

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

НАРУШЕНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ЗАКОНА ВЗАИМОЗАМЕСТИМОСТИ ДЛЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЁВ

А. Л. Картужанский

1. ВВЕДЕНИЕ

В фотохимии известен закон взаимозаместимости или закон Бунзена-Роско, согласно которому фотохимическое действие некоторого излучения определяется произведением его интенсивности на время его действия и не зависит от каждой из этих величин в отдельности. Иначе говоря, интенсивность и время взаимозаместимы: изменение одной из этих величин всегда может быть скомпенсировано равным изменением другой величины в обратную сторону. Применительно к фотографическому слою это означает, что если в одном случае слой экспонирован некоторым количеством освещения H при освещённости E_1 и времени освещения t_1 , а в другом случае — тем же количеством освещения при освещённости E_2 и времени освещения t_2 , то получаемые в обоих случаях почернения должны быть равны, поскольку $E_1 t_1 = E_2 t_2 = H$.

Закон взаимозаместимости был экспериментально установлен для фотохимических реакций в газах. Он справедлив для элементарных фотохимических процессов, но в более сложных случаях может нарушаться за счёт сопутствующих процессов. Именно так обстоит дело в случае действия света на фотографический слой, представляющий собой, как известно, совокупность кристаллов галлоидных солей серебра, взвешенных в желатине. Как экспериментальный факт, особенности поведения фотографического слоя были известны самим Бунзену и Роско¹; проверяя пределы применимости установленного ими закона, они в 1862 г. нашли для хлоросеребряных фотографических слоёв некоторые отклонения от взаимозаместимости, но сочли их ошибкой опыта. Последующими работами факт неподчинения фотографического слоя закону взаимозаместимости был установлен вполне определённо. Всё более широкое развитие методов фотографической фотометрии, особенно в астрономии

и спектроскопии, требовало правильного учёта отклонений от взаимозаместимости. Число работ по этому вопросу непрерывно росло, но все усилия исследователей были направлены в основном на установление закономерностей явления. Объяснение же природы этого явления появилось лишь сравнительно недавно, когда была разработана квантово-механическая теория образования скрытого изображения и накопился обширный фактический материал.

Уже в ранних исследованиях было установлено, что закон взаимозаместимости может нарушаться в двух случаях. Один случай имеет место тогда, когда равные количества освещения сообщаются слою в виде однократной засветки при различных освещённостях или, соответственно, временах освещения, и получаемые почернения не равны друг другу. Это явление обычно и называют отклонениями от закона взаимозаместимости, хотя оно охватывает лишь случай непрерывного освещения и не включает в себя другую возможность — прерывистое освещение слоя. Именно, если разбить данную экспозицию на ряд частных экспозиций, например путём разбивки выдержки, то действие суммы таких частных экспозиций на слой неравноценно действию однократной экспозиции, хотя фактически освещённость и время освещения остаются теми же. Это явление в литературе принято называть явлением прерывистого освещения.

В задачу данного обзора входит рассмотрение обоих названных явлений — экспериментальных результатов, их объяснения и выводов, которые следует из них сделать для практики применения фотографических слоёв. Такое рассмотрение, как нам представляется, имеет интерес в связи со всё более широким применением фотографических слоёв в различных отраслях науки и техники. Разнообразие подобных применений фотографии, естественно, породило и разнообразие условий, в которых слои экспонируются; связанные с этим изменения свойств слоя не всегда учитываются в должной мере. Мы почти не будем касаться истории вопроса, поскольку она в пределах до 1934 года с исчерпывающей полнотой изложена в известной монографии К. В. Чибисова², а более поздние данные могут быть найдены в книге К. Миза³.

2. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА ВЗАИМОЗАМЕСТИМОСТИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ОСВЕЩЕНИИ

2.1. Способы выражения отклонений от взаимозаместимости

Для целей фотографической фотометрии всегда представлялось желательным иметь аналитическое выражение отклонений от взаимозаместимости. Одной из первых попыток в этом направлении была работа астрофизика Шварцшильда⁴, который предположил, что постоянство получаемой на слое плотности почернения D будет иметь место при выполнении условия $Et^p = \text{const}$, где p — некото-

рая постоянная, определяемая экспериментально. Очевидно, что показатель p должен быть отличен от единицы, так как при $p=1$ написанное условие выражает закон Бунзена-Роско. По данным Шварцшильда и некоторых его современников, для случая малых освещённостей и больших выдержек, характерных для практики астрономии, показатель p оказался меньше 1, в среднем около 0,8. Однако вскоре было выяснено, что показатель p не остаётся постоянным при изменении освещённости в более широких пределах и, кроме того, зависит от ряда факторов, в частности от условий проявления. Тогда был предложен⁵ графический способ выражения отклонений от взаимозаместимости, вполне сохранивший

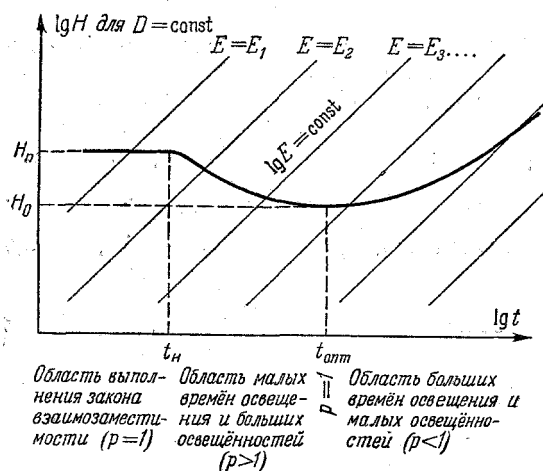


Рис. 1.

своё значение до сих пор и являющийся фактически единственным общепринятым способом выражения явления невзаимозаместимости. Он заключается в построении кривой равных почернений, т. е. $\lg Et = f(\lg E)$ или $\lg Et = f(\lg t)$ для $D = \text{const}$; такую кривую принято называть изопакой. Нахождением уравнения этой кривой задача аналитического выражения отклонений от взаимозаместимости была бы решена.

На свойствах изопаки следует остановиться более подробно. Общий вид изопаки $\lg H = f(\lg E)$ или $\lg H = f(\lg t)$ по совокупности имеющихся в настоящее время данных представлен на рис. 1. Изопака представляет собой кривую с отчётливо выраженным минимумом. Поскольку светочувствительность слоя S определяется как величина, обратная экспозиции H_D , необходимой для получения некоторой плотности почернения D , то изопака тем самым даёт нам зависимость светочувствительности от освещённости или времени

освещения. Минимум кривой соответствует максимальной светочувствительности слоя, а соответствующие освещенность или время освещения принято называть оптимальными. Времена меньше оптимального условимся в дальнейшем называть малыми, а больше оптимального — большими; то же самое относится и к освещенностям. Участок кривой, параллельный оси абсцисс («плато»), наблюдается лишь при весьма малых временах освещения (обычно 10^{-5} сек. и менее); он свидетельствует о том, что при очень малых временах имеет место выполнение закона взаимозаместимости, т. е. равным значениям H соответствуют равные значения D при любом времени освещения. Существование этого участка изопаки установлено недавно^{6,7}.

Из очевидного равенства $\lg H = \lg E + \lg t$ следует, что независимой переменной может служить как $\lg E$, так и $\lg t$. Семейство параллельных прямых, делящих пополам угол между координатными осями, будет представлять собой линии равных значений $\lg t$ в первом случае и равных значений $\lg E$ — во втором. Определим наклон изопаки в любой произвольной точке: $\frac{d \lg H}{d \lg E}$ или $\frac{d \lg H}{d \lg t}$. Из уравнения $E t^p = \text{const}$ мы находим, что $\frac{d \lg t}{d \lg E} = -\frac{1}{p}$, откуда сразу имеем:

$$\frac{d \lg H}{d \lg E} = 1 - \frac{1}{p}, \quad \frac{d \lg H}{d \lg t} = 1 - p. \quad (1)$$

Значит, при малых освещенностях и больших временах освещения (см. рис. 1) $p < 1$, как это и находил в своё время Шварцшильд, а при больших освещенностях и малых временах освещения $p > 1$. Исключая плато в области очень малых времён, выполнение закона взаимозаместимости ($p = 1$) имеет место только в минимуме изопаки; впрочем, выполнение этого закона в единственной точке лишено физического смысла. Хотя показатель p непостоянен в широких пределах изменения E или t , его всегда можно считать постоянным в небольшом интервале, т. е. спрямить соответствующий участок изопаки; этот приём известен, в частности, в астрономии⁸. Только в этом смысле можно говорить об определённом значении показателя p в некотором интервале.

Если формально $\lg E$ и $\lg t$ вполне равноценны в качестве независимых переменных, то по существу это не совсем так. В условиях практической съёмки на различные участки фотографического слоя одновременно проектируется ряд деталей объекта, обладающих различными яркостями; следовательно, слой экспонируется набором освещенностей при одном, одинаковом для всех участков слоя времени освещения. Поэтому правильно будет сравнивать между собой характеристики слоя (прежде всего светочувствительность), отнесенные к определённым временам освещения; следовательно, с этой точки зрения выбор $\lg t$ в качестве независимой переменной бо-

лее целесообразен. Аналогичные условия имеют место в спектроскопии, когда перед щелью спектрографа помещают нейтральный ступенчатый ослабитель. В дальнейшем (см. разделы 2.2 и 2.3) мы убедимся, что есть ещё ряд практических, а также теоретических соображений в пользу выбора $\lg t$ в качестве независимой переменной.

Зависимости $\lg H = f(\lg E)$ и $\lg H = f(\lg t)$ не являются единственно пригодными для построения изоопак. Известны также изоопак, выражающие зависимость $\lg E = f(\lg t)$ для $D = \text{const}$ ⁹. Подобные кривые не получили широкого распространения, так как не обладают наглядностью изоопак с ординатой $\lg H$; к тому же построение их более сложно. К числу достоинств кривых $\lg E = f(\lg t)$ относится возможность непосредственного нахождения показателя p в любой точке: как уже говорилось, $p = -\frac{d \lg E}{d \lg t}$, а поэтому в данном случае p равно просто тангенсу угла наклона кривой, взятому с обратным знаком.

Было предпринято много попыток найти аналитическое выражение для изоопак. Так, в ограниченных пределах изоопак хорошо описывается уравнением цепной линии, но в более широком интервале изменения освещённости обнаружили систематические расхождения с экспериментом¹⁰, связанные с тем, что реальная изоопак не является симметричной кривой. Приблизительно с той же степенью точности изоопак может быть выражена уравнением гиперболы⁵.

Однако почти все предлагавшиеся уравнения обладают тем общим недостатком, что они носят характер аппроксимации — вывод их никакими физическими соображениями не обоснован. Принципиально иной характер имеет уравнение, предложенное недавно П. В. Мейкляром¹¹:

$$\frac{H}{H_0} = \left(\frac{H_p}{H_0} - 1 \right) \frac{1}{\sqrt{1 + at}} + \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4A}{N_0^2} t} \right). \quad (2)$$

Здесь H_0 — оптимальное количество освещения, H_p — количество освещения, соответствующее плато изоопак (см. рис. 1), a — величина порядка 10^4 (о её физическом смысле, так же как о смысле величин A и N_0 , будет сказано в разделе 2.3), A — величина порядка 1, резко зависящая от температуры, и N_0 — величина порядка 10, зависящая от условий проявления. Это уравнение в общих чертах хорошо описывает ход изоопак и даёт неплохое согласие с опытом^{11, 12}, что демонстрируется на рис. 2, заимствованном из работы Мейкляра¹¹. Это уравнение имеет ряд особенностей, важнейшие из которых, на наш взгляд, следующие:

а) Оно охватывает очень широкий интервал времён освещения, включая и плато, которое ни одним из ранее предложенных уравне-

ний не описывалось. При малых временах освещения ($at \leq 1$, $\frac{4A}{N_0^2} t \ll 1$) преобладающее значение имеет первое слагаемое, а второе слагаемое равно 1; при больших временах ($at \gg 1$) основное значение приобретает второе слагаемое, а первое слагаемое обращается в нуль. При очень малых временах ($at \ll 1$) первое слагаемое обращается

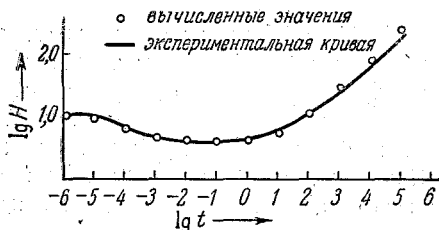


Рис. 2.

в $\left(\frac{H_p}{H_0} - 1\right)$; с учётом второго слагаемого получается, что $H \equiv H_p$ (плато).

б) Оно позволяет учесть влияние температуры слоя и условий проявления на изоопaku через посредство величин A , N_0 , a и H_p ; как мы увидим далее (раздел 2.2), оба фактора имеют немалое значение для формы изоопак.

в) Вычислив наклон изоопак при больших значениях t , мы найдём, что

$$\frac{d \lg H}{d \lg t} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4A}{N_0^2} t}} \right), \quad (2a)$$

$$\left. \frac{d \lg H}{d \lg t} \right|_{t=\infty} = (1 - p)_{\infty} = \frac{1}{2},$$

т. е.

$$p \gg \frac{1}{2}, \quad p_{\infty} = \frac{1}{2}.$$

Это значит, что при любых больших временах освещения увеличение экспозиции, например в n раз ($n > 1$), даст обязательно увеличение светочувствительности и притом не менее, чем в $n^{\frac{1}{2}}$ раз.

