным рассеянием в видимой области спектра. Поэтому для описания распределения в них излучения должна быть использована модель многократного рассеяния. Для моделирования светового режима мы будем использовать двух-

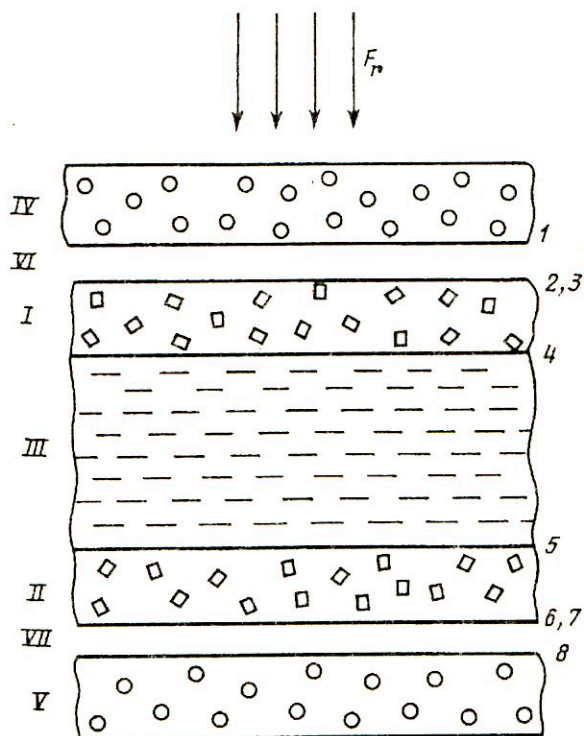


Рис. 1. Схема экспонирования фотографического материала; 1 — нижняя граница верхнего эмульсионного слоя; 2 и 3 — верхняя и нижняя стороны границы верхнего эмульсионного слоя с воздухом; 4 и 5 — верхняя и нижняя стороны границы между подложкой и эмульсионным слоем; 6, 7, 8 — верхняя граница нижнего экрана; I и II — верхний и нижний слои фотографического материала; III — подложка; IV и V — люминесцентные экраны; VI и VII — воздушные промежутки между экранами и фотографическим слоем

потокосовое приближение, в котором прямое и рассеянное излучение расщепляется на два потока, направленных вниз и вверх. При этом прямое излучение ослабляется согласно закону Бугера, а для нахождения интенсивности рассеянного излучения используются уравнения баланса и приближенные соотношения теории переноса излучения.

Верхний люминесцентный экран, облучаемый рентгеновским излучением, эмиттирует поток излучения видимого света. Его величина определяется световым выходом B_1 верхнего экрана, т. е. долей энергии рентгеновского излучения, которая поглощается экраном и преобразуется в энергию видимого излучения.

Далее мы будем рассматривать излучение в видимой области спектра при некоторой данной длине волны λ . Кроме люминесцентного излучения должен учитываться также поток излучения от граничных поверхностей экрана, который пропорционален коэффициенту рассеянного отражения экрана C_1 . Общий световой поток от экрана проходит через воздушный зазор VI и попадает на эмульсионный слой. Часть радиации отражается (A_1 — коэффициент отражения рассеянного излучения, падающего на границу раздела желатина — воздух с внешней стороны фотослоя), остальная часть проходит внутрь эмульсионного слоя. Так как коэффициент преломления желатины в видимой области спектра составляет $n_g \sim 1,52$, излучение, попадающее внутрь фотослоя, распределено внутри конуса с углом $\alpha \approx 42^\circ$. В данной модели предполагается, что это прямое излучение распространяется вдоль конической поверхности с углом $\alpha/2 = 21^\circ$. После

прохождения через фотослой и подложку, имеющую пренебрежимо малое поглощение, часть излучения отражается в слой с коэффициентом отражения Френеля A . Прямое излучение является источником рассеянного излучения. Часть рассеянного излучения, падающего на границу раздела желатина—воздух, отражается в слой с коэффициентом отражения A . Другая часть выходит из слоя в виде диффузионного излучения и участвует в многократных перерождениях между люминесцентным экраном и фотослоем. Нижний экран характеризуется величиной светового выхода B_2 и имеет коэффициент рассеянного отражения C_2 .

Вычисление распределения экспозиции в слое. Основные соотношения

В предлагаемой модели действующая на глубине z слоя экспозиция состоит из трех частей: экспозиции, вызванной действием рентгеновского излучения, и экспозиций, вызванных прямым и рассеянным излучением. Она может быть записана в форме

$$H(z) = H \left\{ T_{rel} m e^{-kz} + \frac{1}{F_r} \frac{1}{\cos 21^\circ} [F_c^+(z) + F_c^-(z)] + \frac{2}{F_r} [F_d^+(z) + F_d^-(z)] \right\}. \quad (2)$$

Здесь F_r — поток рентгеновского излучения; m — эффективность использования рентгеновского излучения, т. е. доля энергии рентгеновских лучей, поглощаемая в слое и образующая скрытое изображение; T_{rel} — пропускание рентгеновского излучения верхним люминесцентным экраном; k_r — коэффициент ослабления рентгеновского излучения фотоэмульсией; $F_c^+(z)$ и $F_c^-(z)$ — потоки прямого излучения (света), распространяющиеся вниз и вверх соответственно; $F_d^+(z)$ и $F_d^-(z)$ — потоки рассеянного излучения, распространяющиеся вниз и вверх; H — экспозиция рентгеновского излучения, наложенная на верхний экран.

Чтобы найти рассеянные радиационные потоки, мы можем мысленно нарисовать внутри первого слоя плоскость, перпендикулярную оси z , и составить уравнение баланса в этой плоскости:

$$\begin{aligned} F_d^+ &= F_{d3}^+ t_{1dd} + F_{c3}^+ t_{1cd} + F_d^- r_{1dd} + F_c^- r_{1cd}, \\ F_d^- &= F_{d4}^- t_{2dd} + F_{c4}^+ t_{2cd} + F_d^- r_{2dd} + F_c^- r_{2cd}, \end{aligned} \quad (3)$$

где F_c^+ и F_c^- — потоки прямой радиации вниз (плюс) и вверх (минус); F_d^+ и F_d^- — потоки рассеянного излучения на глубине z ; t_{1dd} и r_{1dd} — коэффициенты рассеянного пропускания и отражения рассеянного излучения для верхнего полуслоя; t_{2dd} и r_{2dd} — соответствующие коэффициенты для нижнего полуслоя; t_{1cd} и r_{1cd} — коэффициенты рассеянного пропускания и отражения направленного излучения для верхнего полуслоя; t_{2cd} и r_{2cd} — соответствующие коэффициенты для нижнего полуслоя; F_{dn}^+ и F_{dn}^- — потоки рассеянного излучения на границе раздела с номером n ; F_{cn}^+ и F_{cn}^- — направленные потоки излучения на границе раздела n .

Аналогичная система может быть получена, если мы пересекем поверхность внутри второго эмульсионного слоя между поверхностями 5 и 6:

$$\begin{aligned} F_d^+ &= F_{d5}^+ t_{1dd} + F_{c5}^+ t_{1cd} + F_d^- r_{1dd} + F_c^- r_{1cd}, \\ F_d^- &= F_{d6}^- t_{2dd} + F_{c6}^- t_{2cd} + F_d^+ r_{2dd} + F_c^- r_{2cd}. \end{aligned} \quad (4)$$

Чтобы найти потоки из этих уравнений, необходимо знать потоки на границах раздела 1—8. Составив уравнения баланса на границах раздела 1—8, мы получили некоторую систему (здесь не приводится). Коэффициенты системы зависят от ранее введенных параметров и от параметров, характеризующих поглощение и

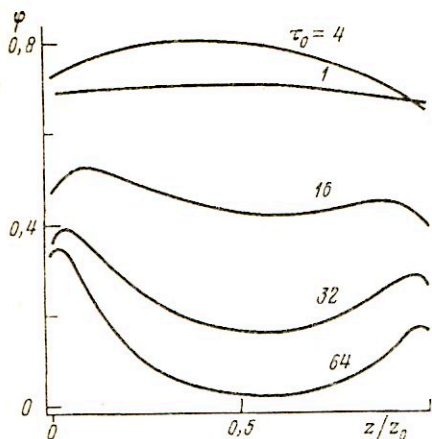


Рис. 2

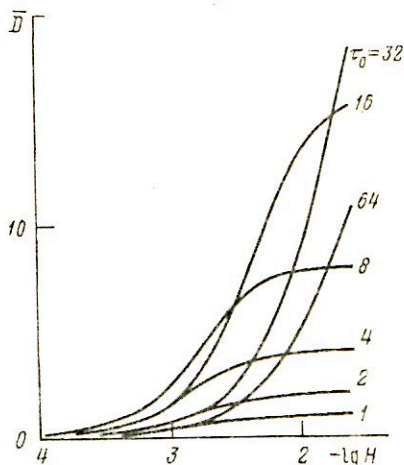


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость φ от z/z_0 при различных τ_0 для $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 0,99$, $g_1 = g_2 = 0,7$, $m = 0,01$, $k/\epsilon = 0,01$; $B_1 = B_2 = 0,5$, $A_1 = 0,1$, $A_2 = 0,6$, $A = 0,04$; $C_1 = C_2 = 0,9$
 Рис. 3. Характеристические кривые. Обозначения см. рис. 2

рассеяние света в фотозмульсионных слоях I и II. Такими параметрами являются Λ_1 и Λ_2 — альбедо первого и второго слоев; g_1 и g_2 — средние косинусы углов рассеяния для фазовых функций рассеяния первого и второго слоев; ϵ_1 и ϵ_2 — показатели ослабления первого и второго слоев; z_1 и z_2 — толщины первого и второго слоев соответственно.

Результаты

Обратимся теперь к результатам вычислений сенситометрических характеристик для случая, когда на обе стороны подложки нанесена одна и та же эмульсия. Пусть слой фотозмульсии содержит микрокристаллы диаметром $\sim 0,5$ мкм. Мы вычислили распределение экспозиции по глубине для слоев различной толщины $\tau_0 = \epsilon z_0$ (ϵ — коэффициент ослабления). Полученные данные представлены на рис. 2. Видно, что при достаточно больших толщинах z_0 существуют два максимума. Вычисления показали, что чем меньше поглощение слоя, тем резче они выражены.

Результаты вычислений зависимости оптической плотности проявленного слоя от экспозиции при различной оптической толщине представлены на рис. 3. При увеличении оптической толщины непроявленного слоя ХК сначала сдвигается влево, затем она сдвигается вправо. Такое смещение ХК является результатом изменений в структуре светового поля в фотослое. Оно означает, что сначала фоточувствительность увеличивается и достигает своего максимума; затем уменьшается и ее величина остается постоянной, как показано на рис. 4, который построен на основании данных по ХК для фотословес различной толщины. Эксперимент дает аналогичные результаты.

