

22/11-95

ЛБЭ

ISSN 0869-6144

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ НАУЧНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ФОТОГРАФИИ

ТОМ

40

№ 1



«НАУКА»

1995

ЖУРНАЛ
НАУЧНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ФОТОГРАФИИ

ТОМ 40

№ 1

январь — февраль

Основан в январе 1956 года

Выходит 6 раз в год



Главный редактор АЛФИМОВ М. В.
Заместитель главного редактора БАРАЧЕВСКИЙ В. А.
Ответственный секретарь РАЗУМОВ В. Ф.

Редакционная коллегия:

ВАННИКОВ А. В., ГУЩО Ю. П.,
КРАСНЫЙ-АДМОНИ Л. В., МИКАЭЛЯН А. Л., НОВИКОВ Г. Ф.,
СВИРИДОВ В. В., СИДАРАВИЧЮС Й-Д. Б., ЧЕРКАСОВ Ю. А.,
ШАПИРО Б. И.

Адрес редакции:

103717, ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21. Тел. 916-24-19

Зав. редакцией М. К. Сороченко

© Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии,
Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, 1995 г.

УДК 655.228.82

© 1995 г. Н. И. КАНЫГИН, Ю. С. АНДРЕЕВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАТ ПОЛИГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ СМΥΚ В КООРДИНАТЫ ВИДЕОПРОБЫ NTSC-RGB

Предложена модель преобразования полиграфических координат СМΥΚ (относительных площадей растровых элементов, занимаемых голубой, пурпурной, желтой и черной красками на фотоформе) в цветовые координаты видеопробы, соответствующие телевизионной системе NTSC-RGB. При расчете видеопробы учтены особенности процесса изготовления печатных форм и печати цветных растровых изображений на оттиск, а также имеющиеся различия основных цветов и способов синтеза телевизионного и полиграфического изображений.

Широкое применение настольных издательских систем (НИС) на базе персональных ЭВМ для обработки изобразительной информации в полиграфии требует разработки оперативных методов контроля цветной печатной продукции. В настоящее время существуют два способа получения прямой цифровой цветопробы. Один, получивший название «твердая» цветопроба (hard proof), предполагает получение отпечатка на бумаге или ином твердом носителе, например, традиционными способами пробной печати или с помощью лазерного принтера [1]. Второй способ, получивший название «мягкая» цветопроба (soft proof) или просто видеопроба, предполагает получение цветопробы непосредственно на экране дисплея. Способ видеопробы позволяет получить наиболее оперативно информацию о качестве цветовоспроизведения на тиражных оттисках, сэкономить время и дефицитные полиграфические материалы.

Обычно для перехода от координат полиграфической системы СМΥΚ (Cyan — голубая; Magenta — пурпурная; Yellow — желтая и K-Black — черная краски) к координатам телевизионной системы NTSC-RGB (Red — красный, Green — зеленый, Blue — синий световые потоки) используют выражения [2]

$$\begin{aligned}
 K &= \min(C, M, Y), \\
 R &= 1 - (C + K), \\
 G &= 1 - (M + K), \\
 B &= 1 - (Y + K).
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Однако алгоритм расчета параметров видеопробы по формулам (1) не позволяет учесть особенности процесса изготовления печатных форм и печати цветных растровых изображений на оттиск, а также не учитывает имеющиеся различия основных цветов и способов синтеза телевизионного и полиграфического изображений. Отсутствие учета перечисленных факторов приводит к существенному

несоответствию цветопередачи видеопробы и полиграфического изображения на оттиске.

Рассмотрим модель расчета параметров цветовоспроизведения видеопробы, позволяющую учесть все основные стадии формирования полиграфического изображения от сформированных на выходе сканера сигналов, пропорциональных относительным площадям растровых элементов четырех цветоделенных фотоформ $S_{\text{фф}j}$ (где $j = \text{Ж, П, Г, Ч}$), до телевизионных сигналов R, G и B , синтезирующих на экране дисплея цветное изображение видеопробы, идентичное полиграфическому изображению.

На стадии изготовления печатных форм с фотоформ, полученных на сканере, как правило, не происходит какого-либо существенного искажения растровых элементов. Можно считать, что относительные площади растровых элементов печатной формы $S_{\text{пф}j}$ равны соответствующим размерам растровых элементов фотоформы $S_{\text{фф}j}$, т. е. $S_{\text{пф}j} = S_{\text{фф}j}$.