При внимательном изучении экспериментальных данных всех работавших в этой области авторов нам действительно не удалось найти ни одного случая, когда бы оказалось, что $p < \frac{1}{2}$. В то же время при

достаточно больших временах освещения можно видеть¹³, что в самом деле p стремится к предельному значению $\frac{1}{2}$ (см. ниже рис. 5, заимствованный из статьи¹³). Поэтому высказываемое иногда мнение, что при очень больших временах освещения фотографический слой теряет способность к аккумулярованию световой энергии и никакое увеличение экспозиции не способно увеличить светочувствительность слоя, оказывается лишённым основания.

2.2. Закономерности отклонений от взаимозаменяемости

Многочисленными работами было установлено, что форма изопаки, а значит, и величина отклонений от взаимозаменяемости существенно зависят от ряда факторов, в том числе и таких, с которыми приходится обязательно сталкиваться в любом случае применения фотографического слоя. К главнейшим из них относятся: светочувствительность слоя и условия изготовления фотографической эмульсии; спектральный состав действующего излучения; температура слоя во время освещения; условия проявления, в частности время продвигания; плотность почернения, для которой строится изопака.

Попытаемся дать сводку общих закономерностей, связанных с каждым из этих факторов.

Влияние светочувствительности слоя на отклонения от взаимозаменяемости до сих пор не сформулировано отчетливо ни одним из авторов, занимавшихся этим вопросом. Причина такой неясности заключается в том, что одно и то же значение светочувствительности слоя может быть достигнуто с помощью весьма различных приёмов в процессе изготовления фотографической эмульсии, причём эти приёмы по своему влиянию на форму изопаки подчас противоположны. При сложности современного технологического процесса изготовления эмульсии учесть всё многообразие этого влияния оказывается просто невозможным. К такому выводу пришли ещё в 1933 г. К. В. Чибисов с сотрудниками¹⁴ в результате обширного исследования; естественно, что за последующие годы положение ещё более усложнилось.

В среднем, по данным А. Л. Картужанского и П. В. Мейкляра⁷, оптимальное время освещения тем больше, чем менее чувствителен слой: для наиболее высокочувствительных материалов (аэросъёмочных, кионегативных) оно составляет $1/30 - 1/100$ сек., тогда как для малочувствительных доходит до 1 сек. и более.

С этой точки зрения следует признать удачным выбор времени освещения в системе сенситометрии ГОСТ¹⁵: $1/20$ сек. для высокочувствительных слоёв и ~ 10 сек. для низкочувствительных слоёв. Эти времена освещения либо являются оптимальными для соответствующих слоёв, либо отличаются от оптимальных не столь значительно, чтобы существенно преуменьшить светочувствительность слоёв.

Влияние некоторых отдельных приёмов изготовления эмульсий (если сохранять неизменными все остальные условия) установлено с достаточной определённойностью. Так, введение в эмульсию в процессе её изготовления солей золота¹⁶ приводит к резкому уменьшению отклонений от взаимозаменяемости в области малых времён освещения при одновременном росте светочувствительно-

сти (рис. 3). Этот приём весьма эффективен при изготовлении слоёв, используемых с малыми выдержками. Другим способом¹⁷ уменьшения отклонений от взаимозаменяемости в области малых времён освещения является введение в эмульсию небольших количеств соответствующих галоидных солей двухвалентных металлов (свинца, кадмия); при этом, однако, светочувствительность не возрастает. Существенное

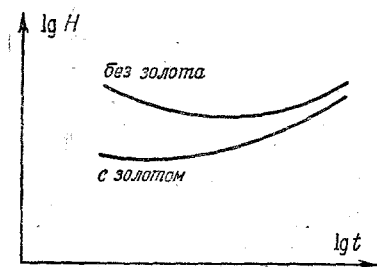


Рис. 3.

влияние на невзаимозаменяемость оказывает химический состав эмульсионных кристаллов (по галоиду). Так, для бромосеребряных слоёв плато начинается при временах освещения порядка 10^{-5} сек.; по мере замены брома хлором, т. е. для смешанных хлорбромосеребряных слоёв, плато охватывает всё большие времена, и для чистых хлоросеребряных слоёв простирается почти до 10^{-3} сек. Эти слои были бы весьма удобны для работы

при кратковременном освещении; однако этому мешает относительно низкая общая чувствительность таких слоёв. Добавка иодистого серебра (не превышающая в обычных слоях 5%) не оказывает заметного влияния на плато, но обычно увеличивает отклонения от взаимозаменяемости в области малых времён освещения¹⁸.
Относительно роли спектрального состава действующего излучения на форму изоопак в настоящее время можно считать достоверно установленным, что изоопак, выраженные в виде зависимости $\lg H = f(\lg t)$, для различных длин волн располагаются параллельно друг другу¹⁹. Такое свойство изоопак существенно для фотографической фотометрии, так как избавляет от необходимости заново учитывать отклонения от взаимозаменяемости при изменении спектрального состава излучения. Ввиду важности этого факта он неоднократно подвергался проверке в разнообразных условиях^{7,20}: для монохроматических излучений и для широких спектральных интервалов, в области собственной чувствительности галоидного серебра и в области чувствительности сенсibiliзирующих красителей; наблюдавшиеся при этом незначительные отступления от параллельности носили случайный характер. Было также показано, что введение сенсibiliзирующего красителя в слой может вызвать значительное изменение величины отклонений от взаимозаменяемости при малых временах освещения¹⁸; это изменение, однако, оказывается одинаковым для всех длин волн, и параллельность изоопак в области собственной чувствительности и в области сенсibilизации сохраняется.

Следует подчеркнуть, что свойство параллельности не имеет места для изоопак, выраженных в виде $\lg H = f(\lg E)$, причём, как станет ясно из дальнейшего, по вполне определённым физическим при-

чинам. Это является ещё одним доводом в пользу выбора параметра $\lg t$ в качестве независимой переменной при построении изоопак. Параллельность изоопак $\lg H = f(\lg t)$ и непараллельность изоопак $\lg H = f(\lg E)$ для различных длин волн имеет своим следствием существенный для практики факт, эмпирически найденный Г. А. Тиховым²¹: спектральный ход показателя p в точности следует за кривой спектральной чувствительности слоя со всеми её максимумами и минимумами. Если иметь в виду, что в работе Тихова речь идёт о больших временах освещения, характерных для практики астрономии, то полученный им результат может быть легко пояснён с помощью рис. 4. Здесь представлены три параллельные изоопак для длин волн λ_1 , λ_2 и λ_3 (пусть $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$). Чувствительность слоя макси-

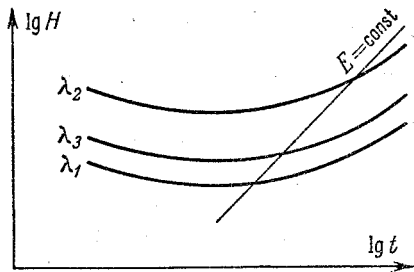


Рис. 4.

малы для той длины волны, для которой изоопака расположена наиболее низко — в нашем случае для λ_1 , и минимальна для той длины волны, для которой изоопака расположена выше всего; следовательно, кривая спектральной чувствительности в нашем примере имеет минимум при λ_2 . В работе Тихова независимой переменной являлось $\lg E$; поэтому мы должны провести сечение наших изоопак линией $E = \text{const}$ в области $p < 1$. Из соотношения $\frac{d \lg H}{d \lg t} = 1 - p$ следует, что p максимально там, где наклон изоопак в точке пересечения минимален, и поэтому p тем больше, чем ниже лежит пересекаемая изоопака, т. е. чем чувствительность выше. В нашем примере для чувствительности $S_{\lambda_1} > S_{\lambda_3} > S_{\lambda_2}$ и аналогично для показателя $p_{\lambda_1} > p_{\lambda_3} > p_{\lambda_2}$, что и выражает собой закономерность, наблюдаемую Тиховым.

Исходя из факта параллельности изоопак при различных длинах волн, следует считать удачным выбор шкалы освещённости для системы спектральной сенситометрии ГОСТ²², так как параллельность изоопак должна приводить к постоянству формы кривой спектральной чувствительности слоя при любом времени освещения, если кривая получена по шкале освещённости. Это обстоятельство действительно подтверждено экспериментально.

Температура слоя во время освещения в сильнейшей степени влияет на форму изоопак^{13,23}. Для иллюстрации мы приводим семейство изоопак, заимствованное из работы Картужанского и Мейклера¹³ (рис. 5). Здесь отчётливо видно значительное температурное смещение минимума изоопак и границы плато: с понижением температуры обе эти точки перемещаются в сторону больших времён освещения. При температуре жидкого воздуха (-186°C) граница

плато настолько смещена, что плато охватывает весь исследованный интервал времён, и закон взаимозаместимости выполняется при любых временах освещения. Другой интересной особенностью приведённого здесь семейства изоопак является то, что изоопак, соответствующие различным температурам, пересекаются друг с другом. Если сделать ряд вертикальных сечений этого семейства, то получится зависимость светочувствительности слоя от температуры при различных временах освещения. При малых временах освещения и больших освещённостях чувствительность падает при понижении температуры, а в области больших времён освещения и малых освещённостей

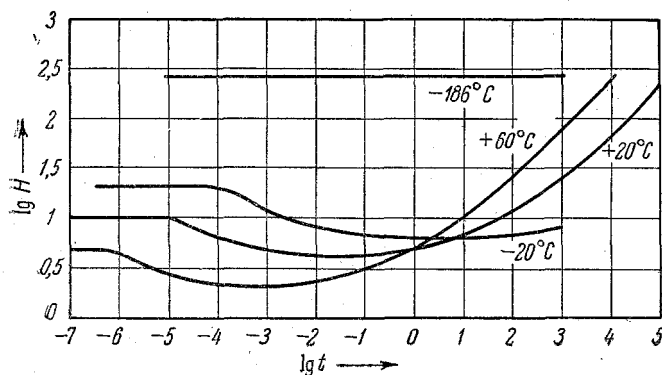


Рис. 5.

имеет место обратная зависимость. Этим и следует объяснить противоречивость данных, встречающихся в литературе относительно температурной зависимости светочувствительности. Третьей особенностью этого семейства является уменьшение отклонений от взаимозаместимости при больших временах освещения с понижением температуры, при одновременном увеличении их в области малых времён.

Из различной зависимости чувствительности от температуры при различных временах освещения следует, что в условиях аэрофотографии необходимо считаться с возможностью значительного уменьшения чувствительности слоя по сравнению с определённой в комнатных условиях чувствительностью, тогда как в астрофотографии могут наблюдаться различные эффекты, в зависимости от климата и времени года; так, вне помещения, в зимних условиях можно ожидать повышения чувствительности.

Известно²⁴, что падение чувствительности с температурой выражено в области сенсibilизации значительно более резко, чем в области собственной чувствительности, т. е. кривая спектральной чувствительности деформируется при изменении температуры слоя. Кроме того¹⁸, падение чувствительности в области сенсibilизации

тем больше, чем в более длинноволновой части спектра лежит максимум сенсibilизации. Такие различия, однако, не сопровождаются нарушением параллельности изоопаки для различных длин волн; различия имеются лишь в величине смещения всей изоопаки в целом параллельно оси $\lg H$, что приводит к неодинаковым температурным коэффициентам $\frac{d \lg S_\lambda}{dT}$ для различных длин волн²³, не зависящим, однако, от времени освещения.

Условия проявления также в сильнейшей степени влияют на форму изоопаки. Мы сошлёмся на рис. 6, заимствованный из работы Кар-тужанского и Мейклера⁷, где изображено семейство изоопаки, полу-

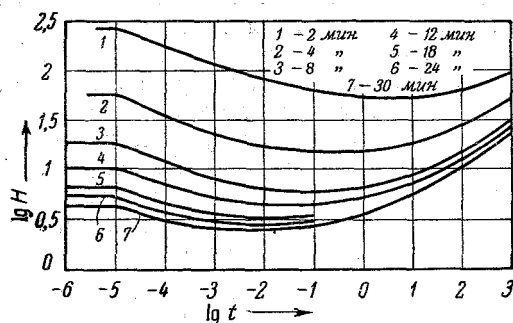


Рис. 6.

ченных для высокочувствительной негативной плёнки при различных временах проявления. Деформация изоопаки с изменением времени проявления на рис. 6 вполне типична для всех слоёв и подтверждается также другими работами²⁵. Отметим прежде всего, что наблюдается значительное уменьшение оптимального времени освещения при увеличении времени проявления; оно сопровождается уменьшением отклонений от взаимозаместимости в области малых времён освещения и увеличением отклонений в области больших времён освещения. Граница плато от времени проявления совершенно не зависит. Можно также установить, что оптимальное количество освещения убывает со временем проявления по линейному закону

$$\frac{1}{H_0} = \alpha t_{\text{пр}} + \beta \quad (\alpha, \beta - \text{постоянные}). \quad (3)$$

Увеличение времени проявления при кратковременных экспозициях приносит двойную пользу; значительно повышает чувствительность (гораздо больше, чем при длительных экспозициях) и одновременно уменьшает отклонения от взаимозаместимости при малых временах освещения. Поэтому при съёмке или фотометрировании кратковременных явлений следует рекомендовать возможно более длительное проявление.