Увеличение световой эффективности люминесцентных экранов и их коэффициентов отражения ведет к увеличению чувствительности. Количественные данные приведены на рис. 5 и 6, где D_{\max} — максимальная оптическая плотность проявленного слоя. Влияние коэффициента отражения люминесцентного экрана на ХК уменьшается с ростом толщины слоя, так как увеличивается количество света, поглощенного слоем. Световая эффективность люминесцентных экранов влияет на изменения ХК одинаковым образом при всех значениях оптических плотностей.

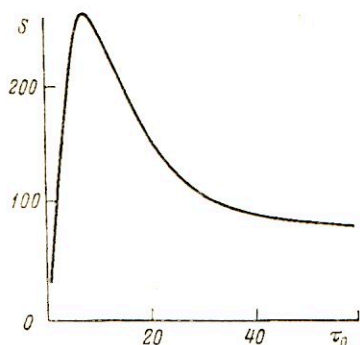


Рис. 4

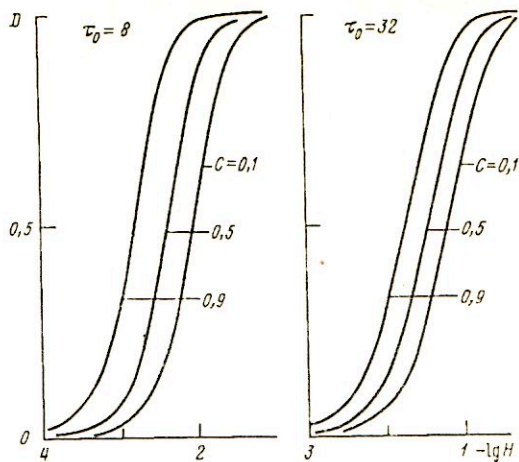


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость светочувствительности S (относительные единицы) от τ_0 при тех же параметрах, что и на рис. 2

Рис. 5. Зависимость D от $\lg H$ (H в относительных единицах) при различных коэффициентах отражения экранов $C = C_1 = C_2$; $\Lambda = 0,99$; $g = 0,7$, $m = 0,01$, $A_1 = 0,1$, $A_2 = 0,6$, $A = 0,04$, $B_1 = B_2 = 0,5$

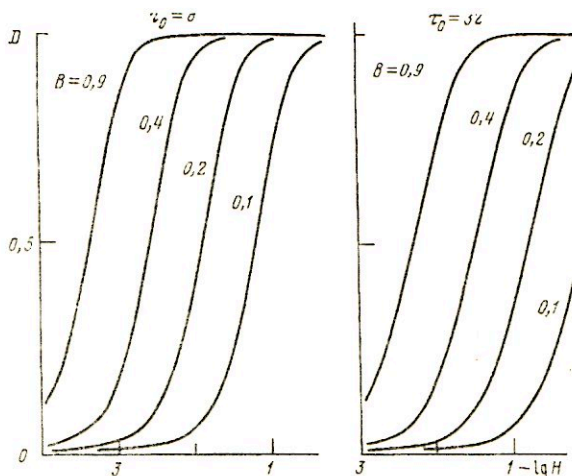


Рис. 6. Зависимость D от $\lg H$ (H в относительных единицах) при различных световых эффективностях экранов $B = B_1 = B_2$; $\Lambda = 0,99$, $g = 0,7$, $m = 0,01$, $A_1 = 0,1$, $A_2 = 0,6$, $A = 0,04$, $C_1 = C_2 = 0,9$

Заключение

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что рассмотренная модель учитывает основные оптические параметры, определяющие формирование сенситометрических свойств рентгеновских материалов при экспонировании излучением люминесцентных усиливающих экранов. Она может быть использована для решения проблем оптимизации характеристик комплекса пленка — усиливающий экран и предсказания сенситометрических свойств таких систем.

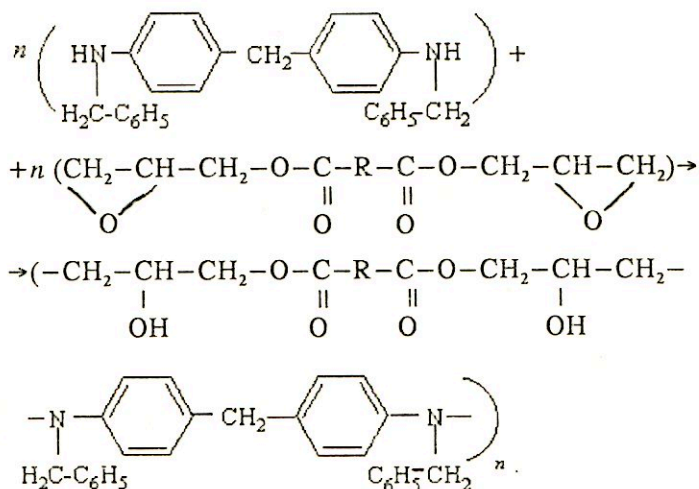
УДК 772.93

© 1995 г. А. В. ВАННИКОВ

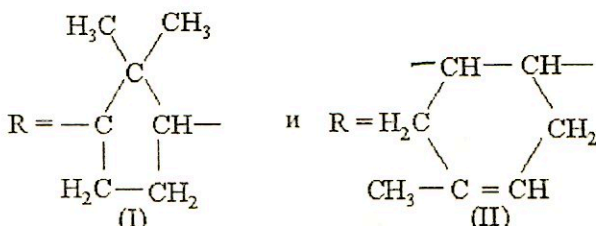
ФОТОХИМИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Приведен краткий обзор работ, посвященный следующим вопросам фотохимической сенсibilизации фотопроводящих полимеров: а) синтезу полигидроксиаминоэфиров и исследованию генерации и транспорта носителей заряда в этих полимерах; б) изучению спектральных характеристик комплексов с переносом заряда, образующихся в этих полимерах, и фотографических процессов, приводящих к образованию окрашенных продуктов — спектральных сенсibilизаторов; в) исследованию электрофотографических характеристик исходных и модифицированных полимерных пленок.

Механизм фотогенерации и транспорта дырок в полигидроксиаминоэфирах (ПГА) был исследован электрофотографическим и времяпролетным методами [1]. Благодаря значительной фотопроводимости и хорошим пленкообразующим свойствам ПГА оказались перспективными полимерами для применения в электрофотографии. Основанные на N,N'-дибензилпроизводных ариламинов и диглицидиловых эфирах дикарбоновых кислот, ПГА были синтезированы в гомогенном расплаве эквимолькулярной смеси реагентов при 100—120° С в течение 10—20 ч [2] по схеме



В данной работе были изучены полимеры, в которых



Полимеры имеют молекулярную массу (M) в пределах 1200—6000 и степень полимеризации n в пределах 2—9. Несмотря на низкие значения M , пленки ПГА обладают хорошими физико-механическими характеристиками. Пленочные образцы были приготовлены растворением ПГА или смесей ПГА и RCBr_3 в CHCl_3 и поливом раствора на покрытую Ni полиэтилентерефталатную или стеклянную подложку. Толщина пленок составляла 2—15 мкм.

Эффективность фотогенерации η_λ вычислялась из фотоиндуцированных разрядных кривых (ФИРК) (полученных после заряжения свободной поверхности пленок коронным разрядом) по формуле

$$\eta_\lambda = \Delta U \epsilon_0 \epsilon v / Le \Delta t P_\lambda (1 - 10^{-D}),$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость пленки; P_λ — интенсивность монохроматического излучения, D — оптическая плотность, ΔU — измеренное уменьшение разности потенциалов за время экспонирования Δt . Электрофотографическая (ЭФ) чувствительность S_λ была найдена по формуле

$$S_\lambda = (P_\lambda \Delta t)^{-1},$$

здесь было использовано значение Δt , при котором величина ΔU составляет 20% от начального поверхностного потенциала. В этих условиях временная зависимость поверхностного потенциала близка к линейной. Предполагается, что η_λ не изменяется с уменьшением поверхностного потенциала U и электрического поля $F = U/L$ в пределах 20%.

Измерения дрейфовой подвижности μ были проведены известным времяпролетным методом. На свободную поверхность полимерной пленки термическим испарением в вакууме наносили генерационный слой Se и затем полупрозрачный золотой электрод. Носители заряда генерировались в селене импульсом азотного лазера ($\lambda = 337$ нм, длительность импульса 10 нс) и инжектировались электрическим полем в полимерный слой. Было найдено, что подвижными в этих полимерах являются дырки, величина μ определялась по формуле

$$\mu = L / Ft_r,$$

где t_r — время пролета дырок через пленку, определяемое из кривой переходного тока. Переходный ток имеет две особенности, обычно наблюдаемые в органических транспортных слоях: 1) плато, по-видимому, свидетельствующее о гауссовом транспорте, 2) падающий участок, более широкий, чем можно ожидать, исходя из значений коэффициента диффузии. Значение t_r определяется в точке пересечения касательных к этим двум участкам. Измеряли подвижность дырок в пленках ПГА с молекулярной массой M от 1700 до 5760. С увеличением M величина μ растет. Это может быть связано с тем, что одновременно уменьшается концентрация концевых групп полимерных цепей, которые являются ловушками носителей заряда [2]. Температурные зависимости μ подчиняются уравнению Гилла — Пфистера:

$$\mu = \mu_0 \exp \left\{ (1/k) [- (E_0 - \beta F^{0.5})] (T^{-1} - T_0^{-1}) \right\},$$

при этом константа T_0 увеличивается с ростом M и равна 320, 338 и 382 К для полимеров с $M = 1700, 3420$ и 5760 соответственно.