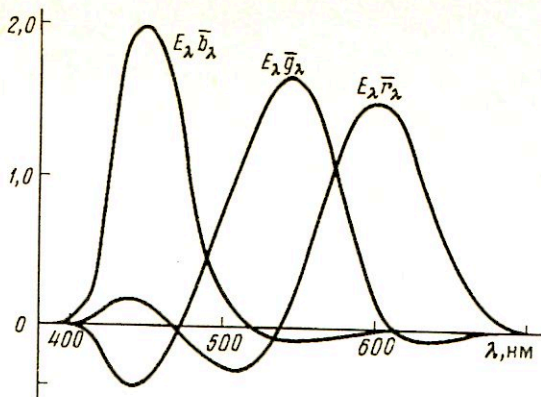
На стадии печати происходит деформация растровых элементов $S_{\text{пф}j}$ за счет смазывания и растискивания краски и, следовательно, изменяются размеры относительной площади растровых элементов на оттиске $S_{\text{отт}j}$. Функция $S_{\text{отт}j} = f(S_{\text{пф}j})$, учитывающая эти изменения, обычно определяется на основе экспериментальных данных для конкретного процесса и может быть выражена таблично или аналитически в виде кусочно-линейной или полиномиальной аппроксимации.

На стадии синтеза цветного полиграфического изображения необходимо учитывать особенности формирования многокрасочного изображения и рассеяние света в системе «краска — бумага» [3]. Известно, что принципы формирования цветных изображений, полученных на экране дисплея и оттиске на бумаге, существенно различаются. Изображение на экране формируется в результате аддитивного смешения красных (R), зеленых (G) и синих (B) световых потоков. Изображение на оттиске формируется в результате аддитивно-субтрактивного синтеза растровых изображений желтой ($Ж$), пурпурной ($П$), голубой ($Г$) и черной ($Ч$) красок.

Визуальный эффект на оттиске принято определять в интегральных зональных оптических плотностях. В работе [4] предложена модель расчета интегральных зональных плотностей D_i (i — синий, зеленый и красный светофильтры) по имеющимся относительным площадям $S_{\text{фф}j}$ желтой, пурпурной, голубой и черной краски на фотоформе. Модель учитывает особенности аддитивно-субтрактивного синтеза полиграфического изображения и светорассеяние в системе краска — бумага. В соответствии с этой моделью расчет интегральных зональных оптических плотностей D_i осуществляется после предварительного измерения за тремя светофильтрами ($i = С, З, К$) зональных оптических плотностей плашек $D_{i,jj}$, восьми красочных сочетаний ($jj = \text{Ж, П, Г, Ч, ЖП, ЖГ, ПГ, Б}$), включая незапечатанную бумагу ($Б$), и семи значений коэффициентов светорассеяния $N_{i,jj}$ печатной системы «краска — бумага».

Для сопряжения на базе ПЭВМ полиграфической и телевизионной систем возникает необходимость в пересчете зональных оптических плотностей D_i полиграфического изображения в видеосигналы, выраженные в единицах основных цветов (R, G, B) телевизионной системы NTSC-RGB [5]. Не следует их путать с основными цветами (R, G, B) стандартной колориметрической системы RGB-MKO-1931 [6].

Такой пересчет может быть осуществлен, если зональные оптические плотности плашек $D_{i,jj}$ измерять за синим, зеленым и красным светофильтрами, спектральные характеристики пропускания которых идентичны идеальным харак-



Спектральное распределение энергии источника освещения С (6774 К) с учетом кривых смещения телевизионной системы NTSC-RGB