Изменение времени проявления отнюдь не исчерпывает всё возможное разнообразие условий проявления. Однако было показано⁷, что для данного проявителя форма изопаки однозначно определяется значением коэффициента контрастности — так называемой гаммы (γ) — независимо от того, каким путём это значение γ достигнуто (температурой проявления, концентрацией проявителя и т. п.). Это правило выполняется даже при переходе к другим проявителям, не очень различающимся по составу, прежде всего по проявляющемуся веществу⁷, например, при переходе от проявителя № 1 (Чибисова)¹⁵ к проявителю ID-19²⁶ или проявителю № 2 (А-12)¹⁵. Поэтому закономерности рис. 6 можно считать достаточно общим выражением того изменения формы изопаки, которое обусловлено изменением условий проявления вообще. Хотя даже незначительное изменение условий проявления, особенно при малых временах проявления, может существенно повлиять на величину отклонений от взаимозаменяемости, для практических целей достаточен контроль условий проявления по значению гаммы; этим путём достигается вполне удовлетворительная воспроизводимость формы изопаки⁷.

Изопаки для различных значений плотности почернения D , как показывают многочисленные литературные данные, значительно различаются по своей форме. Это свойство изопаки связано с деформацией

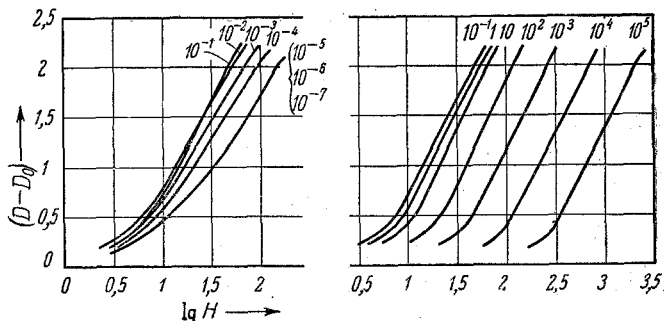


Рис. 7.

цией характеристической кривой слоя при изменении времени освещения. Как известно, характеристической кривой фотографического слоя называют кривую, выражающую зависимость плотности почернения D от логарифма количества освещения $H = Et$ при фиксированном значении одного из сомножителей: E (шкала времени) или t (шкала освещённости). В качестве примера мы приводим на рис. 7 заимствованное из работы⁷ семейство характеристических кривых, полученных по шкале освещённости для ряда значений времени освещения; для удобства кривые разбиты на две отдельные группы.

Деформация характеристической кривой не имеет места в интервале времён освещения $10^{-7} - 10^{-5}$ сек., в котором, как мы знаем,

выполняется закон взаимозаменяемости (плато изоопак). Совпадение кривых на всём их протяжении показывает, что этот закон соблюдается для любых плотностей почернения. При временах освещения больше 10^{-5} сек. кривые не совпадают, появляются отклонения от закона взаимозаменяемости. Кроме сдвига кривой в целом, имеет место и изменение её формы, что обуславливает неодинаковость отклонений от взаимозаменяемости для различных плотностей почернения. Прежде всего деформируется начальный непрямолинейный участок характеристической кривой, который при очень малых временах

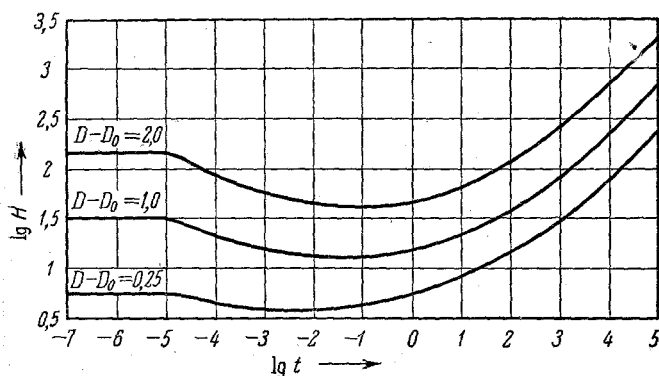


Рис. 8.

освещения весьма растянут, захватывая в нашем примере интервал плотностей до $D = 1,1$ при $t \leq 10^{-5}$ сек. Сокращение этого участка происходит довольно быстро, и уже при $t = 10^{-2}$ сек. он доходит только до $D = 0,55$. Одновременно начинает расти коэффициент контрастности γ — тангенс угла наклона прямолинейной части характеристической кривой. В нашем примере γ начинает заметно расти при $t \geq 10^{-4}$ сек.; для некоторых других слоёв, по данным М. Н. Аленцева²⁷, γ практически постоянна вплоть до 10^{-3} сек. Рост γ продолжается до времён, определённо превосходящих оптимальное время освещения; здесь γ проходит через максимум, после чего либо почти не изменяется (обычно для высокочувствительных слоёв, как на рис. 7), либо монотонно убывает (по данным Г. С. Баранова²⁸ для малочувствительных слоёв), причём иногда весьма значительно¹⁰.

Зная закономерности деформации характеристической кривой, мы можем сразу получить закономерности изменения формы изоопак при переходе от одной плотности почернения к другой. Действительно, семейство изоопак для различных плотностей представляет собой не что иное, как ряд горизонтальных сечений семейства характеристических кривых; кривым рис. 7 соответствуют изоопак на рис. 8. Существенной особенностью этих изоопак

является отчётливо выраженное уменьшение, во-первых, оптимального времени освещения и, во-вторых, отклонений от взаимозаместимости в области малых времён, по мере перехода ко всё меньшим плотностям почернения. В области времён освещения, больших оптимального, значительных различий между отдельными изоопаксами не наблюдается, за исключением участка, непосредственно примыкающего к минимуму. Если бы уменьшение γ при достаточно больших временах освещения было выражено более резко, чем в нашем примере, то следовало бы ожидать расхождения изоопаксов в этой области; в нашем случае они почти параллельны. Граница плато, как видно из рис. 8, не зависит от плотности почернения, т. е. отклонения от взаимозаместимости наступают и исчезают для всех плотностей одновременно.

Аналогичные закономерности для изоопаксов $\lg H = f(\lg E)$ могут не существовать. Так, если минимумы всех изоопаксов рис. 8 были бы расположены на прямой, образующей угол 45° с координатными осями, т. е. на линии $\lg E = \text{const}$, то это значило бы, что положение минимума (соответственно и оптимальная освещённость) изоопаксов $\lg H = f(\lg E)$ не зависит от плотности. В практике встречаются семейства изоопаксов, для которых минимум систематически смещается как в одну, так и в другую сторону от линии $\lg E = \text{const}$; иногда наблюдается вообще беспорядочный разброс точек по обе стороны от этой линии. Мы можем получить, таким образом, совершенно противоречивые данные о характере деформации изоопаксов с изменением плотности почернения. Этим и следует объяснить неопределённость результатов, полученных в тех работах¹⁰, где применялась зависимость $\lg H = f(\lg E)$. Обработка таких результатов в виде $\lg H = f(\lg t)$ позволяет усмотреть вполне определённые закономерности, совпадающие с изложенными выше. Подобные соображения с полным основанием можно распространить и на ранее приведённое семейство изоопаксов для различных времён проявления (см. рис. 6). Поэтому и здесь литературные данные относительно изоопаксов $\lg H = f(\lg E)$ ¹⁰ не дают нам определённых закономерностей, и мы вновь убеждаемся в преимуществах зависимости $\lg H = f(\lg t)$ перед зависимостью $\lg H = f(\lg E)$.

Незначительность отклонений от взаимозаместимости для малых плотностей почернения при малых временах освещения может создать определённые практические удобства в том случае, когда не требуется иметь на слое отчётливое воспроизведение объекта съёмки, и можно ограничиться лишь регистрацией слабых следов его существования. При таких условиях имеется относительный выигрыш в чувствительности, а отклонениями от взаимозаместимости можно пренебречь. Именно таковы, например, условия при съёмке свечения экрана катодного осциллографа²⁵.

Говоря о деформации характеристической кривой и связанной с ней деформации изоопаксов, нужно учитывать, что коэффициент

контрастности γ при данном времени освещения зависит также от длины волны действующего излучения. С другой стороны, изоопак для данной плотности почернения и различных длин волн должны быть параллельны друг другу. Отсюда следует, что изменения γ со временем освещения для любой пары длин волн не являются независимыми друг от друга, и между ними должно существовать некоторое соотношение. Действительно, было показано⁷, что коэффициенты контрастности должны удовлетворять следующему «соотношению четырёх гамм»:

$$\frac{1}{\gamma_{\lambda_1 t_1}} - \frac{1}{\gamma_{\lambda_2 t_1}} = \frac{1}{\gamma_{\lambda_1 t_2}} - \frac{1}{\gamma_{\lambda_2 t_2}}. \quad (4)$$

Это соотношение связывает гаммы для двух длин волн при любых двух произвольных временах освещения. Если известна зависимость $\gamma_{\lambda} = f(\lambda)$ при времени освещения t_1 , то достаточно знать γ только для одной длины волны при времени освещения t_2 , чтобы с помощью соотношения (4) получить при этом времени зависимость $\gamma_{\lambda} = f(\lambda)$ полностью. Такая формула полезна для некоторых задач, встречающихся в практике спектроскопии. С другой стороны, в практике спектроскопии иногда существенно, чтобы форма кривой $\lg \gamma_{\lambda} = f(\lambda)$ по возможности не зависела от времени освещения; это условие приводит к соотношению

$$\frac{\gamma_{\lambda_1 t_1}}{\gamma_{\lambda_2 t_1}} = \frac{\gamma_{\lambda_1 t_2}}{\gamma_{\lambda_2 t_2}}, \quad (5)$$

которое, вообще говоря, несовместимо с (4), а значит, и с фактом параллельности изоопак для различных длин волн. Впрочем, практически⁷ это соотношение выполняется приблизительно с той же степенью точности, что и (4); оно автоматически переходит в (4), если γ_{λ} не зависит от времени освещения.

В принципе соотношение (4) можно получить для любой части характеристических кривых и писать его в более общем виде для градиентов ($g = \frac{dD}{d \lg H}$), а не для гамм, которые представляют собой частный случай градиентов; именно так поступили Бильтц и Уэбб²⁰. Если, однако, воспользоваться этим видоизменённым соотношением для построения четвёртой характеристической кривой по известным трём кривым, то такое построение даёт точность значительно меньше той, которая требуется для построения монохроматических кривых в спектроскопии.

Из других факторов, влияющих на отклонения от взаимозаменяемости, следует остановиться на дополнительной засветке слоя — так называемом способе двойных экспозиций²⁹, сущность которого заключается в следующем. Если на фотографический слой, экспонированный кратковременным и интенсивным освещением, подействовать затем равномерной засветкой малой интенсивности и большой длительности, то наблюдается значительное усиление действия

первой экспозиции, причём тем большее, чем более кратковременной была первая экспозиция. Такой приём приводит к значительному уменьшению отклонений от взаимозаместимости в области времён освещения, меньших оптимального (рис. 9). Точно так же, если слой, который должен экспонироваться при слабом и длительном освещении, предварительно подвергнуть равномерной засветке высокой интенсивности и малой длительности, то наблюдается значительное повышение эффективности действия второй экспозиции, тем большее, чем более длительна вторая экспозиция, иначе говоря, более или менее полное исчезновение отклонений от взаимозамести-

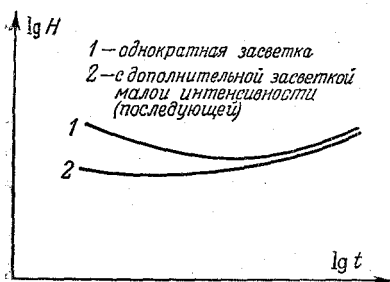


Рис. 9.

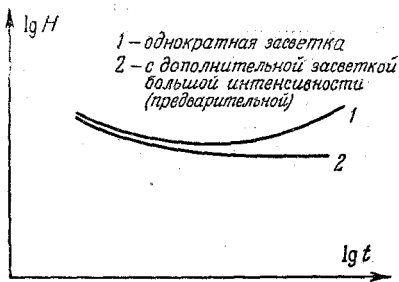


Рис. 10.

мости в области времён освещения, больших оптимального (рис. 10). Таким образом, двойные экспозиции, из которых первая — кратковременная, а вторая — длительная, неизменно дают выигрыш в чувствительности и сводят к минимуму отклонения от взаимозаместимости. Необходимо указать, что обратный порядок засветок при двойных экспозициях не является эффективным ни при каких условиях.

Способ двойных экспозиций находит практическое применение при фотографической регистрации как кратковременных процессов²⁵, так и слабых свечений, например в спектроскопии. Для случая кратковременных экспозиций соответствующий приём получил специальное название «латенсификация». Для случая длительных экспозиций этот приём входит в более общее понятие гиперсенсibilизации, которое включает в себя также некоторые химические приёмы, приводящие к такому же результату, например помещение фотографического слоя в атмосферу паров ртути или аммиака³⁰.

2.3. Физические причины отклонений от взаимозаместимости

Мы уже говорили, что отклонения от взаимозаместимости для любых реакций связаны не с первичным фотохимическим актом, а со вторичными процессами нефотохимической природы, результатом которых может явиться, например, связывание или разрушение

исходного вещества или продуктов фотохимической реакции, а в твёрдых телах — ещё ряд специфических явлений. В результате такого взаимодействия происходит изменение количества или состояния фотохимически образованного вещества, причём это изменение зависит от условий протекания фотохимической реакции, в частности от её скорости. Чтобы выяснить, в чём состоит это взаимодействие в случае фотоллиза эмульсионных кристаллов фотографического слоя необходимо кратко изложить механизм образования скрытого фотографического изображения^{31, 32}.