Введение в ПГА галогенсодержащих акцепторов, например CBr_4 или $\text{CBr}_3 - \text{S}(\text{O}_2) - \text{CBr}_3$ (RCBr_3), дает возможность получить новые свойства и расширить области применения этих пленочных систем. Введение электронных акцепторов в пленки ПГА, вплоть до концентрации 32 мас.%, не изменяет подвижность дырок, которая равна $6,3 \cdot 10^5$ см²/(В·с), при $F = 5 \cdot 10^5$ В/см, $T = 296$ К. В спектрах поглощения ПГА, содержащих RCBr_3 , появляется новая полоса в области 300—480 нм, которая принадлежит комплексу с переносом заряда (КПЗ), образованному между RCBr_3 и электронодонорной аминогруппой полимерной

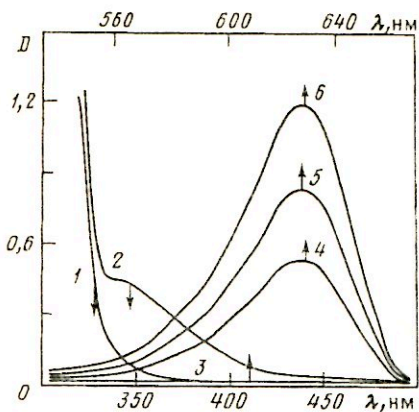


Рис. 1

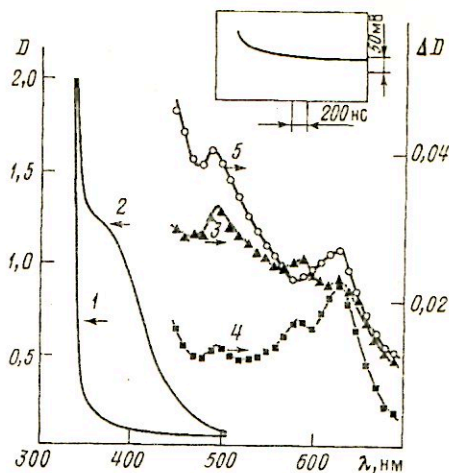


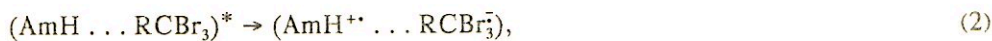
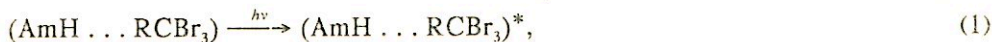
Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения пленки II (1), пленки II, содержащей CBr_4 (32 мас. %), посл. УФ-облучения в течение 0 (2, 3), 3 (4), 5 (5) и 7 с (6). Толщина пленок 6,0—6,5 мкм

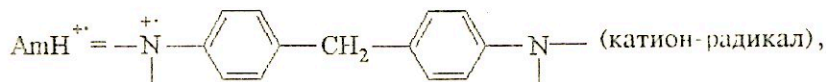
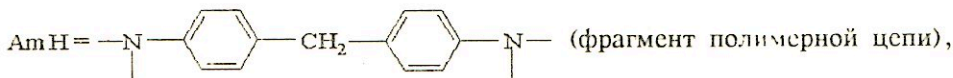
Рис. 2. Спектры поглощения пленки ПГА (1), пленки ПГА, содержащей 10 мас. % CBr_4 , (2). Короткоживущие спектры пленок ПГА, содержащих 10 мас. % CBr_4 , при 293 К сразу после действия лазерного импульса (3), спустя 1,5 мкс (4); при 77 К сразу после действия лазерного импульса (5). На вставке кинетика изменения пропускания на длине волны 490 нм, 100% пропускания соответствует 3,0 В. Толщина пленок 50 мкм [4]

цепи (рис. 1, кривая 2). Интенсивное облучение в этой области индуцирует перенос заряда в комплексе и генерацию связанной ионной пары, за которой следует образование окисленного фрагмента полимерной цепи типа гидрола Михлера, имеющего полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 630$ нм (рис. 1, кривые 4—6). Пленки других ПГА имеют аналогичные спектры поглощения.

Механизм фотолиза ПГА в присутствии акцептора был детально исследован [3, 4]. Общая схема фотолиза диаминного фрагмента полимерной цепи представлена следующими реакциями:



где



Как видно, переход от ПГА к стабильному окисленному окрашенному продукту Am^+ происходит после поглощения света комплексом в результате последовательного отрыва электрона и атома водорода. Реакция (3) была изучена методом наносекундного импульсного фотолиза ($\lambda = 353$ нм, длительность импульса 10 пс) [4]. Как показано на рис. 2, при комнатной температуре поглощение стабильного окрашенного продукта Am^+ появляется вместе с двумя полосами короткоживущих частиц AmH^{++} и Am^+ , поглощающих при 490 и 590 нм соответственно, и таким образом реакция состоит из двух последовательных стадий: потеря протона и затем электрона. При 77 К только полосы поглощения AmH^{++} и Am^+ наблюдались сразу после лазерного импульса. В этом случае образование Am^+ происходит в результате отрыва от катион-радикала атома водорода. Такие различия в механизме превращения AmH^{++} связаны с особенностями поведения полимерной матрицы при низкой температуре [4].

При возбуждении КПЗ свободные дырки (AmH^{++}) генерируются наряду с фотохимическим процессом по реакции (3) при диссоциации связанных ионных пар. При УФ-возбуждении ПГА носители заряда генерируются по реакции



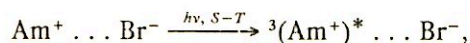
Транспорт дырок можно представить в виде



На рис. 3 показаны спектральные зависимости S_λ пленок I с RCV_4 до и после фотолиза. Кривые спектральной чувствительности хорошо коррелируют со спектрами поглощения. При $\lambda < 360$ нм спектр представляет собой суперпозицию полос поглощения ПГА и КПЗ. С уменьшением длины волны вклад поглощения ПГА в суммарный спектр увеличивается. Благодаря появлению поглощения КПЗ в ближней УФ- и видимой областях кривая спектральной чувствительности смещается в длинноволновую область при введении акцептора.

При измерениях ФИРК в присутствии RCV_3 процесс генерации свободных дырок конкурирует с реакцией образования Am^+ (реакция (3)), однако ЭФ-чувствительность на четыре порядка превышает фотохимическую. Это обеспечивает стабильность ЭФ-характеристик при многократных измерениях ФИРК. Фотохимическая чувствительность к УФ-излучению полностью исчезает, когда RCV_3 удаляется из слоя в результате обработки органическими растворителями или нагревания до 80—100° С.

Благодаря присутствию электронодонорных аминогрупп AmH после поглощения фотона (630 нм) происходит электронный перенос между возбужденным Am^+ и AmH [3, 6]:



Очевидно, RCV_3 не оказывает влияния на эти реакции. Большая концентрация AmH обеспечивает высокую эффективность образования термализованных электрон-дырочных пар при облучении в полосе поглощения Am^+ . Одновременно, как видно из рис. 3 (кривая 3), величина S_λ уменьшается в области поглощения КПЗ. Рисунок 3 также показывает, что Am^+ является эффективным сенсibilизатором ЭФ-чувствительности к красному свету. Полесвая зависимость $\eta_\lambda(E)$ удовлетворительно описывается уравнением Онсагера [2, 3, 6] с двумя параметрами: η_0 — эффективность генерации электрон-дырочных пар и r_0 — начальное расстояние разделения в паре. Экспериментальные точки для пленок II в присутствии и без Am^+ , который является спектральным сенсibilизатором, ложатся на одну кривую с $r_0 = 2,5$ нм и $\eta_0 = 0,05$ при возбуждении в полосе поглощения КПЗ ($\lambda = 380$ нм). Следовательно, в этом случае Am^+ не влияет на

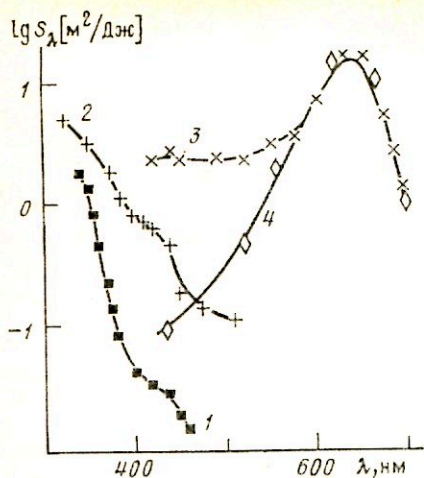


Рис. 3

a

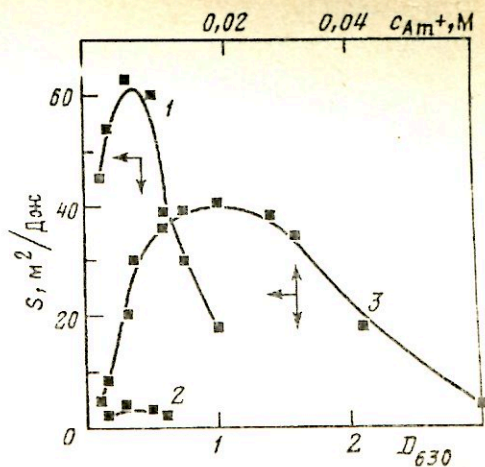
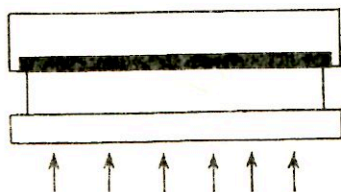


Рис. 5

b

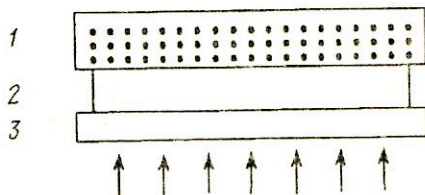


Рис. 4

Рис. 3. Спектральные зависимости спектральной ЭФ-чувствительности S_λ пленки I (1), пленки I, содержащей СВГ₄ (32 мас.%) до (2) и после УФ-облучения в течение 3 с (3) и последующей термической обработки (4). Начальный поверхностный потенциал +200 В, толщина пленок 5,5–6,5 мкм, $D_{630} = 0,3$

Рис. 4. Схема фотохимической сенсibilизации ЭФ-пленок: *a* — фотолит сильно поглощающим светом ($\lambda = 313$ нм) с образованием неоднородно распределенного сенсibilизатора Am^+ (тип 1); *b* — фотолит слабо поглощающим светом ($\lambda = 380$ нм) с образованием однородно распределенного Am^+ (тип 2); 1 — прозрачная подложка, 2 — полупрозрачный электрод, 3 — пленка ПГА

Рис. 5. Зависимости ЭФ-чувствительности от оптической плотности в максимуме поглощения Am^+ для пленок I типа 1 (1, 2) и типа 2 (3) при положительно (1, 3) и отрицательно (2) заряженной поверхности

процесс фотогенерации носителей заряда. Полевые зависимости η_λ при облучении пленки I, содержащей различные концентрации Am^+ , в максимуме поглощения Am^+ ($\lambda = 630$ нм) дают $\eta_0 = 1$ при всех концентрациях Am^+ , но величина τ_0 уменьшается с возрастанием концентрации Am^+ и равняется 2,2; 2,0 и 1,9 нм для $D_{630} = 0,02; 0,8$ и 1,5 соответственно. Этот эффект связывается с перекрыванием соседних пар по мере увеличения их концентрации. Интересно отметить, что с увеличением концентрации Am^+ значение μ уменьшается более чем на порядок ($\mu = 2,4 \cdot 10^{-6}$ см²/(В·с) при $D_{630} = 0,85$, $F = 5 \cdot 10^5$ В/см, $T = 296$ К, $t_T = 4,2 \cdot 10^{-2}$ с). Это может быть обусловлено образованием дополнительных дырочных ловушек. Короткое время t_T обеспечивает отсутствие увеличения остаточного заряда поверхности при быстром циклировании.