теристикам спектральной чувствительности передающей телевизионной камеры $\bar{b}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{r}(\lambda)$ (их также называют удельными цветовыми координатами или кривыми смещения). Если в качестве основных цветов экрана дисплея выбраны основные цвета телевизионной системы NTSC-RGB с координатами цветности $x_r = 0,67$, $y_r = 0,33$, $x_g = 0,21$, $y_g = 0,71$, $x_b = 0,14$, $y_b = 0,08$ и опорным белым С (6774 К) с координатами цветности $x_c = 0,310$, $y_c = 0,316$, то кривые смещения могут быть рассчитаны по формулам [5]

$$\begin{aligned} \bar{r}(\lambda) &= 1,910\bar{x}(\lambda) - 0,532\bar{y}(\lambda) - 0,288\bar{z}(\lambda), \\ \bar{g}(\lambda) &= -0,985\bar{x}(\lambda) + 1,999\bar{y}(\lambda) - 0,028\bar{z}(\lambda), \\ \bar{b}(\lambda) &= 0,058\bar{x}(\lambda) + 0,118\bar{y}(\lambda) + 0,898\bar{z}(\lambda), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ — кривые смещения стандартной колориметрической системы XYZ-MKO-1931 [7]; λ — длина волны света, нм.

Коэффициенты цвета R_{jj} , G_{jj} и B_{jj} изображений плашек для восьми возможных сочетаний печатных красок, выраженные в цветовых координатах телевизионной системы NTSC-RGB, могут быть рассчитаны по предварительно измеренным на спектрофотометре кривым спектральной плотности $D_{jj}(\lambda)$, соответствующим сочетаниям красок jj :

$$\begin{aligned} R_{jj} &= \int_{380}^{730} \bar{r}(\lambda) E(\lambda) \cdot 10^{-D_{jj}(\lambda)} d(\lambda), \\ G_{jj} &= \int_{380}^{730} \bar{g}(\lambda) E(\lambda) \cdot 10^{-D_{jj}(\lambda)} d(\lambda), \\ B_{jj} &= \int_{380}^{730} \bar{b}(\lambda) E(\lambda) \cdot 10^{-D_{jj}(\lambda)} d(\lambda), \end{aligned} \quad (3)$$

где $E(\lambda)$ — распределение энергии источника освещения [7].

Спектральное распределение энергии источника освещения С (6774 К) с учетом кривых смещения телевизионной системы NTSC-RGB представлено на рисунке.

Величины оптических плотностей плашек $\bar{D}_{i,jj}$, используемых при расчете

зональных оптических плотностей D_i , будут определяться как логарифмы соответствующих им нормированных цветовых координат R_{ij} , G_{ij} и B_{ij} , выраженных в величинах основных цветов телевизионной системы NTSC-RGB:

$$\begin{aligned}\bar{D}_{с, ij} &= -\lg (B_{ij}/B_w), \\ \bar{D}_{з, ij} &= -\lg (G_{ij}/G_w), \\ \bar{D}_{к, ij} &= -\lg (R_{ij}/R_w),\end{aligned}\tag{4}$$

где R_w , G_w , B_w — координаты цвета стандартного белого, принятого в телевидении. Для принятого спектрального интервала интегрирования (380—730 нм) с шагом отсчетов 10 нм координаты стандартного белого цвета С (6774 К) телевизионной системы NTSC-RGB равны: $R_w=106,51$; $G_w=106,49$; $B_w=106,41$.

В этом случае, если известны рассчитанные значения D_i , то можно определить координаты цвета R , G и B изображения на оттиске с помощью выражений

$$R = 10^{-D_k}, \quad G = 10^{-D_z}, \quad B = 10^{-D_c}.\tag{5}$$

Рассчитанные по формулам (1) и (5) координаты цвета R , G и B выражаются в относительных единицах и для стандартного белого цвета С (6774 К) равны: $R = G = B = 1$.

Предлагаемый метод преобразования полиграфических координат СМЯК ($S_{фj}$) в координаты телевизионной системы NTSC-RGB достаточно сложно реализовать непосредственно в электронных системах сканеров и настольных издательских системах из-за ограничения скорости обработки изображений. Однако он может быть использован в качестве компаративного базового метода для определения с помощью ПЭВМ цветовых искажений, возникающих при обработке изображений по упрощенным алгоритмам типа уравнений (1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунов А. Б. // Полиграфия. 1991. № 1. С. 32, 46.
2. Федоров А. В. // Компьютер пресс. 1993. № 11. С. 29.
3. Андреев Ю. С., Каныгин Н. И. // Полиграфия. 1993. № 5. С. 28.
4. Каныгин Н. И., Андреев Ю. С. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1994. Т. 39. № 6. С. 39.
5. Новаковский С. В. Цветное телевидение. М.: Связь, 1975. 376 с.
6. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 592 с.
7. Международный стандарт Publication CIE. Colorimetry. Second Edition. 1986. № 15. Р. 2.