Первичный фотохимический акт в ионных кристаллах галоидного серебра состоит в поглощении квантов света с образованием свободных фотоэлектронов в полосе проводимости кристалла — по одному на каждый поглощённый квант. До недавнего времени считалось³³, что электроны освобождаются всегда с ионов галоида. В настоящее время имеются убедительные данные в пользу того, что донорами электронов, по крайней мере в области максимума собственной светочувствительности, являются *F*-центры³³, которые следует представлять как электроны, локализованные в вакантных анионных узлах. Однако из дальнейшего станет ясно, что для интересующего нас явления природа поглощающих центров и доноров электронов не играет роли. Электрон, попавший в полосу проводимости, имеет возможность мигрировать по кристаллу и в конце концов закрепляется на какой-нибудь «ловушке»; этим заканчивается первичный электронный процесс. Не исключена также возможность рекомбинации электрона с атомарным галоидом или положительной дыркой; в этом случае дальнейшие стадии, ведущие к образованию скрытого изображения, отпадают.

Роль ловушки может быть приписана любому нарушению периодичности решётки, неизбежному в реальном кристалле; с каждым таким нарушением связаны некоторые локальные энергетические уровни, расположенные ниже полосы проводимости. В большинстве случаев глубина таких уровней невелика и сравнима с энергией теплового движения, вследствие чего они, как правило, не способны удерживать электроны в течение времени, необходимого для осуществления последующих процессов, приводящих к образованию скрытого изображения. Основная роль в улавливании фотоэлектронов принадлежит глубоким ловушкам — центрам светочувствительности, специально создаваемым в кристаллах в процессе изготовления фотографической эмульсии и представляющим собой частицы металлического серебра, расположенные на поверхности кристаллов³⁴. Локальные уровни могут иметь существенное значение в тех случаях, когда глубокие ловушки не были созданы при изготовлении эмульсии (малочувствительные слои), либо если глубокие ловушки уже заполнены. Недавно, впрочем, П. В. Мейкляр³⁵ обнаружил на более крупных кристаллах, что сначала идёт заполнение мелких ловушек и лишь затем — более глубоких. Выводы, которые он

делает из этого факта, приводят его к несколько иным взглядам на механизм образования скрытого изображения, чем излагаемые здесь.

В эмульсионных кристаллах при любых температурах, отличных от абсолютного нуля, существует некоторое количество дефектов решётки, возникновение которых обусловлено тепловым движением;

число их зависит от температуры по закону $e^{-\frac{W}{kT}}$ (W — энергия активации для образования соответствующего дефекта). Существованием этих дефектов объясняется наличие у кристаллов галоидного серебра темновой (ионной) проводимости и её зависимость от температуры. Дефекты могут быть как типа Френкеля (ионы, покинувшие свои нормальные положения в узлах решётки и перемещающиеся по междоузлиям), так и типа Шоттки (вакантные ионные узлы без присутствия свободных междоузельных ионов в решётке; перемещаются посредством эстафетного механизма). До недавнего времени считалось достоверным, что в галоидном серебре единственным видом дефектов являются катионные дефекты типа Френкеля, т. е. междоузельные ионы Ag^+ . Из дальнейшего, впрочем, станет ясным, что конкретный вид ионных дефектов не имеет существенного значения для интересующего нас явления.

Закрепившийся в кристалле электрон притягивает к себе один из междоузельных ионов серебра и, нейтрализуя его, образует атом фотолитического серебра. Неоднократное повторение такого процесса на одном центре приводит к образованию центра скрытого изображения. Время, потребное для нейтрализации, можно рассчитать, исходя из данных о темновой проводимости галоидных солей серебра. Если σ — удельная проводимость и ϵ — диэлектрическая постоянная (равная 13,0 для AgBr и 12,2 для AgCl), то время нейтрализации есть $t_n = \frac{\epsilon}{2\pi\sigma}$ ³². Поскольку для AgBr σ составляет при комнатной температуре около 10^5 абс. ед. и для AgCl — около 10^4 абс. ед.³², то значения t_n составят около 10^{-5} и 10^{-4} сек. соответственно. Электронный процесс протекает несоизмеримо быстрее ионного, и с его длительностью считаться не приходится. Относительно большая длительность ионного процесса имеет значение в связи с тем, что одновременное закрепление в данном месте двух электронов, как показывает расчёт³², невозможно: между ними возникают силы электростатического отталкивания. Поэтому поступление электронов к данному центру светочувствительности не должно происходить со скоростью, превышающей $1/t_n$, чтобы не обгонять поступление ионов. При большей скорости поступления электронов часть из них должна будет закрепляться на других центрах, включая и мелкие ловушки; это приведёт к распылению фотолитически образующегося серебра по многим центрам, что замедляет их рост и обуславливает потерю части электронов вообще.

Центром скрытого изображения, сообщаящим кристаллу способность к проявлению, может служить не каждая фотолитически образованная серебряная частица. Для сообщения проявляемости требуется, чтобы частица обладала некоторым минимальным размером и была расположена в поверхностной части кристалла, доступной действию проявителя. Поэтому, если вследствие слишком большой скорости поступления электронов происходит одновременный медленный рост нескольких частиц вместо быстрого роста одной частицы, а также рост частиц в глубине кристалла вместо роста частиц, расположенных на поверхности, то это представляет собой нежелательное явление. Результатом его является уменьшение числа проявляемых кристаллов, что влечёт за собой уменьшение макроскопически измеряемой плотности почернения, т. е. падение светочувствительности фотографического слоя. Скорость поступления фотоэлектронов в свою очередь обусловлена скоростью поглощения квантов падающего света. Если количество освещения (общее число квантов) задано, то скорость поглощения квантов (темп) определяется исключительно временем освещения кристалла или, соответственно, освещённостью. Следовательно, существует прямая связь между светочувствительностью и временем освещения, что как раз и составляет существо явления невязимозаместимости.

В бромосеребряных кристаллах при временах освещения менее 10^{-5} сек., как явствует из предыдущего, нейтрализация совершенно не успевает произойти во время освещения, и процесс образования скрытого изображения разыгрывается после окончания освещения. Следовательно, время освещения, если оно только не превышает t_n , не имеет значения для хода последующих процессов, и чувствительность слоя не должна в этих условиях зависеть от времени освещения; это вполне подтверждается опытом (рис. 5, 6, 8). При временах освещения, больших t_n , появляется возможность для образования скрытого изображения во время освещения, причём на одном и том же центре могут теперь закрепляться несколько электронов (каждый раз после нейтрализации предшествующего электрона). В этих условиях скрытое изображение менее расплыено, и центры растут быстрее, что и приводит к росту светочувствительности при временах освещения больше t_n . Дальнейшее увеличение времени освещения должно создавать всё более благоприятные условия для быстрого роста небольшого числа центров, а значит, и для роста светочувствительности. Однако светочувствительность проходит через максимум, чему соответствует минимум изоопакки, и затем убывает. Здесь начинает сказываться ещё один физический процесс.

Время пребывания электрона в той или иной ловушке зависит от теплового движения. Если U — глубина ловушки, то вероятность теплового освобождения электрона из ловушки пропорциональ-

на $e^{-\frac{U}{kT}}$, а время пребывания электрона в ловушке равно $1/\left(\nu e^{-\frac{U}{kT}}\right)$, где ν — частота тепловых колебаний. При кратковременном освещении, т. е. при достаточной скорости поступления электронов к ловушкам, вероятностью теплового освобождения электрона из глубокой ловушки до подхода следующего электрона можно пренебречь и учитывать только нестабильность электронов в мелких ловушках. При значительном увеличении времени освещения временной интервал между поступлением двух последовательных электронов к одному центру становится сравнимым, а затем и большим по сравнению с $1/\left(\nu e^{-\frac{U}{kT}}\right)$ даже для глубоких ловушек. Появляется вероятность того, что ранее закрепившийся электрон покинет ловушку до подхода следующего электрона, а вслед за ним уйдёт и притянутый им ион серебра, который более ничем с центром закрепления не связан. После прихода следующего электрона процесс образования скрытого изображения придётся начинать заново, причём возможно, что снова произойдёт тепловое рассасывание и т. д. Поэтому с увеличением времени освещения эффективность использования фотоэлектронов для образования центров скрытого изображения уменьшается, хотя процесс нейтрализации успевает происходить своевременно; в результате этого светочувствительность, пройдя через максимум, убывает монотонно с увеличением времени освещения.

Устойчивость серебряной частицы в отношении теплового разрушения быстро растёт с увеличением числа атомов в ней, поскольку растёт высота потенциального барьера, который должен преодолеть электрон при уходе с частицы. Термическая устойчивость центра достигается уже на ранней стадии его образования, и дальнейший рост протекает без потерь. Такие центры, обладающие стабильностью, но недостаточные для сообщения кристаллу проявляемости, называют субцентрами скрытого изображения. При малых временах освещения они составляют значительную долю в общей массе скрытого изображения, тогда как при больших временах они являются лишь промежуточным продуктом, быстро достигающим до размера центров.

Изложенное объяснение отклонений от взаимозаместимости приводит к одному весьма важному следствию. Если при временах освещения меньше t_n ($\sim 10^{-5}$ сек.) нейтрализация происходит после окончания освещения, то все образованные в этих условиях центры скрытого изображения состоят всего из одного атома каждый. Такие центры не могут сообщить кристаллам способность к проявлению. Мы знаем, однако, что в этих условиях слой теряет светочувствительность лишь частично, т. е. часть кристаллов всё же приобретает проявляемость. Необходимо предположить, что в кристаллах после освещения происходят процессы, приводящие к перераспределению фотолитически образованного серебра

между отдельными центрами, в результате чего некоторые центры дополняются до необходимых размеров. Такие процессы действительно существуют, но могут быть обнаружены только при прерывистом освещении слоя (см. раздел 3.3).

Описанная физическая картина основывается на существовании двух процессов — электронного и ионного, протекающих с несоизмеримыми скоростями; конкретный вид обоих процессов не имеет существенного значения. Будет ли донором электронов F -центр или ион галоида, будет ли притягиваться к закрепившемуся электрону ион Ag^+ , как описано здесь, или отталкиваться ион Br^- , как это предусматривается в схемах П. Д. Данкова³⁶, и П. В. Мейкляра³⁷, — решающее значение имеет несовпадение во времени актов освобождения фотоэлектрона и его нейтрализации, т. е. двухступенный характер процесса образования скрытого изображения, как справедливо указывал Мейкляр³⁷. Экспериментальные данные об отклонениях от взаимозаменяемости, весьма полезные для многих вопросов теории образования скрытого изображения, принципиально не могут дать ничего по вопросу о характере электронного и ионного процессов.

Дадим теперь краткое объяснение закономерностей раздела 2.2 на основе изложенных представлений. Параллельность изоопак $\lg H = f(\lg t)$ для различных длин волн может быть легко объяснена, если иметь в виду, что вертикальный сдвиг между изоопакками характеризует различные коэффициенты поглощения для соответствующих длин волн, которое не зависит от времени освещения; поэтому в соответственных точках изоопак число поглощённых (а не упавших) квантов одинаково. Скорость поступления фотоэлектронов в полосу проводимости при данном времени освещения оказывается, таким образом, одинаковой для всех длин волн, и если в дальнейшем все фотоэлектроны ведут себя одинаково, независимо от того, каким был поглощённый квант (это предположение представляется весьма вероятным), то изоопакки должны быть параллельны. Напротив, при данной освещённости скорость освобождения фотоэлектронов зависит от длины волны, и изоопакки $\lg H = f(\lg E)$ не могут быть параллельны для различных длин волн. Повидимому, вообще любая закономерность отклонений от взаимозаменяемости должна быть отчётливо выражена именно для изоопак $\lg H = f(\lg t)$, поскольку здесь за независимую переменную выбрана величина, определяющая скорость поглощения квантов, а следовательно, и весь ход физических процессов, ответственных за нарушение закона взаимозаменяемости. Независимая переменная $\lg E$ не имеет такого значения, и поэтому здесь нельзя ожидать получения отчётливых закономерностей, о чём мы имели случай говорить выше (см. раздел 2.2).

Влияние температуры слоя сказывается по изложенной схеме двояким образом. Во-первых, изменяется вероятность теплового

разрушения центра скрытого изображения в начале его формирования, характеризуемая множителем $e^{-\frac{U}{kT}}$. Вследствие этого с понижением температуры происходит увеличение оптимального времени освещения, уменьшение отклонений при больших временах освещения и рост светочувствительности при больших временах освещения. Во-вторых, изменяется ионная проводимость кристалла (она пропорциональна числу дефектов решётки) по аналогичному экспоненциальному закону, что приводит к изменению скорости процесса нейтрализации. Следствием этого является смещение границы плато в соответствии с зависимостью $t_n \sim \frac{1}{\sigma}$, увеличение отклонений от взаимозаменяемости и падение светочувствительности при малых временах освещения с понижением температуры. Недавно, впрочем, было экспериментально показано³⁸, что в этом случае часть падения светочувствительности должна быть отнесена за счёт электронного процесса, а именно уменьшения поглощения света с температурой, что подтверждается изменением значения H_n с температурой (см. рис. 5). Если считать, что свет поглощается F -центрами, то на основании зависимости H_n от температуры можно определить энергию активации для теплого образования F -центров. Такое определение¹¹ даёт результат (0,06 эв), вполне сообразующийся с величиной энергии активации, определённой иным путём. Связь между положением границы плато и ионной проводимостью доказывается также смещением этой границы параллельно изменению проводимости при переходе от бромосеребряных к хлоробромосеребряным и хлоросеребряным слоям; имеются также опыты³⁹, в которых изменение ионной проводимости осуществлялось путём давления, прилагаемого к фотографическому слою во время освещения.