Как показано на рис. 4, с помощью рассмотренных выше фотохимических реакций можно получить фотопродукт — сенсibilизатор Am^+ в тонком приповерхностном слое (тип 1) или во всем объеме пленки (тип 2), применяя УФ-излучение в области сильного (313 нм) или слабого (380 нм) поглощения пленки соответственно (рис. 1). Таким образом, фотохимическое окисление ЭФ-пленок на основе ПГА позволяет изготавливать двухслойные пленки, не содержащие физической границы раздела между генерационным и транспортным слоями. В обычных двухслойных ЭФ-пленках эта граница раздела существенно уменьшает эффективность инжекции носителей заряда из генерационного слоя в транспортный [7]. Рисунок 5 демонстрирует зависимости S от оптической плотности сенсibilизатора D_{630} при положительном и отрицательном потенциале поверхности пленок типа 1 и 2. Как видно, тип 1 имеет большее максимальное значение S и при меньшей величине D_{630} , чем тип 2. На рис. 5 показана также концентрационная зависимость S для пленки типа 2, максимальное значение S достигается при концентрации сенсibilизатора $2 \cdot 10^{-2}$ М (коэффициент экстинкции был принят равным $1 \cdot 10^5$ (М·см) $^{-1}$ [1]). Вследствие незначительной толщины генерационного слоя в типе 1 значение t_r определяется подвижностью μ , характерной для ПГА, не содержащего сенсibilизатор Am^+ .

Таким образом, на основе ПГА были разработаны ЭФ-пленки, в которых подвижными являются дырки. Допирование этих пленок электронными акцепторами делает их чувствительными к синей области спектра. Благодаря образованию КПЗ в пленках был реализован процесс фотохимической сенсibilизации пленок ГПА, что позволяет сенсibilизировать пленки к красному свету. Используя слабо и сильно поглощающееся излучение, можно генерировать сенсibilизатор, однородно и неоднородно распределенный по толщине пленки. В последнем случае были получены двухслойные пленочные структуры без физической границы раздела между генерационным и транспортным слоями. Эти пленки характеризуются большей ЭФ-чувствительностью и меньшим временем пролета носителей заряда, чем монослойные.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-5703) и Международного научно-технического центра (грант ISTC No0.15-PP).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vannikov A. V., Kryukov A. Yu. // J. Inf. Rec. Mater. 1990. V. 18. № 5. P. 341.
2. Пахратдинов А. А., Крюков А. Ю., Ваншиков А. В. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1993. Т. 38. № 3. С. 56.
3. Kryukov A. Yu., Pakhratdinov A. A., Vannikov A. V. et al. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 72.
4. Tkachev V. A., Malt'zev E. I., Vannikov A. V., Kryukov A. Yu. // Res. Chem. Intermed. 1990. V. 13. P. 7.
5. Степанов Б. И. // Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1977. С. 44.
6. Vannikov A. V., Grishina A. D., Tedoradze M. G. et al. // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. P. 761.
7. Pai D. M., Springett B. E. // Rev. Modern Phys. 1993. V. 65. № 1. P. 163.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина РАН,
Москва

Поступила в редакцию
06.10.94

ТЕХНИКА И ПРАКТИКА ФОТОГРАФИИ**НЕБО И ВОДНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ В ПЕЙЗАЖЕ**

Одна из главных отличительных особенностей фотопейзажа — его правдивость. В живописи, рисунке допустима любая фантазия автора, тогда как фотографический пейзаж — фиксация реальной действительности. Сознание того, что изображенная на снимке картина создана не воображением автора, а выхвачена затвором фотоаппарата из жизни, способно более глубоко воздействовать на зрителя, особенно если фотопейзаж выполнен на высоком художественном уровне. В хорошем пейзаже зритель должен не просто увидеть, но и как бы почувствовать бездонную высоту неба, освежающую прохладу воды в жаркий летний день, пушистую мягкость снежного сугроба после зимней метели, услышать шум дождя или шорох опадающей листвы в осеннем лесу. Такого впечатления от снимка можно добиться только в том случае, если все элементы натурной среды на нем будут выглядеть естественно и убедительно правдиво.

Натурная среда — это окружающие нас элементы природы: земля, небо, вода, лес, а также различные природные явления, такие как дождь, снегопад, туман, ветер и т. п. Естественность передачи на снимках натурной среды зависит не только от наблюдательности фотографа, его умения оценить и отобрать наиболее яркие и выразительные моменты в жизни природы. Создание художественного пейзажа немыслимо без хорошего владения фотографической техникой, умения правильно выбрать в каждом конкретном случае точку съемки, объектив, светофильтр, выдержку и диафрагму. Художественная ценность фотопейзажа во многом определяется тем, насколько естественно в нем выглядят небо и различные природные водоемы.

Небо, облака. Небо является естественной, а поэтому неотъемлемой частью почти каждого пейзажа. Покрытое ослепительно белыми кучевыми облаками в летний полдень или темными, рваными, стремительно мчащимися по ветру тучами в осеннюю непогоду, оно не только украшает пейзаж, но и помогает более точно передать на снимке состояние природы, создать определенное настроение, без чего хороший пейзаж просто немыслим. Поэтому художественная выразительность пейзажного снимка во многом определяется умением его автора должным образом изображать в своих работах небо. У неопытных фотолюбителей оно часто получается на снимках совершенно белым, или, как говорят фотографы, «бумажным». Это очень большой недостаток любого снимка на природе, тем более такое изображение неба совершенно недопустимо в художественной фотографии. Белое небо на фотоснимке вступает в противоречие с его фактическим восприятием в жизни: даже в пасмурную погоду оно кажется нам серым, не говоря уж о темно-синем небе, какое бывает при безоблачной погоде и высокой прозрачности воздуха. Совершенно белое небо на снимке обескураживает зрителя своей неестественностью, вызывает чувство неправдоподобия.

Не меньшую опасность таит в себе и слишком темное изображение неба, что чаще всего является следствием применения при съемке излишне плотных желтых или оранжевых светофильтров. Для нас привычно, что небо почти всегда светлее самого пейзажа, поскольку естественный свет идет сверху, хотя иногда бывают и исключения, например при съемке зимних пейзажей, когда небо в направлении съемки покрыто темными тучами, а с противоположной стороны туч нет. В этом случае земля за счет высокой отражательной способности снега может выглядеть намного светлее неба. Аналогичные картины наблюдаются перед грозой, когда черные тучи, надвигаясь со стороны, противоположной солнцу, повисают над самой землей. При этом освещаемый

солнцем пейзаж также может казаться светлее неба. Поскольку все темное у нас ассоциируется с чем-то тяжелым, о таких моментах в природе говорят, что небо как бы «придавливает» землю. Но подобные явления редки, и такая картина для нас непривычна, поэтому в обычных фотоснимках излишне темное небо воспринимается плохо. Исключение составляют пейзажи, на которых изображено предгрозовое состояние природы или картины сумерек. На таких снимках темное небо, наоборот, будет дополнительным элементом выразительности.

Тональность на снимке безоблачного неба зависит не только от цвета и плотности примененного при съемке светофильтра, но и от его собственного вида. Цвет небосвода определяется влажностью и пыленностью атмосферы. Чаще всего мы видим его голубым, несколько реже — синим, а иногда белесым, почти белым. Измерения показывают, что голубое небо в 2—3 раза ярче синего, а белесое, которое чаще всего бывает в городах или пригороде за счет высокой загрязненности воздуха, может в 4 раза и более превышать яркость голубого, например за городом в то же самое время. Отсюда ясно, что для получения на снимке желаемой тональности неба следует исходить из конкретных условий и в соответствии с ними выбирать цвет и плотность светофильтра. Учитывая, что при бледно-голубом или белесом небе контрастность освещения заметно ниже, а теневые участки пейзажа подсвечиваются не синим, а почти белым светом, в этих случаях можно применять более плотные желтые и даже оранжевые светофильтры без опасения получить излишне контрастные негативы.

Редко неудовлетворительная тональность неба на снимках получается вследствие экспозиционных просчетов. Даже при незначительном переэкспонировании оно выходит на негативе настолько плотным, что не прорабатывается на отпечатках. При этом не удается получить сколько-нибудь приемлемого результата даже в случае применения плотных желтых светофильтров, поскольку эффективность их действия при переэкспонировании резко снижается.

Есть еще один фактор, влияющий на характер получаемой тональности неба на фотоснимке, который редко учитывается на практике. Очевидно, что при одинаковых условиях освещения светлый сюжет потребует меньшей экспозиции, чем более темный. Поэтому плотность на негативе изображения неба в первом случае будет заметно меньше, чем во втором. Следовательно, для правильной передачи тональности неба при светлом объекте съемки можно применять менее плотные желтые светофильтры и наоборот.

Большое влияние на характер воспроизведения неба на снимках оказывает режим проявления негативов. Особенно отрицательно на конечных результатах сказывается их перепроявление. Даже если в результате этого полностью не утрачивается проработка на отпечатке облаков, они утрачивают объемность, воздушную легкость вследствие повышения контраста негатива и отсутствия на нем полутонов. Облака только тогда естественно выглядят на снимке, когда негатив имеет хорошую градацию, длинную тональную шкалу с мягкими переходами, что невозможно получить при перепроявлении. Поэтому для хорошей проработки на изображении облаков желательно применять сильно выравнивающее проявление негативов (см. ЖНиПФ № 2, 1993 г.).

Выразительность безоблачного неба, даже если оно на снимке имеет необходимую тональность, все же недостаточна. Поэтому в практике пейзажной фотографии широко используется прием впечатывания в снимок изображения облаков с другого негатива (фото 1). Имея это в виду, опытный фотограф-пейзажист никогда не упустит случая сделать снимок неба с живописными облаками, где бы он его не увидел. Располагая большим количеством негативов такого рода, сделанных в разное время и при разных условиях освещения, можно к любому сюжету подобрать изображение неба, соответствующее ему по характеру облаков.

Следует остановиться на изображении неба в пейзажах, снятых в пасмурную погоду. Каждому фотографу известна удручающая пустота неба на снимках такого рода, способная лишить художественных достоинств любой пейзаж. Никакой цветной светофильтр в данной ситуации помочь не может, так как пасмурное небо ахроматично. К тому же его яркость очень высока — в 2—3 раза больше безоблачного синего, поэтому в конечном итоге на отпечатках оно получается совершенно белым. Несмотря на это, мы такое небо воспринимаем серым, а не белым, и на снимке оно должно выглядеть таким же. Попытки «пропечатать» изображение пасмурного неба в ходе позитивного процесса, как нередко делается, к желаемому результату не приводят, а в ряде случаев создают нереальную картину. Объясняется это тем, что при использовании данного приема небо на изображении получается у горизонта несколько светлее за счет перекрытия такого участка маской. Если безоблачное небо при ясной погоде у



Фото 1. Лето.