Московская государственная
академия печати

Поступила в редакцию
15.03.94

После доработки
16.06.94

УДК 77.021.124:541.183

© 1995 г. И. И. МИХАЛЕНКО, О. К. САМУЙЛОВА,
В. Д. ЯГОДОВСКИЙ, Л. В. КРАСНЫЙ-АДМОНИ**ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РОДИЙСОДЕРЖАЩЕГО БРОМИДА СЕРЕБРА**

Методами ЭПР, спектрофотометрии и квантово-химического анализа исследовано состояние родиевых центров в модельных кристаллах бромида серебра, модифицированных ионами цинка, марганца, кадмия и олова. Установлено снижение электроноакцепторной способности поверхности AgBrRh-кристаллов при введении на стадии кристаллизации указанных металлов из расчета мольных соотношений Me : Rh = 1 : 1 с содержанием родия 0,5 мкмоль/моль AgBr. Показано, что в присутствии ионов Me^{2+} изменяется зарядовое состояние окружающих ион родия атомов AgBr-кластера, и в первую очередь уменьшается избыточный положительный заряд на атомах серебра, снижая акцепторную способность родиевого центра как глубокой ловушки электронов.

Известно, что характеристики фотоматериалов существенным образом зависят от содержания и природы примесных дефектов. Введение иона родия(III) в эмульсионные кристаллы бромида серебра обеспечивает высокий контраст фотоматериала, так называемый родиевый эффект, который связывают с образованием глубоких ловушек электронов на поверхности бромида серебра [1—3]. Важной практической задачей является стабилизация родиевого эффекта (сохранение высокого контраста фотоматериала), поэтому исследование механизма действия солей родия (III) на электроноакцепторные свойства легированного бромида серебра и влияющих на них факторов — один из основных подходов поиска путей стабилизации контраста.

Авторы работы [4] наблюдали увеличение числа центров скрытого изображения (СИ) и ускорение проявления при введении ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Сенсibiliзирующее действие этих ионов было объяснено образованием дополнительного числа серебряных вакансий Ag^- и снижением концентрации межузельного серебра Ag_0^+ . В работе [3] отмечается, что в микрокристаллах эмульсий ионы Cd^{2+} и Pb^{2+} образуют мелкие, но с большим сечением захвата ловушки электронов, тогда как ионы Mn^{2+} и Zn^{2+} , не образующие комплексов с вакансиями Ag^- , не создают эффективных электронных ловушек. Ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др. могут быть как сенсibiliзаторами, так и усилителями контраста [5—8]. Стабилизация контраста наблюдается в присутствии солей марганца, кадмия и их смеси [9]. Изменение характеристик фотоматериалов, модифицированных металлами, не всегда однозначно и существенно зависит от условий приготовления эмульсии.

Исследование родиевого эффекта в модельных и эмульсионных системах было проведено ранее с использованием тестирования электроноакцепторных свойств поверхности AgBr адсорбционными методами в сочетании с анализом элементного состава поверхности до и после старения образцов и зарядового состояния атомов в кубических родийсодержащих AgBr-кластерах [10]. Целесообразно продолжение

этих исследований для определения электроноакцепторной способности бромида серебра, содержащего наряду с родием двухвалентные металлы.

Цель данной работы — экспериментальное исследование и теоретический анализ влияния ионов двухвалентных металлов (цинка, кадмия, олова и марганца) на проявление родиевого эффекта с точки зрения поверхностных электроноакцепторных свойств бромида серебра и его сохраняемости в модельных бромсеребряных системах.

Методика эксперимента

Бромид серебра получали в реакции 1,3 н. раствора AgNO_3 с раствором KBr из расчета 1,1 моль KBr /моль AgNO_3 с последующим созревaniem осадка в течение 24 ч, фильтрованием и промывкой до отрицательной реакции на ионы NO_3^- . К раствору KBr добавляли свежеприготовленные растворы хлорида родия с рН 6,5 из расчета 0,5 мкмоль/моль AgBr и хлоридов цинка или марганца и бромидов кадмия или олова в соотношении $\text{Rh} : \text{Me} = 1 : 1$. Осаждение AgBr проводили при 50°C с отстаиванием осадка при 50°C в течение 0,5 ч. Контрольный образец AgBr не содержал добавок металлов. Электроноакцепторную способность образцов определяли по количеству адсорбированного пиридина и нитроксильного радикала — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Концентрацию тестовых молекул — пиридина (Py) и нитроксильного радикала R определяли соответственно по УФ-спектрам поглощения Py и спектрам ЭПР нитроксильного радикала, полученным до и после контакта с бромидом серебра. Количество адсорбата (величину гиббсовской адсорбции Γ) рассчитывали по формуле