Зависимость формы изопаки от условий проявления обусловлена тем, что период индукции проявления (время от погружения слоя в проявитель до появления первых следов почернения) существенно зависит от размеров центров скрытого изображения в кристалле. Чем центр больше, тем период индукции, вообще говоря, меньше; при достаточно длительном проявлении можно ожидать появления проявляемости у кристаллов с очень малыми центрами — такими, которые в иных условиях считались бы субцентрами. Так как при больших временах освещения образуются значительно более крупные центры, чем при малых временах освещения, то проявление в течение длительного времени не имеет особого значения для роста светочувствительности при экспозициях большой длительности, но имеет существенное значение при кратковременных экспозициях. Поэтому изопаки для различных времён проявления сближаются между собой при больших временах освещения и резко расходятся при малых. Нужно также иметь в виду, что при малых временах освещения часть центров расположена в глу-

бине кристалла. Такие глубинные центры не имеют контакта с проявителем и не приводят к проявлению кристалла независимо от их размеров. Если даже проявитель специально содержит растворители галоидного серебра, то и в этом случае контакт между проявителем и частицей серебра возникает не сразу, и процесс проявления затягивается.

Образование субцентров является также объяснением существа метода двойных экспозиций. Первая экспозиция — кратковременная и интенсивная — создаёт субцентры, а вторая — длительная и слабая — производит их дотройку. Этим устраняются и пониженная способность к проявлению, свойственная кратковременным засветкам, и потери фотоэлектронов в начальной стадии образования центра, свойственная длительным засветкам.

Рассмотрим, каким образом физическая сущность невазимозаместимости отражена количественно в уравнении изоопакки (2), предложенном Мейкляром. Обратимся прежде всего ко второму слагаемому, которое описывает область больших времён освещения на основе изложенной здесь картины. Множитель A представляет собой вероятность теплового разрушения центра и имеет вид

$$A = N_0 \sum_{n=1} e^{-\frac{U_n}{kT}}, \text{ где суммирование по } n \text{ (} n \text{ — число атомов в центре)}$$

учитывает вероятность разрушения центра из одного, двух и т. д. атомов. Сравнение с опытом показывает, что преобладающую роль в сумме играет первый член, т. е. центр из двух атомов практически уже стабилен. Значение термической энергии активации U_2 для центра из двух атомов, найденное из сравнения с опытом, составляет около 0,80 эв, что вполне согласуется с данными, по-

лученными иным путём⁴⁰. Итак, $A = ve^{-\frac{U_1}{kT}}$. Величина N_0 , стоящая в знаменателе коэффициента $\left(\frac{4A}{N_0^2}\right)$ при t , есть число атомов в

центре, как раз достигшем размера, необходимого для проявляемости при оптимальных условиях освещения. Так как с увеличением времени проявления всё меньшие центры должны приобретать способность делать кристаллы проявляемыми, то N_0 должно убывать со временем проявления. Имея в виду, что N_0 пропорционально оптимальной экспозиции H_0 и учитывая, что сравнение с опытом приводит для H_0 к формуле (3), мы получаем, что $1/N_0$ является линейной функцией времени проявления. Для высокочувствительного негативного слоя, изоопакки которого представлены на рис. 6, N_0 равно 18 при 2-минутном проявлении и уменьшается до 4 при 30-минутном проявлении. От температуры N_0 не зависит.

При временах, меньших оптимального, второе слагаемое уравнения (2) обращается в единицу, а отклонения от взаимозаместимости описываются первым слагаемым, полученным на основе

несколько иных предположений, нежели изложенные нами. Именно, делается допущение, что в этом случае фотографически неэффективными являются те электроны, которые закрепляются на мелких ловушках и обуславливают инерционность фотопроводимости в кристаллах галоидного серебра. Покидая под действием теплового движения места временного закрепления, эти электроны могут рекомбинировать с положительными дырками или атомами галоида, и тогда они действительно потеряны для скрытого изображения. Спадание фотопроводимости после окончания освещения³⁵ происхо-

дит по закону $(1 + at)^{-\frac{1}{2}}$, откуда и появился соответствующий множитель в первом слагаемом.

Для признания того или иного объяснения отклонений от взаимозаместимости при малых временах освещения основное значение имеет установление длительности процесса образования скрытого изображения до его полного завершения. Если решающую роль играет величина t_n , то следует принять изложенный здесь механизм; если такая роль принадлежит величине $\tau = \frac{1}{a}$, то следует принять объяснение Мейклара. Для всех приведённых здесь кривых можно видеть, что именно длительность t_n играет особую роль. Кроме того, чтобы объяснить наблюдаемые экспериментально закономерности изменения формы изопаки, необходимо приписать параметру релаксации a определённую зависимость от температуры, химического состава кристаллов и т. д. Такие данные, если и имеются, носят лишь качественный характер, и отказ от признания важнейшей роли ионного процесса в условиях кратковременного освещения представляется преждевременным. Вместе с тем, релаксационные процессы должны играть существенную роль в образовании скрытого изображения, в особенности в условиях прерывистого освещения; как будет показано в разделе 3.3, именно эти процессы обуславливают перегруппировку скрытого изображения после окончания освещения, происходящую при очень кратковременном освещении.

3. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА ВЗАИМОЗАМЕСТИМОСТИ ПРИ ПРЕРЫВИСТОМ ОСВЕЩЕНИИ

3.1. Способы выражения действия прерывистого освещения

В случае действия непрерывного освещения можно полностью характеризовать условия освещения одной переменной — освещённостью или временем освещения. В случае действия прерывистого освещения имеет значение как число засветок, так и их длительность, их распределение во времени и т. д. Число переменных увеличивается, и следует прежде всего разобраться, в каком соотношении друг с

другом они находятся. Ограничимся случаем, когда все отдельные засветки равны между собой по длительности и освещённости, и темновые паузы между ними также равны между собой; иные условия на практике и не встречаются. Будем считать, что освещение производится П-образными световыми импульсами, т. е. изменение освещённости от нуля до E и наоборот происходит мгновенно; это приближение также оправдывается в ряде случаев. Обозначим:

t_0 — длительность отдельного светового импульса,

t'_0 — длительность отдельной темновой паузы,

T_0 — длительность одного полного периода, т. е. суммы светового импульса и темновой паузы,

q — отношение длительностей светового импульса и полного периода (если прерывание осуществляется вращающимся диском с прорезями, то эта величина есть коэффициент пропуска-ния диска),

t — общее время освещения (фактическое),

t' — общее время темновых пауз,

T — общее время освещения со включением темновых пауз,

n — число световых импульсов за время T ,

f — частота прерывания.

Эти девять величин связаны между собой шестью очевидными соотношениями, вытекающими непосредственно из определения этих величин:

$$\left. \begin{aligned} T_0 &= t_0 + t'_0, & T &= t + t', \\ t &= nt_0, & q &= \frac{t_0}{T_0}, \\ t' &= (n-1)t'_0, & f &= \frac{n}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

При большом числе световых импульсов ($n \gg 1$) третье из соотношений (6) принимает вид $t' \cong nt'_0$; тогда 4-е, 5-е и 6-е соотношения примут вид:

$$T \cong nT_0, \quad q \cong \frac{t}{T}, \quad f \cong \frac{1}{T_0} = \frac{q}{t_0}. \quad (6a)$$

Следовательно, остаётся три независимых переменных, которые можно выбирать любым образом в соответствии с конкретными условиями опыта. Это порождает большое разнообразие способов выражения результатов и делает сравнение их друг с другом весьма затруднительным, что прежде всего и бросается в глаза при ознакомлении с литературой².

Необходимо отметить, что почти все авторы пытались тем или иным способом сопоставить полученные ими результаты с результатами действия равного по времени или освещённости непрерывного освещения, что привело к введению ещё ряда величин. Так, наряду с $I_g H$, в качестве ординаты у некоторых авторов фигурирует

ΔD — разность плотностей почернения, создаваемых прерывистым и непрерывным освещением, а $\lg H$ играет роль независимой переменной; надо заметить, что ΔD количественно характеризует в большей мере особенности слоя и проявителя, чем условия освещения. Были сделаны также попытки непосредственно сопоставить отклонения от взаимозаменяемости при прерывистом и при непрерывном освещении. В связи с этим была введена величина $E_{\text{ср}} = E \cdot \frac{t}{T} = qE$ — средняя освещенность, т. е. та освещенность, которая должна была бы быть на слое при времени освещения T при условии, что освещение происходило бы во время темновых пауз так же, как во время световых импульсов. Физически реальная величина $q = \frac{t}{T}$ оказалась в ряде работ вытеснена фиктивной величиной $\frac{E_{\text{ср}}}{E}$; фиктивность $E_{\text{ср}}$ вытекает хотя бы из того, что фактическая освещенность может принимать только значения E и нуль. Все эти попытки ещё более усложнили и без того нелёгкий вопрос о способе выражения отклонений от взаимозаменяемости при прерывистом освещении.

Вопрос о способах выражения явления прерывистого освещения можно упростить и в то же время дать достаточно полное изложение основных закономерностей явления, имеющих теоретический или практический интерес, если воспользоваться тем обстоятельством, что всё многообразие практически встречающихся случаев прерывистого освещения слоя может быть сведено к двум основным типам. Первый тип — фотографическая регистрация периодически повторяющегося свечения, связанная либо с экспериментальной невозможностью выделить однократное свечение из-за слишком большой его частоты, либо с малой яркостью свечения, в результате чего для получения заметного почернения требуется многократная засветка слоя. Второй тип — фотографирование с применением движущегося модулятора экспозиции, например вращающегося секторного диска, часто используемого в практике спектроскопии и спектрофотометрии в качестве нейтрального ослабителя. Для первой задачи требуется сравнить действие n одинаковых экспозиций с действием одной такой же экспозиции, а для второй задачи — сравнить действие суммарной непрерывной экспозиции H с действием суммы из n экспозиций, по $\frac{H}{n}$ каждая. Соответственно и выбор независимых переменных для каждой из этих задач должен быть различным.

Для первой задачи независимой переменной должна являться прежде всего длительность однократного свечения t_0 как характеристика регистрируемого свечения. Точно так же независимой переменной должна являться величина, характеризующая суммарную экспозицию, скажем, число засветок n . Наконец, необходимо харак-

теризовать периодичность засветки; из ряда величин, пригодных для этой цели (f , q , t_0 и т. д.), удобно выбрать величину $q = \frac{t_0}{T_0}$. Для второй задачи в качестве независимой переменной выбирается, прежде всего, характеристика суммарной экспозиции, обычно T (хотя в действительности нельзя написать количество освещения в виде $E_{\text{ср}}T$ вместо ΣEt_0). Далее, необходимо характеризовать общее ослабление светового потока модулятором, выражаемое величиной q . Наконец, должна быть дана характеристика дробления общей экспозиции; со времени опубликования работы Уэбба⁴¹ принято выбирать для этой цели величину f . Таким образом, практически наиболее рационален выбор систем независимых переменных (t_0 , n , q) или (T , f , q), и этими системами мы ограничим наше рассмотрение.

Система (t_0 , n , q) была предложена А. Л. Картужанским и П. В. Мейкляром⁴². Эти авторы задавались определённым значением t_0 и строили семейство кривых $\lg H = \varphi(\lg n)$ для $D = \text{const}$ при различных значениях q , причём при $n = 1$ (однократная засветка длительности t_0) все кривые, естественно, совпадали. Из соотношений (6) имеем $n = \frac{t}{t_0}$; при $t_0 = \text{const}$ независимой переменной фактически является $\lg t$, и кривые $\lg H = \varphi(\lg n)$, по аналогии со случаем непрерывного освещения, можно назвать изопаками. Поскольку точка $n = 1$ служит переходом от прерывистого к непрерывному освещению, то предложенный способ выражения позволяет также непосредственно сравнивать между собой действие прерывистого освещения с фактическим временем освещения $nt_0 = t$ и действие непрерывного освещения с тем же временем освещения t , и даёт возможность выяснить, существуют ли различия в отклонениях от взаимозаменяемости при прерывистом и непрерывном освещении слоя.

Система (T , f , q) наиболее последовательно применена Уэббом⁴¹. Он строил кривые, выражающие зависимость $\lg H = \varphi(\lg f)$ для $D = \text{const}$ при заданных значениях T и q . Для сопоставления с непрерывным освещением на этих же графиках наносились значения $\lg H$ при временах освещения T и $t = qT$ или, соответственно, освещённостях qE и E ; эти значения сравнивались с предельными значениями $\lg H$ при очень больших и очень малых частотах прерывания.

3.2. Закономерности явления прерывистого освещения

С момента обнаружения явления прерывистого освещения насчитывается большое число работ, ставивших себе целью установить, существуют ли для этого явления те же закономерности, что и для отклонений от взаимозаменяемости при непрерывном освещении².

Так, сразу же после установления соотношения Шварцшильда для непрерывного освещения ($E t^p = \text{const}$) была сделана попытка найти такое же соотношение и для прерывистого освещения; оказалось, что по величине показатель p для этих двух случаев не совпадает.

Рядом работ существование количественных различий между двумя явлениями было подтверждено, причём в течение длительного времени считалось, что прерывистое освещение может давать лишь меньшее (если не равное) почернение, чем соответствующее ему по длительности или освещённости непрерывное освещение. Лишь в 1926 г. удалось показать⁴³, что прерывистое освещение может производить как меньшее, так и большее фотографическое действие, чем непрерывное, и что тот или иной результат определяется уровнем освещённости. Было также показано⁴³, что форма характеристической кривой одного и того же слоя при прерывистом и непрерывном освещении различна, причём различия зависят от плотности почернения и максимальны для начального участка кривой.