Снимок напечатан с двух негативов. Сюжет с лошадью снят объективом нормального фокусного расстояния, диафрагма 8, светлый желто-зеленый светофильтр. Негатив с изображением кучевых облаков получен с помощью широкоугольного объектива, светофильтр такой же, как и в первом случае. Фотопленка 65 ед.

горизонта нам кажется действительно более светлым в результате рассеивания света более толстым слоем атмосферы, то пасмурное небо у горизонта выглядит в 2—3 раза темнее, чем над головой. Мы не всегда обращаем на это внимание, но на снимке более светлое пасмурное небо у горизонта кажется нам неестественным. Единственный способ, дающий возможность получить на снимках приемлемую тональность пасмурного неба,— применение при съемке оттененных светофильтров в сочетании с последующим выравнивающим проявлением негативов.

Иногда в пасмурные дни небо бывает покрыто не сплошной пеленой облаков, образующих одинаково ровную серую поверхность, а имеет более темные и более светлые участки. Такое небо на снимках очень выразительно, так как хорошо подчеркивает характер погоды. Передать это на снимке можно с помощью оттененных светофильтров или сокращением экспозиции при съемке, что неизбежно приводит к утрате на изображении некоторых темных деталей пейзажа, с которой можно примириться, поскольку в таких снимках основным выразительным элементом будет эффектно выглядящее небо (фото 2).

Если по замыслу фотографа основной акцент в пейзаже делается на изображении неба, съемку необходимо производить широкоугольным объективом, который позволяет охватывать большой участок небосвода и создавать более выразительную картину. При этом нужно использовать низкую точку съемки, чтобы небо занимало большую часть кадра. При использовании нормальных и тем более телескопических объективов получить выразительную картину неба невозможно, так как в таком случае на снимках получается лишь ограниченный его участок.

Вода, водные поверхности. Часто одним из составных элементов пейзажа бывают различные водоемы, поверхности которых по своей выразительности могут соперничать с изображением неба. Порой совсем небольшое озеро, а то и просто лужа на лесной дороге с отразившимся в них кусочком окружающего мира способны существенно оживить все изображение, придать ему совершенно иное, более романтическое звучание и что-то добавить к художественному образу данного природного уголка. Плавные изгибы рек, ручья или берега озера помогают создавать изящные композиции, а яркие блики и переливы света на воде способны украсить любой пейзажный снимок, обогатить его световыми эффектами. В некоторых снимках, когда автор стремится подчеркнуть масштабность водных пространств, вода может вообще быть основным элементом изображения (по аналогии с маринами в живописи) и занимать почти всю картинную плоскость.

Главной задачей фотографа при съемке подобных пейзажей является естественное изображение на фотоснимке вида водной поверхности за счет правильной передачи ее фактуры и тональности. Естественность вида водной поверхности на снимке во многом зависит от величины выдержки при съемке. При слишком коротких выдержках вода получается мертвой, напоминающей застывшую стеклянную массу, а при слишком длинных — смазанной, вызывающей чувство потери резкости. И в том, и в другом случаях вода на снимках утрачивает свой естественный вид, а порой даже производит неприятное впечатление. Медленно текущие реки и ручьи, а также непроточные водоемы при слабом ветре снимают обычно с выдержками от 1/30 до 1/125 с, более быстрые или поверхность воды, покрытую волнами с белыми «барашками», — от 1/125 до 1/250 с. Горные реки, а также крупные водоемы во время шторма требуют более коротких выдержек, вплоть до 1/1000 с. Приведенные рекомендации носят ориентировочный характер, так как дать более конкретные и точные данные просто невозможно вследствие многообразия состояний поверхности воды, определяемых природными условиями и погодой. Для уверенности в успехе при таких съемках целесообразно делать несколько снимков одного и того же сюжета с разными выдержками, чтобы потом можно было выбрать из них один наилучший.

Естественность водной поверхности на снимке во многом зависит также и от того, каким тоном она передается. Изменить ее тональность можно с помощью цветных светофильтров. Для этого нужен определенный опыт в оценке на глаз цвета водной поверхности и умении предвидеть, как она будет выглядеть на снимке в случае применения того или иного светофильтра. Учитывать цвет самой воды приходится редко — только в тех случаях, когда она очень мутная или насыщена зелеными микроорганизмами. Основное значение имеет цвет не самой воды, а ее поверхности, который определяется цветом отражающейся в ней окружающей среды. Чаще всего в воде отражается небо, которое может иметь самый разнообразный цвет: синий, голубой, белый и даже красно-оранжевый всех оттенков при восходе или закате солнца. Не менее редко в воде отражаются берега. В этом случае цвет водной поверхности будет

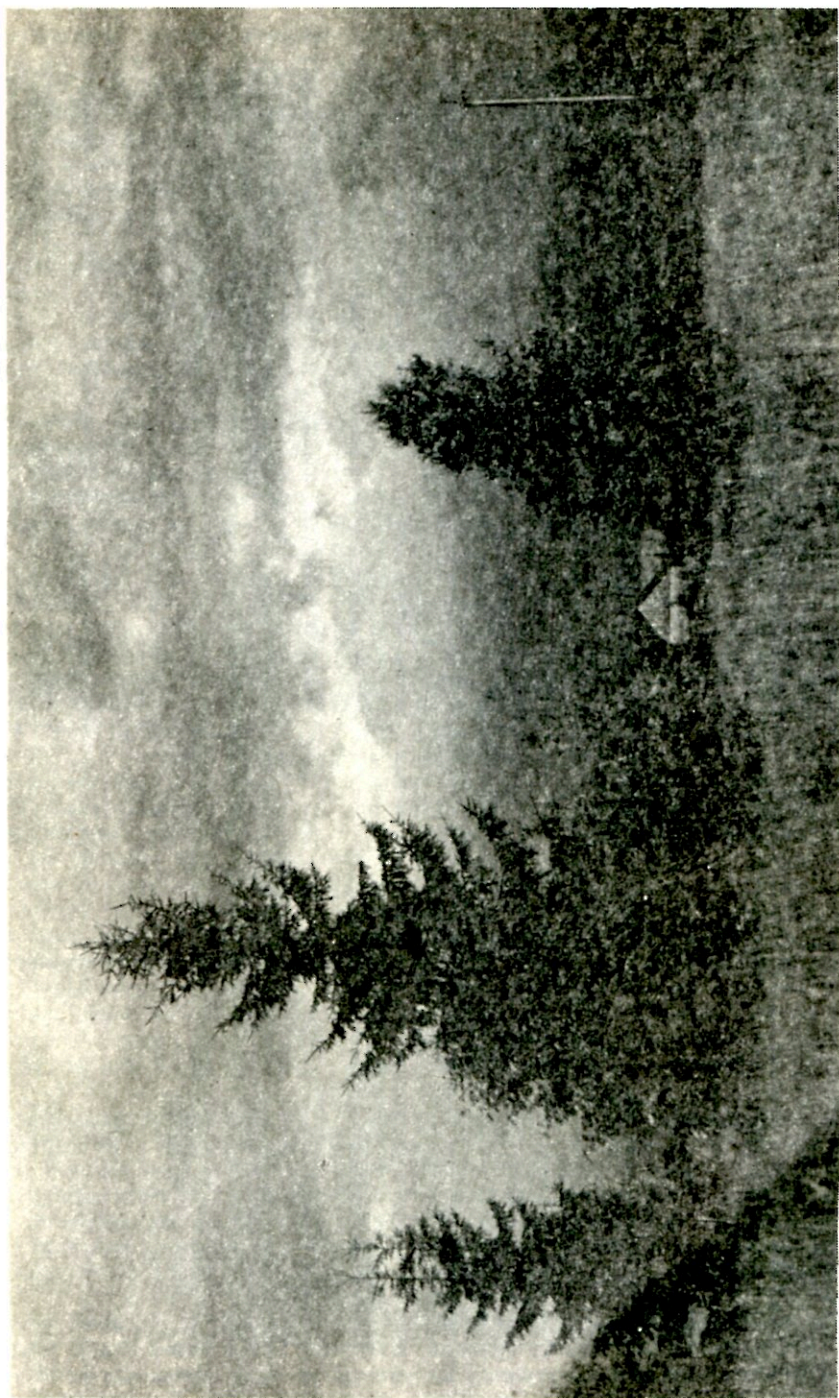


Фото 2. Перед грозой.

Нормальный объектив, диафрагма 2,8, желто-зеленый светофильтр, фотопленка 130 ед. Благодаря темным тучам на небе снимок подчеркивает напряженность момента перед началом грозного проявления сил природы

зависеть от характера берегового грунта и прибрежной растительности. С учетом всех указанных факторов и выбирают светофильтр необходимого цвета и плотности, помня основное правило, что каждый светофильтр высветляет на окончательном изображении свой собственный цвет и притеняет дополнительный.

Обратим внимание еще на одну особенность, которую следует учитывать при выборе светофильтра. Изображение отраженного в воде неба получается на снимке всегда темнее самого неба за счет частичного поглощения света водой. Чем прозрачнее вода, тем больше это поглощение, и наоборот. Если не учитывать данного обстоятельства при выборе светофильтра, вода на снимке может получиться излишне темной, напоминающей разлитую нефть или мазут. Необходимое соотношение топальностей неба и воды на снимке легче всего получить с помощью затененных светофильтров при съемке, но иногда та же задача решается и в ходе позитивного процесса путем маскирования отдельных частей изображения при печати.

Особую сложность для фотосъемок представляет вода, окруженная снегом. Поскольку экспозиция при съемке выбирается в данном случае с расчетом нормальной проработки фактуры снега, водная поверхность может оказаться недоэкспонированной и в результате этого получится на снимке слишком темной. Однако и здесь есть выход: необходимо найти такую точку съемки, чтобы в воде отражался какой-либо светлый предмет, например светлое облако, белые стволы берез и т. п.

При включении в кадр водных поверхностей необходимо обращать внимание на характер возникающих на них отражений, которые не только способствуют более естественному виду воды на фотоснимках, но и очень часто украшают пейзаж (фото 3). По характеру отражений можно выделить четыре основных вида состояния водной поверхности, хотя такое деление весьма условно ввиду многообразия любых проявлений природы.

При полном безветрии отражения в воде носят почти зеркальный характер. Такое состояние воды не очень выразительно с точки зрения фотосъемок, хотя иногда удается получить неплохие картины отражающихся в воде облаков, особенно если при съемке пользоваться широкоугольным объективом. В ряде случаев необходимо строго следить за тем, чтобы линия берега не делила снимок на две равные части. В противном случае можно получить нечто вроде загадочной картинки, на которой требуется угадать где верх, а где низ. Впечатление от таких снимков ухудшается за счет полной симметрии двух изображений, перевернутых относительно друг друга.