$$\Gamma_{\text{Py}} = (c_0 - c) V/m \quad (1)$$

(c_0 — исходная ($0,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) и c — равновесная концентрация пиридина в гексане; V — объем раствора, m — навеска бромида серебра), а относительное количество адсорбированного радикала по формуле

$$\Gamma_{\text{R}} = (I_0 - I)/I_0 m, \quad (2)$$

где I и I_0 — среднеарифметическое значение интегральных интенсивностей трехкомпонентного спектра ЭПР радикала, отнесенное к интегральной интенсивности сигнала ЭПР внешнего стандарта — корунда, полученное до (I_0) и после (I) контакта R с образцом. Методика измерений адсорбции тестов-молекул описана в [10].

Методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 с CuK_α -излучением исследована структура модифицированных родием и двухвалентными металлами кристаллов бромида серебра.

Все экспериментальные исследования выполнены при красном свете.

Для анализа состояния атомов в кластерах AgBr , содержащих родий и атомы Mn , Sn , Cd , Zn , проводили квантово-химические расчеты с использованием расширенного метода Хюккеля (PMX), в которых значения слейтеровских экспонент и диагональных матричных элементов для атомов Ag , Br , Rh , Mn , Sn , Zn , Cd заданы в соответствии с [11].

Обсуждение результатов

Данные рентгенофазового анализа модифицированных металлами кристаллов бромида серебра свидетельствуют об уменьшении постоянной решетки AgBr от 5,72 до 5,69 Å в присутствии родия и 5,64 Å в присутствии родия с цинком, тогда как для образцов AgBrRhMn , AgBrRhSn и AgBrRhCd она не изменяется.

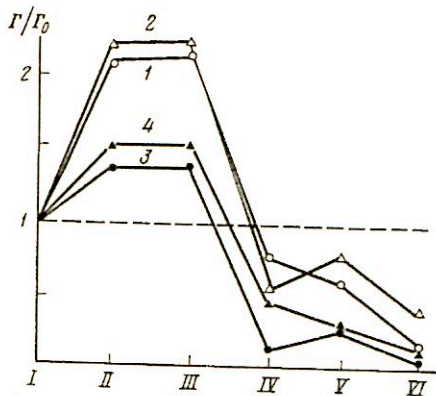


Рис. 1

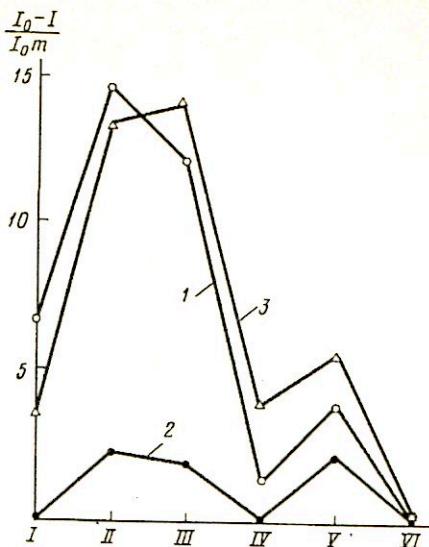


Рис. 2

Рис. 1. Относительное количество адсорбированного пиридина для образцов бромида серебра, не содержащих (I) и содержащих (II) родий и родий с двухвалентными металлами (III — Zn, IV — Mn, V — Cd, VI — Sn), до (1, 2) и после старения (3, 4) образцов при времени контакта с раствором пиридина в гексане 1 (1, 3) и 24 ч (2, 4)

Рис. 2. Относительное количество адсорбированного нитроксильного радикала для образцов бромида серебра, содержащих ионы родия и двухвалентных металлов (I—VI — см. рис. 1) до (1) и после (2) старения образцов; 3 — после экспонирования образцов, не подвергавшихся старению

Введение металлов не приводит к появлению дополнительных пиков на дифрактограммах, однако соотношение интенсивностей рефлексов I_{220}/I_{200} , I_{222}/I_{200} , I_{331}/I_{200} , I_{422}/I_{200} для образцов AgBrRhSn, AgBrRhMn и AgBrRhZn увеличивается на 20—50%.