Другим подходом к вопросу о соотношении действия прерывистого и непрерывного освещения является попытка ряда авторов применить к фотографическому слою закон Тальбота из физиологической оптики. При достаточной частоте мигания глаз воспринимает световой поток от мигающего источника как непрерывный, но ослабленный во столько раз, во сколько время наблюдения (включая темновые промежутки) больше, чем истинное время свечения источника. При очень малой частоте мигания этот закон не выполняется, и глаз воспринимает истинный поток от источника. Хотя нет никаких оснований считать глаз и фотографический слой тождественными в смысле восприятия света, такая аналогия применялась многими авторами и получила наиболее полное своё выражение в работе Узбба⁴¹.

Выводы этой работы могут быть сформулированы в виде следующих трёх основных положений:

1. При достаточно большой частоте прерывания, выше некоторой критической (f_k), фотографическое действие прерывистого освещения эквивалентно действию непрерывного освещения со средней освещённостью $E_{\text{ср}} = qE$, т. е. длительности T . Иначе говоря, слой как бы перераспределяет действие света на всё время освещения, включая паузы, и усредняет освещённость по закону Тальбота.

2. При достаточно малой частоте прерывания фотографическое действие прерывистого освещения эквивалентно действию непрерывного освещения с фактической освещённостью E , т. е. длительности t . Иначе говоря, слой как бы «не замечает» темновых пауз и просто суммирует все отдельные засветки.

3. При частоте прерывания ниже критической, но не очень малой, действие прерывистого освещения является промежуточным

между действием непрерывного освещения длительности T и действием непрерывного освещения длительности t .

Схематически эти положения иллюстрируются рис. 11. Как можно видеть, знак эффекта (увеличение или уменьшение чувствительности при $f < f_k$) зависит от взаимного положения времён T и t на изоопаке непрерывного освещения. При малых освещённостях $\lg H_T > \lg H_t$ и уменьшение частоты приводит к повышению чувствительности; при больших освещённостях имеет место

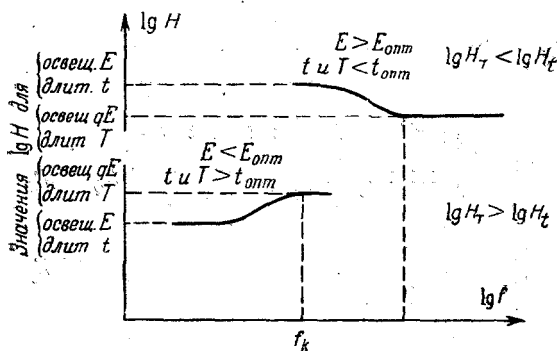


Рис. 11.

обратное. Этим и выражается, по Уэббу, связь между отклонениями от взаимозаместимости при прерывистом и при непрерывном освещении.

Точка зрения Уэбба в течение ряда лет имела широкое распространение, и до сих пор излагается в большинстве книг по научной фотографии и по спектроскопии. При этом совершенно упускалось из виду, что она представляет собой следствие чисто формальной аналогии. Правда, впоследствии под неё был подведён некоторый теоретический базис⁴⁴. Однако при попытке применить выводы Уэбба на практике различные авторы неоднократно приходили к противоречиям. По мере накопления данных становилось всё более очевидным, что эти выводы, вообще говоря, не подтверждаются экспериментом^{45, 46, 47}, кроме отдельных частных случаев. Наконец, было показано⁴², что сами экспериментальные данные Уэбба также не соответствуют приведённым выше положениям, и что Уэбб искажал свои результаты, чтобы уложить их в заранее приготовленную схему. С другой стороны, при достаточно больших частотах прерывания действие прерывистого освещения, как оказалось^{42, 46}, действительно, не зависит от частоты, и в этом смысле существует некоторая критическая частота, подчиняющаяся определённым закономерностям.

Как было установлено автором, при частотах ниже критической всегда наблюдается повышение чувствительности независимо от

освещённости и от взаимного положения времён T и t на изопаке непрерывного освещения (рис. 12). Критическая частота не зависит от условий проявления, от плотности почернения, от выбора фотографического слоя, т. е. от факторов, имеющих определяющее значение для отклонений от взаимозаместимости при непрерывном освещении. Для критической частоты наблюдаются следующие две зависимости: 1) критическая частота при постоянном значении q изменяется пропорционально корню квадратному из освещённости, 2) критическая частота при постоянной освещённости изменяется пропорционально величине q ; таким образом, длительность засветки $(t_0)_k = \frac{q}{f_k}$, соответствующая критической частоте, при данной освещённости

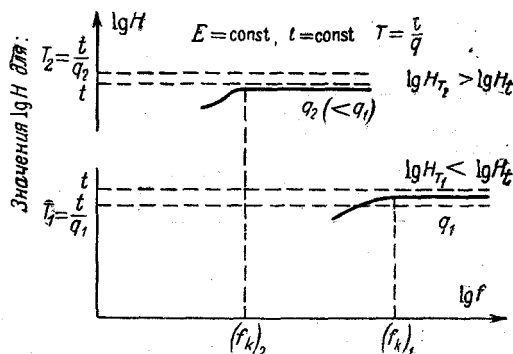


Рис. 12.

щённости одинакова для всех значений q . Обе эти зависимости имеют существенное значение для объяснения механизма явления прерывистого освещения (см. раздел 3.3). Вместе с тем, они показывают, что для фотографического слоя имеют место принципиально иные законы, чем для глаза, и попытка связать полученные результаты с данными для непрерывного освещения не имеет успеха.

Исследование зависимости $\lg H = \varphi(\lg f)$ имеет смысл для получения закономерностей при выражении результатов в системе (T, f, q) , но не для установления связи между действием прерывистого и непрерывного освещения.

Критическая частота в свете изложенного уже не имеет того интереса для практики спектроскопии, который к ней выказывался ранее. Эта величина служит лишь границей области, в которой можно варьировать беспрепятственно число оборотов модулирующего диска и, следовательно, не принимать специальных мер к поддержанию постоянства скорости вращения. Полезно всё же привести некоторые ориентировочные значения f_k . Так, при $t = 2,5 \cdot 10^{-3}$ сек. и $q = 1:3$ имеем $f_k \sim 3500$ сек⁻¹, а при $q = 1:48$ $f_k \sim 200$ сек⁻¹. При $t = 1$ сек. и $q = 1:3$ имеем $f_k \sim 200$ сек⁻¹, а при $q = 1:48$

$f_k \sim 10 \text{ сек}^{-1}$. Промежуточные значения можно получить, пользуясь зависимостями $f_k \sim E^{1/2}$ и $f_k \sim q$.

Перейдём к изложению закономерностей, наблюдаемых в системе (t_0, n, q) . В качестве примера приведём ряд данных, полученных для высокочувствительной негативной плёнки⁴². На рис. 13 мы при-

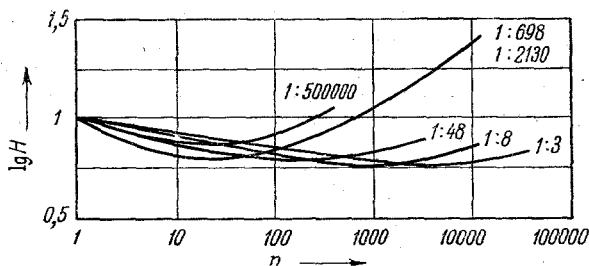


Рис. 13.

водим семейство изоопак прерывистого освещения для различных значений q при $t_0 = 0,96 \cdot 10^{-5}$ сек. Изоопак $\lg H = \varphi(\lg n)$ в общих чертах сходны с изоопаккой непрерывного освещения; в частности, существует некоторое оптимальное число световых импульсов $n_{\text{опт}}$, при котором светочувствительность максимальна. Это число $n_{\text{опт}}$ уменьшается, вообще говоря, с уменьшением q , но при малых значениях q становится постоянным, несмотря на дальнейшее умень-

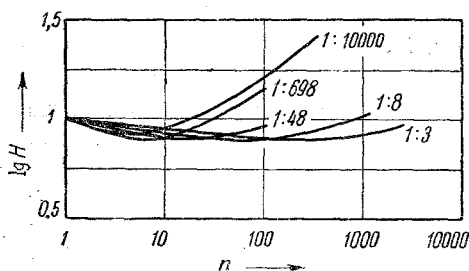


Рис. 14.

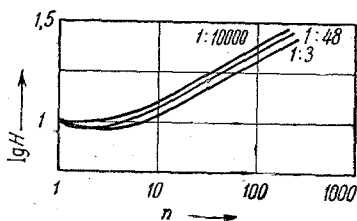


Рис. 15.

шение q . Величина положительного эффекта, характеризуемая разностью $\lg H \Big|_{n=1}^{n=n_{\text{опт}}}$, приблизительно равна аналогичной разности для непрерывного освещения $\lg H \Big|_{t=t_0}^{t=t_0 n_{\text{опт}}}$; последнее, однако, выполняется не всегда.

Переходя к изоопакам для других, больших значений t_0 , например $2 \cdot 10^{-4}$ сек. (рис. 14) и 10^{-2} сек. (рис. 15), мы наблюдаем принципиально те же закономерности, причём $n_{\text{опт}}$ всё время уменьшается, а изоопак, соответствующие различным значениям q ,

сближаются между собой. Наконец, с определённого значения t_0 (в данной серии изоопак — с $t_0 = 10^{-1}$ сек.) наступает полное совпадение всех изоопак между собой; одновременно исчезает область положительного эффекта, т. е. $\lg H$ имеет минимум при $n=1$, и при всех значениях $n > 1$ монотонно возрастает, подобно тому как это имело место на рис. 13—15 при $n > n_{\text{опт}}$. Значение t_0 , при котором все кривые сливаются в одну, является как раз оптимальным временем непрерывного освещения $t_{\text{опт}}$. Таким образом, при $t_0 \gg t_{\text{опт}}$ суммирование ряда засветок на фотографическом слое приводит только к уменьшению чувствительности. Если оценивать суммарную засвет-

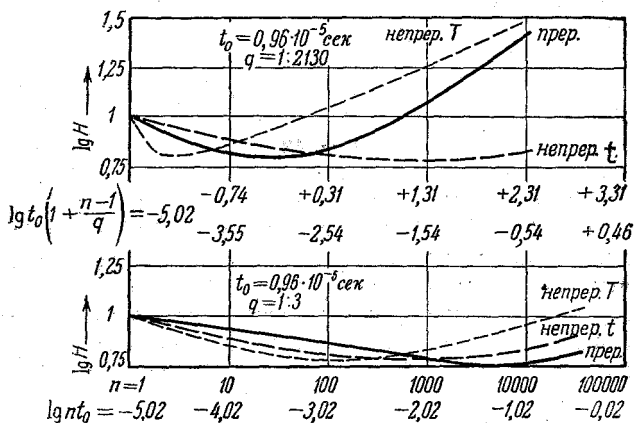


Рис. 16.

ку по фактическому времени освещения $t = nt_0$, то оказывается, что непрерывное освещение с той же длительностью t обладает большим фотографическим действием, чем прерывистое. Только в этих условиях, т. е. при малых освещённостях и больших длительностях отдельных засветок (условия, характерные для экспериментальной техники ранней эпохи развития фотографии) действие прерывистого освещения действительно всегда меньше, чем непрерывного, как это считалось до 1926 г.^{2,43} В иных условиях, например на рис. 13, действия прерывистого и непрерывного освещения могут находиться в любом соотношении. Изоопак прерывистого освещения в этом смысле дают некоторое обобщение ранее полученных результатов.

Сравнение изоопак прерывистого и непрерывного освещения можно сделать весьма наглядным. Возьмём изоопак прерывистого освещения, и для некоторого значения n отложим значения $\lg H$ для соответствующих значений $t = nt_0$ и $T = t_0 \left(1 + \frac{n-1}{q}\right)$ при непрерывном освещении, пользуясь для перехода от непрерывного к прерывистому освещению точкой $n=1$, где $t = T = t_0$.

Такие кривые построены на рис. 16 для изоопак $q = 1:3$ и $q = 1:2130$, заимствованных с рис. 13. Ни в одном из двух случаев изоопак прерывистого освещения не совпадают с изоопакками непрерывного освещения длительности T или t , и не всегда являются промежуточными между ними, в полном противоречии с Уэббом.

Закономерности системы (t_0, n, q) имеют значение для ряда приложений фотографии в технике. В. К. Прокофьев⁴⁸ обратил внимание на резкое различие характеристик прерывистости освещения в различных источниках света, применяемых в спектральном анализе, например в дуге и в искре. Так, для дуги переменного тока $t_0 = 10^{-2}$ сек. и $q = 1:2$, тогда как для конденсированной искры $t_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ сек. и $q = 1:50$ (для наглядности полезно вернуться к рис. 14 и 15). Поэтому при подборе аналитических пар линий нельзя выбирать линии, различающиеся по времени свечения, например дуговую и искровую. Строго говоря, необходимо также учесть, что в данном случае яркость свечения имеет синусоидальную во времени форму; её можно привести к эквивалентной П-образной форме, но тогда изменится эффективное значение t_0 . Кроме того, однократное свечение конденсированной искры в действительности является прерывистым даже в пределах $t_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ сек., распадаясь приблизительно на 20 импульсов по 10^{-5} сек. каждый; поэтому в данном случае суммирование импульсов нужно последовательно применить двукратно. Во избежание осложнений следует считать практически единственно правильным способом калибровки пластинок получение марок интенсивностей от того же источника и в тех же условиях, что и возбуждение исследуемых линий; приведённые же нами закономерности имеют в данном случае оценочное значение. Вообще, вследствие сложности соотношения между действием прерывистого и непрерывного освещения (ср. рис. 16) и явного несоблюдения правил, вытекающих из закона Тальбота, оказывается принципиально неправильным применять непрерывное освещение для калибровки слоёв, применяемых в условиях прерывистого освещения. Такой приём, к сожалению, иногда ещё встречается в практике спектроскопии.