При легком ветре поверхность воды покрывается рябью или мелкими волнами. Отражения при этом смешиваются, но иногда все же остаются частично различимыми. Такое состояние водной поверхности легче всего воспроизводится на снимках, и вода на них выглядит достаточно естественно. При съемках против солнца на такой поверхности образуется множество искрящихся бликов. Применяя различные оптические насадки на объектив или просто мазнув пальцем по светофильтру (но не по линзе объектива!), можно получить на снимке изображение этих бликов в виде сверкающих штрихов или многолучевых звездочек. Наилучший результат при этом может быть получен при падении солнечных лучей под углом не более 45° к поверхности воды.

Сильный ветер образует крупные волны, в результате чего на воде какие-либо различимые отражения отсутствуют, но такое состояние водной поверхности хорошо передает характер погоды и делает пейзаж динамичным и благодаря этому более выразительным.

Наиболее эффективные отражения возникают на поверхности воды, если она покрыта крупными, но гладкими, как бы маслянистыми волнами. Такое состояние воды обычно бывает вскоре после внезапно стихшего сильного ветра, например после грозы. Образующиеся зеркальные отражения сильно искажаются и носят причудливый, но очень живописный характер, придавая пейзажу своеобразную загадочность. Такие волны можно вызвать искусственно при спокойной воде, например, раскачав лодку, если съемка производится с нее, или дожидаться, когда мимо пройдет какое-либо судно (фото 4).

Очень сложными для съемок считаются пейзажи с быстрыми горными реками и водопадами. В стремительных водных потоках находится масса мельчайших пузырьков воздуха, в результате чего они получаются на снимках в виде сплошной белой массы, мало напоминающей воду. Более или менее удовлетворительный результат можно получить, снимая против света или под острым углом к солнцу: естественный блеск воды скрадывает при этом непрозрачность быстротекущих потоков. По той же причине эффектные в реальной жизни картины водопадов, больших порогов получаются на снимках малоинтересными. Чтобы несколько улучшить картину, лучше выбирать для

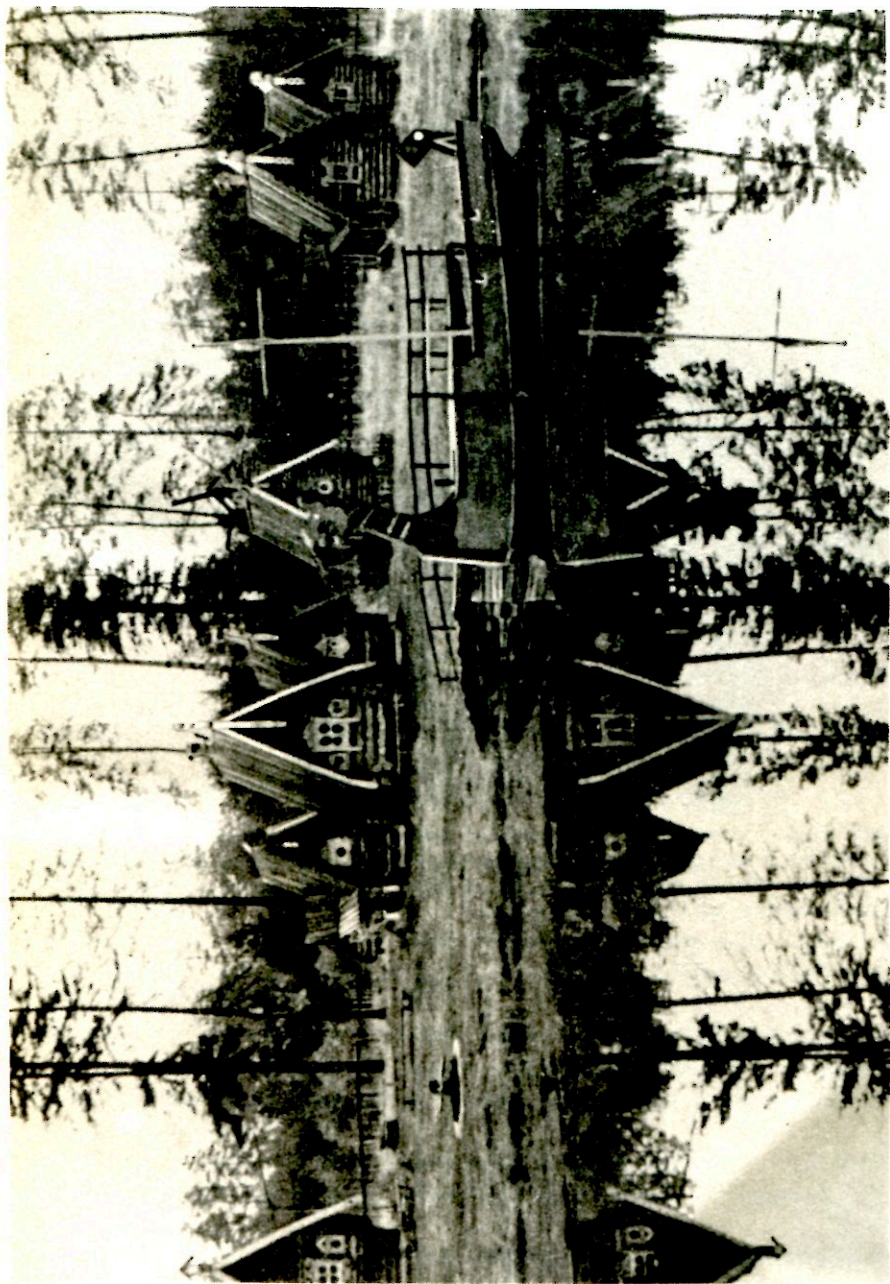


Фото 3. Берднесска.

Объектив нормального фокусного расстояния, без светофильтра, диафрагма 5,6, фотопленка 65 ед. При съемке в штативе выдержка значения не имеет. После захода солнца на поверхности воды образовались зеркальные отражения, которые по яркости почти не уступали основному сюжету. Белос, «бумажное» небо на снимке объясняется тем, что съемка производилась в направлении северного за лес солнца, небо над которым имело по сравнению с землей очень высокую яркость

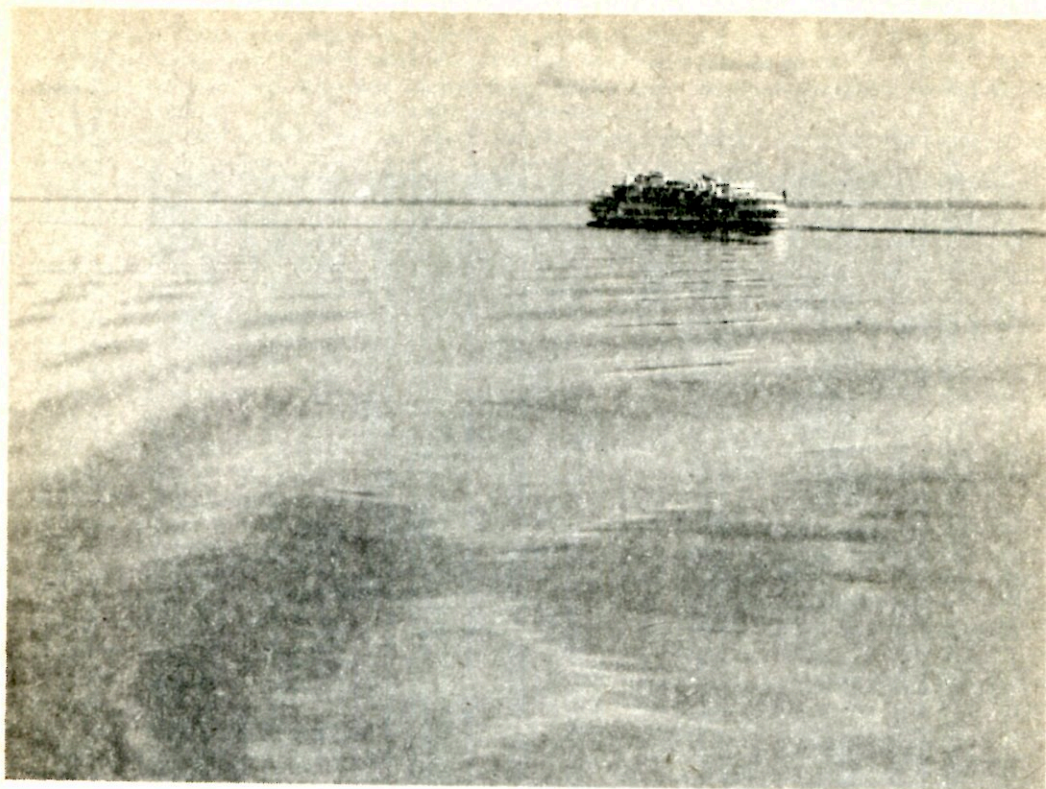


Фото 4. Утро на Белом озере.

Объектив нормального фокусного расстояния, светлый желтый светофильтр, диафрагма 11, выдержка 1/125 с, пленка 130 ед. Съемка с высокой точки позволила включить в изображение большой участок водной поверхности с крупными гладкими волнами, в которой красиво отражаются белые облака

съемок участки слива воды у верхней границы водопада или в самом начале порога, которые выглядят на снимках более или менее естественно. Не очень большие водопады лучше всего снимать общим планом, так как на более мелком изображении проработка фактуры водного потока не столь обязательна.

А. И. Баканов
Член Союза фотохудожников России

ХРОНИКА

АБРАМ БОРИСОВИЧ ДРАВИН
(1919—1994 гг.)

8 ноября 1994 г. на 75-м году жизни скоропостижно скончался старейший сотрудник МНПО «Гамма», доктор технических наук, участник Великой Отечественной войны Дравин Абрам Борисович.

Специалисты, работающие в области создания электрофотографических копируемых и печатающих устройств, а также исследований электрофотографических слоев и фототермопластических процессов, высоко ценят личный вклад Абрама Борисовича в развитие этих наук.

Ряд организованных им Всесоюзных научных конференций по электрографии сыграл большую роль в определении основных направлений в развитии отечественной электрографии.

Коллектив института и редколлегия «Журнала научной и прикладной фотографии» глубоко скорбят и выражают соболезнование родным и близким покойного.

SELECTED TITLES AND ABSTRACTS*(from foreign journals)***РЕФЕРАТЫ И НАЗВАНИЯ СТАТЕЙ***(по зарубежным журналам)*

The Journal of Photographic Science.
1993. V. 41. No. 3.