На рис. 1 в виде диаграммы показано отношение количества пиридина, адсорбированного на модифицированных образцах (Γ) и на немодифицированном — контрольном образце AgBr (Γ_0), для нескольких серий опытов. Видно, что двукратное увеличение акцепторной способности родийсодержащего образца сохраняется и в присутствии цинка, а наличие марганца, кадмия и олова резко снижает отношение Γ/Γ_0 . Различное время контакта пиридина с образцами не влияет на качественный вид диаграммы. Характер зависимости не изменяется и для образцов, подвергавшихся старению (выдерживанию в термостате при 50° C и влажности 65% в течение 30 ч). После старения акцепторная способность поверхности образцов AgBrRh и AgBrRhZn снижается, но величина Γ/Γ_0 остается больше единицы, следовательно, родиевые центры с повышенной акцепторной способностью частично сохраняются. Введение марганца, кадмия и олова ингибирует родиевый эффект.

На рис. 2 показана диаграмма, полученная зондированием поверхности бромида серебра нитроксильным радикалом. Она имеет тот же вид, что и диаграммы, показанные на рис. 1, однако влияние старения на состояние поверхности образцов AgBrRh и AgBrRhZn выражено более резко.

Представлялось интересным исследовать также влияние экспонирования об-

Число электроноакцепторных центров в образцах AgBrRhM до (I) и после (II) старения ($\Gamma_R - \Gamma_R^0, \text{r}^{-1}$)

Образец	I	II	Образец	I	II
AgBr	-3,3	6,7	RhMn	2,6	14,9
Rh	-1,2	3,5	RhCd	4,8	-2,4
RhZn	2,3	0,7	RhSn	0	0

разцов на количество адсорбированного радикала. Диаграмма, полученная после экспонирования (белый свет, 3 мин) исходных образцов, имеет практически такой же вид, что и для неэкспонированных образцов. Изменение количества радикала, сорбированного поверхностью экспонированных (Γ_R) и неэкспонированных (Γ_R^0) образцов, приведено в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что после экспонирования число электроноакцепторных (ЭА) центров на поверхности AgBrRhZn, AgBrRhMn и AgBrRhCd, не подвергавшихся старению, несколько увеличивается, а ЭА-центры на поверхности AgBr (центры дефектной природы) и AgBrRh (родиевые центры) дезактивируются. В случае состаренных образцов смешанные центры Rh—Cd, Rh—Zn и Rh-центры с повышенной ЭА-способностью не образуются при экспонировании, за исключением образца с марганцем и контрольного образца. Следовательно, состояние родиевых центров в присутствии металлов-модификаторов изменяется при экспонировании, и это изменение с точки зрения сохранения ЭА-свойств поверхности после старения наиболее благоприятно для модифицированного марганцем родийсодержащего бромида серебра.

На рис. 3 показаны изотермы адсорбции пиридина (зависимости количества адсорбированного Py от равновесной концентрации Py), полученные при 293 К для образцов AgBrRh, AgBrRhZn и AgBrRhMn, не подвергавшихся и подвергавшихся старению. Форма изотерм адсорбции Py на AgBrRh и AgBrRhZn одинакова и описывается уравнением адсорбции Ленгмюра, а адсорбция на AgBrRhMn — уравнением Ленгмюра, а также другими модельными уравнениями адсорбции (Генри, Фрейндлиха, Тёмкина), не описывается. Анализ параметров уравнения Ленгмюра, определенных из его линейной формы (коэффициент корреляции составлял 0,993—0,999), показывает, что величина максимальной адсорбции равна $(4 \div 5) \cdot 10^{-9}$ моль/г, т. е. практически одинакова для образца AgBrRh до и после его старения, однако для «состаренного» образца уменьшается адсорбционный коэффициент, характеризующий энергию взаимодействия в системе адсорбат — адсорбент: до старения $1,56 \cdot 10^7$, после — $0,47 \cdot 10^7$ л/моль. Если площадь адсорбированной молекулы пиридина принять равной 20 \AA^2 , то адсорбция пиридина происходит на 0,05% поверхности адсорбента, поскольку удельная поверхность поликристаллов AgBrRh составляет $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ и, по данным [10], не зависит от наличия родия. Если центр адсорбции пиридина идентифицировать как «родиевый» центр, то на поверхности бромида серебра находится $\sim 15\%$ введенного родия.