Другим вопросом, для которого эти закономерности имеют существенное значение, является фотометрирование периодически работающих импульсных источников света. Здесь существенное значение имеет удачный с фотографической точки зрения выбор длительности вспышки и темновой паузы между вспышками, обычно осуществляемый путём варьирования электрических параметров питающей схемы, если это допустимо по условиям работы источника. Для таких источников время свечения имеет порядок величины от микросекунд до миллисекунд, и поэтому при не слишком большом числе суммируемых вспышек можно получить заметный выигрыш чувствительности. При этом нужно стремиться сделать темновую паузу тем

меньше, чем больше число суммируемых импульсов. Закономерности рис. 13 и 14 следует обязательно учитывать при выборе режима работы импульсного источника света.

Как и при непрерывном освещении, существенное влияние на получаемые результаты имеют такие факторы, как температура слоя во время освещения, условия проявления, выбор плотности почернения и т. д. Что же касается спектрального состава действующего

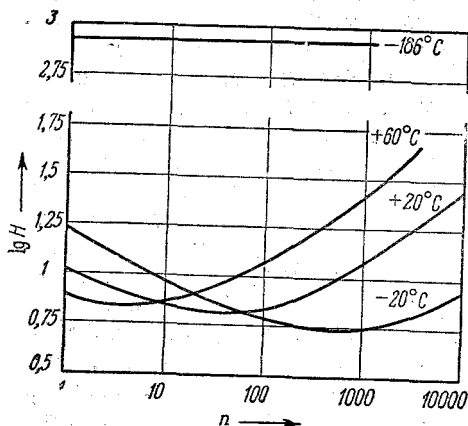


Рис. 17.

излучения, то здесь, как и в случае непрерывного освещения, форма изопаки не зависит от длины волны; такой результат представляется вполне естественным, поскольку независимая переменная $\lg n$ фактически представляет собой $\lg t$.

Влияние температуры исследовано подробно только для системы (t_0, n, q) ¹³. Для системы (T, f, q) известно лишь, что критическая частота уменьшается с температурой²³. Температурная зависимость изопаки прерывистого освещения иллюстри-

руется рис. 17. Здесь мы встречаем некоторые закономерности, известные для непрерывного освещения; к ним, прежде всего, относится отчётливое смещение минимума изопаки, т. е. увеличение $n_{\text{спт}}$ при понижении температуры. Обращает на себя внимание значительное увеличение положительного эффекта $\lg H \Big|_{n=n_{\text{спт}}}^{n=1}$ с понижением температуры; в случае непрерывного освещения подобная зависимость хотя и существует (ср. рис. 5), но выражена слабо.

В связи с температурными закономерностями представляется интересным отметить следующее. Как мы знаем, изопаки прерывистого освещения, соответствующие различным значениям t_0 , не совпадают друг с другом (см., например, рис. 13 и 14). Однако, если сравниваемые значения t_0 достаточно малы — меньше некоторой величины θ , то при равном значении q изопаки для этих времён совпадают; если же хотя бы одно из значений t_0 превышает θ , то изопаки прерывистого освещения не совпадут¹³. Величина θ , как оказывается, растёт при понижении температуры. Так, при температуре -20°C совпадают изопаки для значений t_0 менее 10^{-4} сек.; при температуре $+20^\circ\text{C}$ совпадают изопаки для значений t_0 менее 10^{-5} сек.; а при температуре $+60^\circ\text{C}$ изопаки с $t_0 > 10^{-6}$ сек. различаются между собой в соответствии с ранее установленной

зависимостью $n_{\text{опт}}$ от t_0 . Зависимость θ от температуры имеет принципиальное значение для выяснения причин явления прерывистого освещения.

Влияние условий проявления также исследовано лишь для системы (t_0, n, q) ⁴². Полученные закономерности (рис. 18) принципиально сходны с аналогичными закономерностями непрерывного освещения (ср. рис. 6).

Зависимость от плотности почернения исследовалась многими авторами. К сожалению, в большинстве случаев представление результатов было неудачным: авторы охотно пользовались величиной ΔD (см. раздел 3.1), которая слишком сильно зависит от особенностей слоя и условий опыта. Как и следовало ожидать, характеристическая кривая при прерывистом освещении не совпадает с характеристической кривой при непрерывном освещении ни по шкале освещённости, ни по шкале времени ($\Delta D \neq 0$), но обычно бывает промежуточной между ними⁴⁹. Все авторы отмечают изменение формы характеристической кривой при переходе от непрерывного к прерывистому освещению слоя, особенно для начального участка кривой. Величина и знак ΔD , полученные в различных работах, не совпадают, так как одни авторы пользовались шкалой времени, а другие — шкалой освещённости. При сравнении с кривой, полученной по шкале времени, ΔD отрицательно при малых освещённостях⁴³, причём зависит от q по уравнению $\Delta D \left(\frac{q}{1-q} \right)^k = m$, где m и k — постоянные для данного слоя величины⁴⁹; при больших освещённостях ΔD положительно, т. е. действие прерывистого освещения больше, чем действие равного ему непрерывного освещения. В среднем ΔD тем меньше, чем более чувствителен слой⁴⁹, хотя имеются исключения из этого правила⁴³.

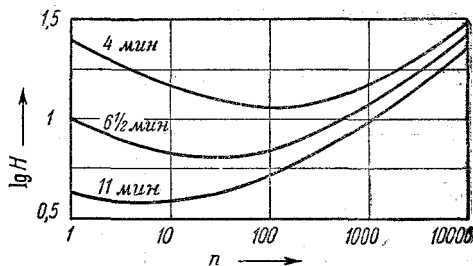


Рис. 18.

На рис. 19 приводится заимствованное из работы⁴² семейство характеристических кривых для различных значений n при фиксированных значениях $t_0 (= 10^{-5}$ сек.) и $q (= 1:2000)$. Как можно видеть, переход от $n = 1$ к $n > 1$ (от непрерывного освещения к прерывистому) сопровождается быстрым ростом γ : при $n \sim 100$ γ при прерывистом освещении на 25—35% больше, чем γ при непрерывном освещении с таким же фактическим временем освещения t . Одновременно деформируется начальный непрямолинейный участок кривой. При малых значениях t_0 , когда начальный участок при

непрерывном освещении ($n = 1$) весьма растянут, его деформация с увеличением n происходит столь быстро, что кривые пересекаются своими начальными участками. Вследствие этого на изоопаках прерывистого освещения (рис. 20) может даже появиться дополнительный перегиб, нарушающий монотонный ход изоопаков; для больших значений D этот перегиб сглаживается. Этой особенностью изоопаки прерывистого освещения отличаются от изоопаков непрерывного освещения; в остальном (ср. рис. 8) закономерности деформации изоопаков с изменением плотности почернения сходны.

Исходя из закономерностей, изложенных в этом разделе, интересно оценить, какую ошибку вносит прерывистое освещение в оп-

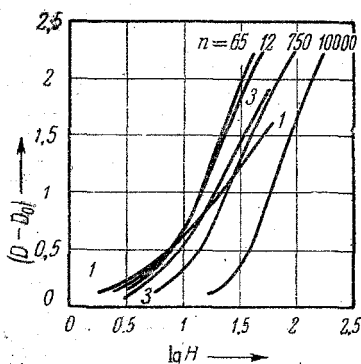


Рис. 19.

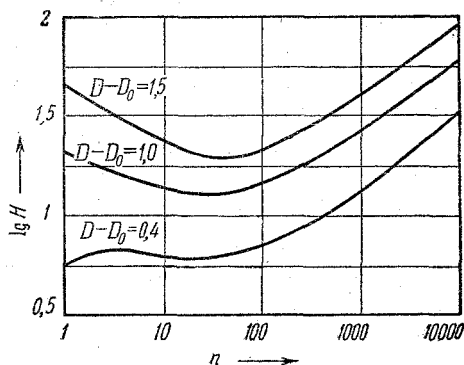


Рис. 20.

ределение светочувствительности фотографических слоёв по системе сенситометрии Хертера и Дрифилда, наиболее распространённой у нас до 1951 г. системе, и сейчас ещё не вполне вышедшей из употребления. В этой системе предусмотрено прерывистое освещение слоя по шкале времени, осуществляемое с помощью вращающегося диска со ступенчатыми вырезами. Следовательно, для каждого поля сенситограммы, а, значит, и для каждой плотности почернения, имеются свои, отличные от соседних полей, значения t_0 и q ; так как общее время освещения T не оговорено и выбирается в зависимости от чувствительности, то n также может меняться в широких пределах. Расчёт отношения чувствительностей $S_{\text{прер}} : S_{\text{непрер}}$ с помощью изложенных закономерностей показывает, что в наиболее благоприятных условиях неизбежно расхождение $\sim 20\%$ между чувствительностью по Х. и Д., используемой в экспонетрической формуле, и фактической чувствительностью слоя в условиях его практического использования при непрерывном освещении, а в неблагоприятных условиях это расхождение может дойти до 2–3-кратного. Непосредственные измерения²⁸ также неоднократно подтверждали существование расхождений почти в 2 раза. Такая ошибка совершен-

но недопустима, особенно в случае высококонтрастных материалов. Поэтому отказ от системы Х. и Д. и замена её системой ГОСТ 2817-50 имеет большое значение для приближения условий испытания слоёв к условиям их использования.

3.3. Физические причины явления прерывистого освещения

В отличие от явления невязимозаместимости при непрерывном освещении, теория явления прерывистого освещения разработана мало. Это связано, повидимому, с тем, что в литературе долгое время господствовало мнение, что работами Уэбба явление прерывистого освещения сведено к отклонениям от взаимозаместимости при непрерывном освещении, и потому в специальном объяснении не нуждается. Правда, введение закона Тальбота для слоя было столь формальным, что впоследствии была сделана попытка дать более убедительное теоретическое обоснование этих работ. Таким обоснованием должно было служить на первый взгляд весьма правдоподобное утверждение ⁴⁶, что в силу квантовой природы света всякое освещение является, по сути дела, прерывистым, а критическая частота как раз является той граничной частотой, при которой различия между прерывистым и непрерывным освещением исчезают. Этим предположением отрицается какая бы то ни было специфика прерывистого освещения и утверждается, что процесс образования скрытого изображения протекает одинаково во время освещения и во время темновых пауз. Соответствующие расчёты не дали количественного согласия с опытом; для спасения гипотезы в целом было сделано мало правдоподобное допущение, что эмульсионный кристалл поглощает свет не всей своей площадью, а лишь некоторой её частью, которая в отдельных случаях ²³ составляет менее 2% всей площади проекции кристалла. Условия образования скрытого изображения при частотах ниже критической, когда прерывистое и непрерывное освещение должны различаться, не анализировались вовсе.

Поскольку основные экспериментальные результаты Уэбба оказались опровергнутыми, то отпала необходимость и в тех теоретических соображениях, которыми эти результаты объяснялись. Экспериментальные данные отчётливо указывают на невозможность сведения действия прерывистого освещения к действию непрерывного, а физическая картина образования скрытого изображения позволяет усмотреть причину такого различия в существовании процессов, разыгрывающихся после окончания освещения, во время темновых пауз. Такими процессами являются уже рассмотренные нами процессы нейтрализации, обуславливающей рост скрытого изображения и теплового разрушения центров скрытого изображения, а также упоминавшийся процесс перегруппировки скрытого изображения;

последний, как будет сейчас показано, тождественен с процессом релаксации фотопроявляемости в кристаллах галоидных солей серебра³⁵.

Как уже говорилось, под действием света в кристаллах AgBr и AgCl заполняются фотоэлектронами не только глубокие, но и мелкие ловушки (причём, повидимому, мелкие заполняются ранее глубокими). После окончания освещения фототок в кристаллах исчезает не сразу, так как происходит освобождение электронов из мелких ловушек за счёт тепловых движений, и освобождаемые электроны вновь появляются в полосе проводимости, прежде чем окончательно закрепиться на глубокой ловушке или рекомбинировать. В этом и состоит процесс релаксации фотопроявляемости. Спадание фототока после окончания освещения происходит по гиперболическому закону $(1 + at)^{-2}$, где a близко к 0,5 в довольно широком интервале освещённостей, а параметр a имеет порядок величины $10^3 - 10^4 \text{ сек}^{-1}$ и изменяется пропорционально корню квадратному из освещённости, как и надо было ожидать для фотосопротивления с бимолекулярным характером спахания фотопроявляемости⁵⁰. Величина $\tau = \frac{1}{a}$ может служить мерой длительности релаксационного процесса.

Механизм релаксационного процесса можно непосредственно приложить к объяснению процесса перегруппировки скрытого изображения после окончания кратковременного освещения; необходимость существования такого процесса связана с тем фактом, что некоторые серебряные центры, первоначально состоявшие из малого числа атомов и не обладавшие проявляемостью, после окончания освещения приобретают способность к проявлению, а следовательно, растут (см. раздел 2.3). При кратковременном освещении, как уже говорилось, закрепление электронов, являющееся началом процесса образования скрытого изображения, происходит одновременно во многих точках кристаллов, в том числе и таких, которые представляют собой мелкие ловушки. После окончания освещения не все закрепившиеся электроны ведут себя одинаково; те из них, которые закрепились на мелких ловушках, легко оттуда освобождаются и могут, по крайней мере частично, попадать на глубокие ловушки, дополняя собой центры, возникшие там во время освещения. Если встать на точку зрения Мейклера (см. выше), то, вероятно, все электроны первоначально закрепившиеся на мелких ловушках, и лишь затем перешли на глубокие. Так или иначе, длительность такого процесса τ должна являться определяющей для завершения процесса образования скрытого изображения в условиях прерывистого освещения с большой частотой.