T. R. Wright. IMAGING THE FUTURE (Регистрация изображения в будущем). С. 67.

T. R. Clayton, P. J. Twist. LATENT IMAGE BLEACHING AND FOG GROWTH IN COLOUR NEGATIVE DEVELOPMENT (Отбеливание скрытого изображения и рост вуали при цветном негативном проявлении). С. 68, 69.

Детально изучены методика отбеливания скрытого изображения и соотношение между отбеливанием скрытого изображения и химической сенсibilизацией эмульсий в процессе цветного негативного проявления.

D. G. Foster, K. H. Stephen. MODELLING BLEACHING AND FIXING IN PROCESS C-41 (Моделирование отбеливания и фиксирования в процессе C-41). С. 70, 71.

В процессе обработки C-41 отбеливающая ванна выполняет две основных функции: останавливает реакцию проявления путем снижения pH и конвертирует серебро, образованное при проявлении, в бромид серебра посредством реакции окисления, которая регулируется диффузией. Обсуждены основные параметры, оказывающие влияние на процессы отбеливания и фиксирования, и разработаны модели этих процессов.

F. Callens, D. Vanderbroucke, L. Soens, M. Van den Eeden, F. Cardon. DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF INTERSTITIAL SILVER IONS IN SILVER HALIDE EMULSION GRAIN BY MEANS OF DIELECTRIC LOSS MEASUREMENTS: DIFFICULTIES OF INTERPRETATION (Определение концентрации межузельных ионов серебра в галогенидсеребряных эмульсионных зернах с помощью измерений диэлектрических потерь: трудности интерпретации). С. 72, 73.

Получены кривые диэлектрических потерь для бромсеребряной и иодбромсеребряной эмульсий с кубическими и октаэдрическими микрокристаллами, изготовленными методом двухструйной контролируемой эмульсификации. Обсуждено влияние тетразаиндена и спектральной сенсibilизации на эти кривые и указано на трудности истолкования результатов.

K. Töpfer, R. Jarvis. THE RELATIONSHIP BETWEEN COUPLING KINETICS AND THE NOISE PROPERTIES OF COLOUR NEGATIVE FILMS (Отношения между кинетикой сочетания и шумовыми характеристиками цветных негативных пленок). С. 74, 75.

На экспериментальных эмульсионных цветных негативных монослоях изучена связь между кинетикой реакции сочетания и шумовыми характеристиками цветных негативных

пленок. Использовано пять различных четырех- и двухэквивалентных пурпурных компонент. Рассчитаны кривые зависимости гранулярности от плотности для разных концентраций компонент, а также спектры мощности шума. В первом приближении характеристики сигнал/шум для цветного изображения не зависят от реакционной способности, эквивалентности и концентрации цветной компоненты.

F. Frey, R. Gschwind. INVESTIGATIONS ON THE BLEACHING BEHAVIOR AND THE RECONSTRUCTION OF FADED COLOUR PRINTS (Исследование поведения при отбеливании и реставрации выцветших цветных отпечатков). С. 76, 77.

Рассмотрены возможности реставрации выцветших цветных отпечатков с помощью цифрового процесса реконструкции изображения. Проблемой здесь являются нелинейность процесса выцветания и неоднородное обесцвечивание, часто наблюдающееся у снимков, хранящихся в альбомах.

H. Haneishi, M. Myodo, H. Yaguchi, Y. Miyake. TRIAL OF PREFERRED COLOUR REPRODUCTION IN HARDCOPY OF STILL VIDEO IMAGES (Попытка предпочтительного цветовоспроизведения на отпечатках с видеозаписей). С. 78, 79.

Восприятие цвета, в частности цвета кожи, на изображении зависит от ряда факторов, таких, как цвет и освещенность фона, тип камеры, условия просмотра, субъективный вкус наблюдателя и т. п. Исследовано влияние некоторых факторов на восприятие двух портретов, один из которых получен сканированием цветной пленки, а другой — печатью изображения с видеокамеры, и рассматриваемых при освещении флуоресцентной лампой и лампой накаливания. Обнаружено, что ранжирование изображений пятью наблюдателями слабо зависит от перечисленных факторов.

J. Plamper. COLOUR SEPARATION SENSITOMETRY (Сенситометрия с цветоделением). С. 80, 81.

Цветовоспроизведение фотоматериалов зависит от красителей, сенсбилизации, межслойных эффектов и характеристической кривой. Взаимодействие спектральной чувствительности и межслойных эффектов может быть измерено сенситометрически с экспонированием синим, зеленым и красным или же пурпурным, желтым и голубым излучением. Разработаны новые цветоделительные светофильтры, позволяющие получить для пленок средней чувствительности разницу в плотностях между слоями порядка -1 или $+1$.

Y. Ozaki, H. Kubota, M. Matsumoto, H. Kanamori. DERIVATION OF DENSITY — THICKNESS CURVES FOR SOFT X-RAY RADIOGRAPHS FROM X-RAY SPECTRA (Получение из рентгеновских спектров зависимостей плотности от толщины для радиограмм с мягким излучением). С. 82, 83.

Дано физическое обоснование зависимости плотности от толщины объекта для радиографических пленок в случае мягкого рентгеновского излучения. Такие кривые можно рассчитать из спектральных данных, спектров эффективности поглощения эмульсионных слоев и характеристических кривых пленки. На основании всех этих данных можно определить оптимальные величины экспозиций.

D. Ludwig. PRACTICAL DIFFRACTION LIMITED PHOTOGRAPHY, THE SYNERGY BETWEEN SILVER HALIDES AND OPTICS (Фотография, ограниченная практической дифракцией; синергическая связь между галогенидами серебра и оптикой). С. 84, 85.

В случаях, когда требуется максимально высокая разрешающая способность, можно применять монодисперсные галогенсеребряные эмульсии с разрешающей способностью до 1200 лин/мм. Тогда разрешение системы в целом ограничивается возможностями оптики в камере. Рассмотрены некоторые аспекты, связанные с разрешающей способностью объективов, и перспективы увеличения разрешения в системах записи изображения.

A. Rosselet, R. Gschwind, H. J. Buser, E. Baumann. INVESTIGATION AND QUANTIFICATION OF INTER-IMAGE EFFECTS (Использование и квантование межслойных эффектов). С. 86, 87.

Изучены межслойные эффекты для четырех цветных фотоматериалов: трех пленок с отбеливанием красителей фирмы Илфорд и цветной обрабатываемой пленки Кодак Эктахром-21. Получены их характеристические кривые при экспонировании за цветными фильтрами; обработка полученных данных позволила оценить межслойные эффекты.

A. Takigawa, K. Yamashita, T. Ishida, M. Matsumoto, H. Kanamori. EFFECTS OF SCATTERED X-RAYS UPON IMAGE QUALITY AND PATIENT DOSE (Влияние рассеянных рентгеновских лучей на качество изображения и дозу, полученную пациентом). С. 88, 89.

E. Buhr, C. Hermann, D. Hoeschen. CORRELATION BETWEEN PHYSICAL IMAGE QUALITY PARAMETERS AND VISUALLY PERCEPTIBLE IMAGE QUALITY IN X-RAY DIAGNOSIS (Корреляция между физическими параметрами качества изображения и визуально воспринимаемым качеством изображения в рентгеновской диагностике). С. 90, 91.

K. Töpfer, R. E. Jacobson. A COMPARISON BETWEEN IMAGE QUALITY PARAMETERS OF TABULAR GRAIN AND CONVENTIONAL BLACK-AND-WHITE FILMS (Сравнение параметров качества изображения на таблитчатых микрокристаллах и обычных черно-белых пленках). С. 92, 93.

Ранее было показано, что при равных индексах экспозиции пленки с таблитчатыми микрокристаллами (МК) дают меньшую гранулярность и более высокую ФПМ, чем пленки с обычными МК, и такую же максимальную КЭД. Для трех черно-белых пленок с таблитчатыми и обычными МК определены количественные и качественные различия отношений гранулярность/плотность и гранулярность/кроющая способность, а также форма кривых спектров мощности шума и их зависимость от плотности. Объяснены полученные результаты.

D. Hertel. MEASURING DENSITY AND RMS GRANULARITY SIMULTANEOUSLY — A NEW METHOD AND SOME ASPECTS OF ITS EXPERIMENTAL REALIZATION (Одновременное измерение плотности и СК-гранулярности — новый метод и его экспериментальная реализация). С. 94, 95.

Обсуждены преимущества применений для измерений гранулярности и плотности фотоматериалов новых методов, основанных на применении приборов с зарядовой связью или фотодиодов. Конструкция вновь разработанного прибора основана на определении флуктуации диффузной оптической микроплотности; флуктуации плотности и микроплотности определяют из достаточного большого числа измерений диффузных оптических микроплотностей, полученных одновременно с помощью самосканирующего фотодетекторного устройства.

Y. Ozaki, H. Kubota, M. Matsumoto, H. Kanamori. FREQUENCY DEPENDENCE OF MINIMUM PERCEPTIBLE CONTRASTS OF RADIOGRAPHS AND MTF OF THE EYE (Частотная зависимость минимального воспринимаемого контраста рентгенограмм и ФПМ глаза). С. 96, 97.

Рассмотрено получение частотной зависимости минимальных еще воспринимаемых контрастов и оптимальных плотностей рентгенографической пленки путем изучения изображений синусоидальных решеток с очень низким уровнем гранулярности.

N. Jung. NOISE MARGINS OF COLOUR IMAGE DRUM SCANNERS (Границы шума барабанного сканирующего устройства для цветного изображения). С. 98, 99.

L. Y. Ellen, M. R. Pointer. COLOUR DIFFERENCES BETWEEN HARD COPY AND SOFT DISPLAY (Цветовые различия между твердой копией и мягким дисплеем). С. 100, 101.

G. G. Attridge, M. R. Pointer, R. E. Jacobson, A.-M. Nott. QUANTIFYING THE COLOUR REPRODUCTION OF PHOTOGRAPHIC TRANSPARENCIES (Квантование цветных репродукций фотографических диапозитивов). С. 102, 103.

Колориметрия (особенно в цветовом пространстве) CIELAB — удобный способ измерения и картографирования цвета и оценки малых цветовых различий, но не восприятия цвета. Приведены данные о цветовом восприятии и приемлемости изображения для проекций цветных диапозитивов, освещаемых разными источниками света.

M. Inui, Y. Nakayama. A FAST ALGORITHM FOR THE COMPUTATION OF COLOUR HARDCOPY COLOUR GAMUTS (Алгоритм для быстрого машинного расчета цветовых охватов цветных твердых копий). С. 104, 105.