Хотя при рассмотрении релаксации фототока речь шла только о закреплении и переходе электронов, а здесь с закрепившимися электронами связаны, возможно, и нейтрализовавшие их ионы, это

не вносит принципиальных изменений. Движение иона вслед за электроном при уходе последнего с места его закрепления (если только электрон при этом не рекомбинирует с атомом галоида или дыркой) совершается за время порядка 10^{-5} сек., что много меньше, чем τ ($> 10^{-4}$ сек.), и не лимитирует скорость релаксационного процесса. Исключение составляют те электроны, которые вместе с нейтрализовавшими их ионами окончательно застревают на мелких ловушках и кладут начало росту дополнительных, более мелких центров скрытого изображения.

Описанный здесь процесс перегруппировки скрытого изображения до сих пор подтверждён экспериментально лишь косвенными данными, относящимися к непрерывному освещению. При прерывистом освещении слоя можно указать и прямое, фотографическое обнаруживаемое подтверждение его существования. Таковым является зависимость $\lg H = \varphi(\lg f)$ и связанные с ней зависимости $f_k \sim \sqrt{E}$ при $q = \text{const}$ и $f_k \approx q$ при $E = \text{const}$. Из соотношения $(t_0)_k = \frac{q}{f_k} = \text{const}$ (при $E = \text{const}$) следует, что критическая длительность светового импульса есть величина, характеризующая некоторый процесс, определяемый только уровнем освещённости. Из зависимости $f_k \sim \sqrt{E}$ следует, что $(t_0)_k \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$, т. е. длительность этого процесса зависит от освещённости по тому же закону, что и τ ; порядок величины $(t_0)_k$ и τ также одинаков. Всё это позволяет отождествить $(t_0)_k$ с длительностью релаксационного процесса и представлять себе объяснение зависимости $\lg H = \varphi(\lg f)$ следующим образом.

За время одного светового импульса t_0 в эмульсионном кристалле освободилось некоторое количество фотоэлектронов, заполнивших мелкие ловушки и лишь спустя время $(t_0)_k$ закрепившихся окончательно. Если частота прерывания такова, что длительность отдельного импульса t_0 меньше $(t_0)_k$ (т. е. $f > f_k$), то процесс релаксации происходит главным образом во время темновых пауз, а следовательно, фотографическое действие не должно зависеть от t_0 , но может зависеть от длительности темновой паузы. Уменьшая частоту, мы делаем t равным или большим $(t_0)_k$; при этом релаксационный процесс в основном заканчивается во время освещения, и эффективность использования фотоэлектронов растёт, подобно тому, как это имело место в случае непрерывного освещения при переходе времени освещения через значение t_n . Поэтому светочувствительность имеет наименьшее и притом постоянное для всех частот значение при $f \geq f_k$, а при $f < f_k$ возрастает (см. рис. 12).

Если при больших частотах релаксационный процесс разыгрывается главным образом во время темновых пауз, то может оказаться, что и длительность темновой паузы будет недостаточной

для его завершения. Поэтому следует ожидать зависимости предельного значения $(\lg H)_k$ при $f \geq f_k$ от длительности темновой паузы, разумеется, для данного уровня освещённости. Действительно, при больших освещённостях $(\lg H)_k$ уменьшается с уменьшением q , т. е. светочувствительность растёт с ростом темновой паузы. По мере уменьшения освещённости эта зависимость постепенно становится обратной — $(\lg H)_k$ растёт с уменьшением q : здесь начинает сказываться постепенно растущая вероятность теплового разрушения скрытого изображения во время темновых пауз.

Объяснение изоопакки прерывистого освещения также требует учёта релаксационного процесса. Можно считать, что оптимальными условиями образования центров скрытого изображения при прерывистом освещении являются такие, когда за время темновой паузы успевает осуществиться процесс перегруппировки, т. е. перехода электронов с мелких ловушек на глубокие, но не успевает осуществиться тепловое разрушение образующихся центров. Увеличение числа световых импульсов от $n=1$ приводит к уменьшению числа фотоэлектронов, создаваемых во время действия каждого импульса, и процесс образования устойчивых центров происходит всё полнее. По мере увеличения числа световых импульсов, однако, число освобождаемых за время одного импульса электронов становится всё меньше, и образующиеся центры имеют также возможность частично разрушаться до начала следующего импульса. Равновесию этих двух процессов соответствует оптимальное число импульсов; поэтому становится понятным уменьшение $n_{\text{опт}}$ при увеличении длительности темновой паузы, т. е. при уменьшении q . Правда, при очень малых значениях q $n_{\text{опт}}$ перестаёт изменяться (рис. 13 и 14), но это связано с тем, что при столь длительных паузах тепловое разрушение начинает сказываться даже в области $n < n_{\text{опт}}$. Именно поэтому изоопакка $q=1:500\,000$ (рис. 13) лежит полностью выше, чем изоопакки $q=1:2130$, $1:698$ и даже $1:48$, хотя все другие изоопакки между собой взаимно пересекаются.

Представление о двоякой роли темновой паузы позволяет также объяснить, почему с повышением температуры уменьшается $n_{\text{опт}}$, а также убывает положительный эффект $\lg H \Big|_{n=n_{\text{опт}}}^{n=1}$ (см. рис. 17) —

здесь вероятность теплового разрушения возрастает по уже известному закону $e^{-\frac{U}{kT}}$. Аналогичным образом объясняется уменьшение $n_{\text{опт}}$ с увеличением t_0 : поскольку рост скрытого изображения во всё большей мере происходит во время освещения, положительная роль темновых пауз уменьшается, а вероятность разрушения скрытого изображения растёт. Когда t_0 становится равным оптимальному времени непрерывного освещения, то темновая пауза имеет только отрицательное значение, способствуя разрушению; поэто-

му именно при $t_0 \gg t_{\text{опт}}$ положительный эффект полностью исчезает, и $n_{\text{опт}} = 1$. Отрицательная роль темновых пауз в этих условиях имеет своим следствием более быстрое падение светочувствительности с ростом числа импульсов n , чем это наблюдается для непрерывного освещения той же фактической длительности $t = nt_0$.

Изложенное объяснение зависимости $\lg H = \varphi(\lg n)$ показывает, что причиной уменьшения светочувствительности при $n < n_{\text{опт}}$ является образование большого числа мелких центров, а при $n > n_{\text{опт}}$ — тепловое разрушение скрытого изображения в начальной стадии его образования. Эти же причины обуславливают уменьшение светочувствительности при временах освещения, меньших и больших оптимального, в случае действия непрерывного освещения. Нет ничего удивительного, что закономерности изменения формы изоопаки в зависимости от ряда факторов в принципе одинаковы в обоих случаях (ср. рис. 17 и 5, 18 и 6, 20 и 8).

Недостаточность объяснения изоопаки прерывистого освещения за счёт только ионного процесса, без участия релаксационного процесса, может быть продемонстрирована на следующем примере. Для изоопаки рис. 13 $t_0 = 0,96 \cdot 10^{-5}$ сек., и, следовательно, нейтрализация каждый раз заканчивается почти сразу после окончания действия светового импульса. Уже при $q = 1:3$ длительность темновой паузы с избытком достаточна для завершения нейтрализации, однако изоопака продолжает деформироваться. При этом $n_{\text{опт}}$ продолжает убывать и достигает постоянного значения лишь при $q \simeq 0,01$ (точнее, между $q = 1:48$ и $q = 1:698$), чему соответствует длительность темновой паузы $\sim 10^{-3}$ сек., примерно равная τ .

Вместе с тем некоторые закономерности явления прерывистого освещения определённо связаны именно с ионным процессом. К такому относится, например, отмеченный в разделе 3.2 факт совпадения изоопаки прерывистого освещения для двух различных значений t_0 , если оба эти значения меньше некоторой определённой величины θ , убывающей при повышении температуры. Значения θ — 10^{-4} сек. при -20°C , 10^{-5} сек. при $+20^\circ \text{C}$ и 10^{-6} сек. при $+60^\circ \text{C}$ — соответствуют как раз величине $t_n = \frac{\epsilon}{2\pi\sigma}$, но намного меньше, чем $\tau = \frac{1}{a}$. Это значит, что изоопаки совпадают лишь

для тех значений t_0 , при которых нейтрализация происходит исключительно во время темновых пауз. Если же одно из значений t_0 превышает t_n (но может быть при этом значительно меньше τ), то соответствующая изоопака претерпевает деформацию, обусловленную исключительно ионным процессом.

Мы разобрали последний пример для того, чтобы подчеркнуть, что учёт весьма важной роли релаксационного процесса для образования скрытого изображения, особенно в условиях прерывистого

освещения, не исключает, а, напротив, дополняет ту физическую картину, которая была дана ранее. Изучение явления прерывистого освещения даёт, таким образом, возможность уточнить наши представления о механизме образования скрытого изображения, связав его с процессами, которые были до сих пор известны лишь для более крупных, неэмульсионных кристаллов галоидного серебра.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Bunsen and H. E. Roscoe, Pogg. Ann. d. Phys. 117, 536 (1862).
2. К. В. Чибисов, Теория фотографических процессов, М., 1935, т. I, гл. 2.
3. К. Миз, Теория фотографического процесса, Гостехиздат М. — Л., 1949, гл. IV и VI.
4. K. Schwarzschild, Phot. Korr. 36, 109 (1899).
5. E. Kron, Publ. Astrophys. Obs. Potsdam, 67, 6 (1913).
6. W. F. Berg, Proc. Roy. Soc. 174A, 559 (1940).
7. А. Л. Картужанский и П. В. Мейкляр, ЖЭТФ 21, 532 (1951).
8. Г. А. Тихов, ЖТФ 26, 526 (1950).
9. H. Aegens and J. Eggert, Zeits. phys. Chem. 131, 297 (1927).
10. L. A. Jones et al, JOSA 7, 1079 (1923); 11, 319 (1925); 12, 321 (1926); 13, 443 (1926); 14, 223 (1927).
11. П. В. Мейкляр, ДАН 85, 1255 (1952).
12. П. В. Мейкляр, ЖЭТФ 23, 217 (1952).
13. А. Л. Картужанский и П. В. Мейкляр, ЖЭТФ 21, 693 (1951).
14. К. В. Чибисов, М. В. Крашенинникова и Т. Ю. Лауберт, Тр. НИКФИ 2, 96 (1933).
15. ГОСТ 2817—50, «Общесенситометрическое испытание фотографических материалов» (1950).
16. T. H. James, W. Vanselow and R. F. Quirk, PSA Journ. 14, 349 (1948).
17. S. Fujisawa and E. Mizuki, Sci. ind. phot. 23, 179 (1952).
18. А. Л. Картужанский, ЖЭТФ 22, 768 (1952).
19. J. H. Webb, JOSA 23, 316 (1933).
20. A. Bernanose, Sci. ind. phot. 18, 15, 289 (1947); M. Biltz and J. H. Webb, JOSA 38, 561 (1948).
21. Г. А. Тихов, ЖТФ 16, 119 (1946).
22. ГОСТ 2818-45, «Спектросенситометрическое испытание фотографических материалов» (1945).
23. J. H. Webb, JOSA 25, 4 (1935).
24. О. Д. Бартенева и Ю. Н. Гороховский, ЖТФ 14, 193 (1944).
25. W. F. Berg, Sci. ind. phot. 18, 124 (1947).
26. См. сборник «Радиография», Изд. ИЛ, М. — Л., 1952, стр. 141.
27. М. Н. Аленин, ЖЭТФ 17, 75 (1947).
28. Г. С. Баранов, Сов. Кинофотопром., № 9, 45 (1936).
29. W. F. Berg and P. C. Burton, Phot. J. 86B, 2, 62 (1946).
30. I. S. Bowen and L. T. Clark, JOSA 30, 508 (1940).
31. Н. Мотт и Р. Гэрни, Электронные процессы в ионных кристаллах, Изд. ИЛ, М., 1950, гл. VII.
32. П. В. Мейкляр, УФН 38, 43 (1949).
33. П. В. Мейкляр, ДАН 77, 391 (1951).

34. К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН 54, 713 (1946).
 35. П. В. Мейкляр, ЖЭТФ 21, 42 (1951).
 36. П. Д. Данков, ЖФХ 23, 1025 (1949).
 37. П. В. Мейкляр, Усп. научн. фотогр. 1, 149 (1951).
 38. G. C. Farnell, Phil. Mag. 43, 289 (1952).
 39. H. Bäckström, Bristol Phot. Conference, Butterworth Sci. Publ. (London, 1951), стр. 208.
 40. J. H. Webb, JOSA 40, 3 (1950).
 41. J. H. Webb, JOSA 23, 157 (1933).
 42. А. Л. Картужанский и П. В. Мейкляр, ЖЭТФ 21, 598 (1951).
 43. R. Davis, Sci. Pap. Bur. of Stand. 21, 95 (1926).
 44. L. Silberstein and J. H. Webb, Phil. Mag. 18, 1 (1934).
 45. А. Е. Штандель, ЖТФ 18, 1069 (1948).
 46. R. A. Sawyer and H. B. Vincent, JOSA 33, 247 (1943).
 47. W. Norwood and J. D. Craggs, JOSA 37, 560 (1947).
 48. В. К. Прокофьев, Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, Гостехиздат, М. — Л., 1951, т. II, гл. I.
 49. C. E. Weinland, JOSA 15, 337 (1927).
 50. Д. Б. Гуревич, Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ЖЭТФ 20, 1039 (1950).
-