Предложен алгоритм для быстрого машинного расчета цветовых охватов красителей, применяемых для субтрактивных цветных изображений. Он позволяет быстро и просто оценить спектральное распределение красителей. Даже если закон Ламберта — Бера не выполняется, с помощью этого алгоритма можно оценить такие системы, как система с термопереносом красителя. В его основе лежит соответствие между пространством массы красителя и цветовым пространством.

L. W. McDonald, J. M. Deane. A COMPARATIVE STUDY OF ERRORS CAUSED BY QUANTIZING COLOUR IMAGES IN THE CIELAB AND PHOTOYCC COLOUR SPACES (Сравнительное исследование ошибок, вызванных квантованием цветного изображения в цветовых пространствах CIELAB и PhotoYCC). С. 106, 107.

Недавно разработанная система Kodak Photo CD основана на использовании цветового пространства PhotoYCC. Оно, по-видимому, может стать стандартным для цифровых изображений на дисплеях и твердых копий. Пространство PhotoYCC основано на международных стандартах для видеокамер и дисплеев, но позволяет также закодировать цвета, выходящие за рамки цветового охвата. Сравнение систем CIELAB и PhotoYCC показало, что искажения цвета, возникающие при кодировании в системе PhotoYCC, на ~30% больше, чем для системы CIELAB, а воспринимаемые ошибки могут возникать на всех уровнях освещенности.

D. A. Morgan. 3M'S DRY SILVER TECHNOLOGY — AN IDEAL MEDIUM FOR ELECTRONIC IMAGING (Технология «сухое серебро» фирмы 3M — идеальная среда для электронной записи). С. 108, 109.

В основе технологии «сухое серебро» фирмы 3M лежит каталитический процесс, где способность галогенидов серебра поглощать свет передается образующим изображение серебряным солям органических кислот. Несветочувствительные соли серебра сенсибилизируются бромидом серебра или другими галогенидами. Обычно бромид серебра образуется *in situ* путем взаимодействия бегената серебра с ионами бромида. В результате формируются очень мелкие зерна AgBr диаметром менее 500 Å, которые катализируют процесс восстановления органической соли до металлического серебра органическим восстановителем при повышенной температуре с образованием видимого изображения. Рассмотрены особенности фотоматериала с термопроявлением, основанным на этом процессе.

J. R. Fyson. FASTER AND FASTER COLOUR PROCESSING (Все более быстрая цветная обработка). С. 110, 111.

Дан обзор изменений цветных пленок и химикатов для их обработки, которые позволили сократить продолжительность обработки от ~1 ч до 7,5 мин (путем повышения точки плавления желатины, что позволило поднять температуру обработки и ускорить все реакции, происходящие при обработке, а также исключить дубящую ванну). Изменение типа отбеливающего вещества позволило исключить из процесса еще две ванны. Далее тиосульфат натрия в фиксаже был заменен солью аммония и затем добавкой тиоцианата, что уменьшило время фиксирования на 84%.

M. Iwasaki, T. Kubota, T. Tanaka. PREPARATION OF NEW ULTRA-FINE-GRAIN EMULSION FOR HOLOGRAPHY (Изготовление ультрамелкозернистой эмульсии для голографии). С. 112, 113.

Для изготовления высококачественных голограмм требуются регистрирующие материалы с очень высокой разрешающей способностью (свыше 5000 лин/мм). Исследовано зародышеобразование ультрамелких частиц галогенидов серебра с помощью многоканального спектрофотометра и устройства для быстрого смешения растворов. Эта методика смешения использована для изготовления эмульсий с заданным распределением микрокристаллов по размерам, пригодных для получения голограмм с удовлетворительными характеристиками.

J. H. Ellis. THE POTENTIAL OF ELECTRONIC STILL PHOTOGRAPHY (Потенциал электронной фотографии). С. 114.

J. U. Schott. PARTICLE RADIATION MAPPING IN GROWING ORGANISMS WITH CHARGE COUPLED DEVICES (CCD) (Картографирование радиации частиц в растущих организмах посредством приборов с зарядовой связью (ПЗС)). С. 115, 116.

M. Van de Steeg, R. Boesten, P. Centen, P. Harlog, A. Kokshoorn, E. de Koenig, J. Oppers, H. Peek, A. Theuwissen, F. Vledder. CCD-IMAGERS FOR HDTV (Формирователи изображения на ПЗС для телевидения высокой четкости (ТВЧ)). С. 117, 118.

R. J. Green. NOISE IN COMPONENT TV SYSTEMS (Шум в компонентах системы телевидения). С. 119, 120.

D. E. Sheat, G. R. Chamberlin, D. J. McCartney. TELECOMMUNICATIONS APPLICATIONS FOR 3D IMAGING SYSTEMS (Применение трехмерных систем записи изображения в телевизионной связи). С. 121, 122.

J. E. Baruch, R. J. Green, A. Budge, M. Oliver, R. Taylor, J. Trenouth. MEDIA TECHNOLOGY FUTURES? LESSONS FROM PAST? (Технология записи будущего? Уроки прошлого?). С. 123.

Приведены некоторые рассуждения по поводу существующих технологий записи изображения (телевидение, видеозапись, фотография) и возможности их развития в будущем.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Киселев А. Я., Красный-Адмони Л. В., Кругляк А. А., Кутюмин А. Г., Редько А. В.</i> Цветоделительные характеристики цветных негативных и обращаемых фотобумаг	1
<i>Шапиро Б. И., Михеева Л. И., Полозников А. И.</i> Процессы взаимодействия спектральных сенситизаторов с суперсенситизаторами в растворах и на поверхности AgHal. V	5
<i>Шапка В. X.</i> Перенос примесных центров с микрокристаллов галогенного серебра ионообменными смолами	16
<i>Зимкин Е. А.</i> , <i>Перевезенцева С. П., Устинова Л. Н.</i> Сернистые соединения в фотографической желатине	23
<i>Кагакин Е. И., Ларичев Т. А.</i> Закономерности формирования галогенидосеребряных Т-кристаллов при физическом созревании мелкозернистых эмульсий	27
<i>Ахрамович И. Л., Дружинин В. И.</i> Особенности электрофотографического микрофильмирования цветных оригиналов	31
<i>Андреев Ю. С., Каныгин Н. И., Сорокин В. А.</i> Воспроизведение периодических решеток в растровых системах поэлементной обработки изображений	39

Краткие сообщения

<i>Власов Н. Г., Каленков С. Г., Сажин А. В.</i> О фотографировании фазовых объектов (Обобщенный метод фазового контраста)	47
<i>Лицев А. X., Ципилова А. X.</i> Механизм возбуждения примесей в галогенидах серебра	49

Международный конгресс по фотографической науке (США. Рочестер. 15—20 мая 1994 г.)

<i>Шапиро Б. И., Толстова Л. В., Сломинский Ю. Л., Качковский А. Д.</i> Специфическая адсорбция монометицианинов на Ag ₂ S-центрах	52
<i>Лойко В. А., Конколович А. В.</i> Среднеквадратичная гранулярность и спектр Винера концентрированных фотослоев	57
<i>Лойко В. А., Бердник В. В.</i> Восстановление элементарной характеристической кривой	63
<i>Лойко В. А., Бердник В. В.</i> Моделирование сенситометрических свойств рентгеновских материалов, экспонированных люминесцентными экранами	70
<i>Вашиков А. В.</i> Фотохимическая сенситизация полимерных электрофотографических слоев	75

Техника и практика фотографии

<i>Баканов А. И.</i> Небо и водные поверхности в пейзаже	81
--	----

Хроника

<i>Абрам Борисович Дравин</i>	89
Рефераты и названия статей (по зарубежным журналам)	90

ОПЕЧАТКИ

В этом номере на стр. 57, 58 в статье В. А. Лойко, А. В. Конколовича в формулах (1), (2), (4) везде вместо N_s в числителе следует читать Ns ; на стр. 63 в статье В. А. Лойко, В. В. Бердника «Восстановление элементарной характеристической кривой» в аннотации (3-я строка сверху) вместо «тонкого фотослоя» должно быть «толстого фотослоя».

CONTENTS

<i>Kiselev A. Ya., Krasnyi-Admoni L. V., Kruglyak A. A., Kutyumin A. G., and Red'ko A. V.</i> Colour-separation characteristics of dyes of colour negative and reversal photopapers	1
<i>Shapiro B. I., Mikheeva L. I., and Poloznikov A. I.</i> Interactions of spectral sensitizers with supersensitizers in solutions and on the AgHal surface. V.	5
<i>Shapka V. Kh.</i> The transfer of impurity centres from silver halide microcrystals by ion-exchange resins	16
<i>Zimkin E. A.</i> , <i>Perevezentseva S. P., and Ustinova L. N.</i> Sulfur compounds in photographic gelatin	23
<i>Kagakin E. I. and Larichev T. A.</i> Characteristics of tabular silver halide crystal formation on physical ripening of fine-grained emulsions	27
<i>Akhramovich I. L. and Druzhinin V. I.</i> Features of electrographic microfilming of colour originals	31
<i>Andreev Yu. S., Kanygin N. I., and Sorokin V. A.</i> Periodic pattern reproduction in half-tone systems of element-by-element image processing	39

Brief communications

<i>Vlasov N. G., Kalenkov S. G., and Sazhin A. V.</i> A generalized method of phase contrast	47
<i>Liev A. Kh. and Tsipinova A. Kh.</i> A mechanism of excitation of impurities in silver halides	49

International Congress of Photographic Science (USA, Rochester, May 15—20, 1994)

<i>Shapiro B. I., Tolstova L. V., Slonimskii Yu. L. and Kachkovskii A. D.</i> Specific adsorption of monomethinecyanines on the Ag ₂ S centres	52
<i>Loiko V. A. and Konkolovich A. V.</i> The rms granularity and the Wiener spectrum of concentrated photolayers	57
<i>Loiko V. A. and Berdnik V. V.</i> Reconstruction of elementary characteristic curve	63
<i>Loiko V. A. and Berdnik V. V.</i> Modeling sensitometric properties of radiographic materials exposed by luminescent screens	70
<i>Vannikov A. V.</i> Photochemical sensitization of polymeric electrophotographic layers	75

Technique and practice of photography

<i>Bakanov A. I.</i> Sky and water surfaces in landscape	81
--	----

Chronicle

<i>Dravin Abram Borisovich</i>	89
Selected titles and abstracts (from foreign journals)	90

Технический редактор *Т. И. Радина*

Сдано в набор 10.01.95 Подписано к печати 07.02.95 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
 Offsetная печать Усл. печ. л. 7,8 Усл. кр.-отт. 3,4 тыс. Уч.-изд. л. 9,2 Бум. л. 3,0
 Тираж 419 экз. Зак. 2154

Адрес редакции: 103717, ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21. Тел. 916-24-19
 Московская типография № 2 РАН, 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6

2750 р.
каталожная цена

~~3~~

НТБ

1350 р.
Индекс 70290