Рассмотрим результаты, полученные квантово-химическим расчетом кубических кластеров бромида серебра, моделирующих фрагмент кристаллической решетки AgBr. Расчеты проведены для кластеров Ag_4Br_4 , $\text{Ag}_4\text{Br}_4\text{Rh}$ (атом родия в межузельном положении), $\text{Ag}_3\text{Br}_4\text{Rh}$ (атом родия замещает атом серебра в узле решетки) и $\text{Ag}_3\text{Br}_4\text{RhM}$, где M = Zn, Mn, Cd, Sn, Ag, находящиеся в межузельном положении. Для атомов Br и Sn использован *sp*-базис, для атомов Ag, Rh, Mn, Cd и Zn — *sd*-базис.

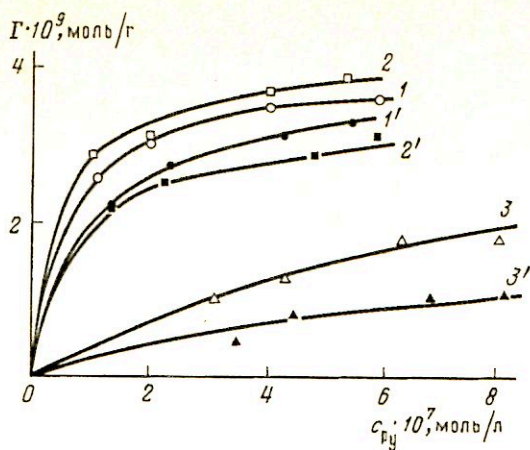


Рис. 3. Изотермы адсорбции пиридина из гексана при 298 К для образцов, не подвергавшихся (1—3) и подвергавшихся термостатному старению (1'—3'): 1, 1' — AgBrRh, 2, 2' — AgBrRhZn, 3, 3' — AgBrRhMn

Результаты расчетов приведены в табл. 2 — 4. Данные табл. 2 демонстрируют изменение зарядового состояния атомов кластера в зависимости от состава, а также энергии кластеров и их относительных значений (величины z_0 и E_0 относятся к кластеру $Ag_3Br_4RhAg^*$, где звездочкой обозначен атом серебра, находящийся в межузельной позиции). В табл. 3 и 4 приведены малликовские заселенности орбиталей и значения порядков связи между соответствующими атомами кластера.

Как видно из данных табл. 2, заряд на атоме родия отрицательный и изменяется в присутствии межузельных атомов. Наименьшую восстановительную способность по отношению к атому Rh имеет атом Cd, а наличие атома Sn, напротив, сильно увеличивает отрицательный заряд атома Rh. Влияние атомомодификаторов M на состояние атомов брома и серебра состоит в уменьшении отрицательного заряда на Br (Sn и в большей степени Cd) и уменьшении положительного заряда на атомах серебра. Отметим, что в присутствии Sn уменьшение заряда на Ag наблюдается на одном атоме Ag с сохранением зарядов на других атомах, а в присутствии Cd величина заряда уменьшается в ~ 2 раза равномерно по всем атомам. Влияние атомов Mn и Zn по сравнению с Cd и Sn не столь значительно.

Все межузельные атомы имеют заряд в пределах от +1,3 до +1,56, т. е. заряды на Mn, Zn, Cd и Sn меньше +2. Межузельный атом серебра имеет избыточный положительный заряд $Ag^{+1,313}$, так как отдает часть электронов атому родия. В кластерах Ag_3Br_4RhM атомы M частично восстанавливаются за счет уменьшения отрицательного заряда на атоме родия; а в присутствии Sn за счет уменьшения отрицательного заряда на атомах брома и положительного заряда на атоме Ag отрицательный заряд на родии наибольший.

Анализируя заселенности по Малликену (число электронов на соответствующих орбиталях $s, p_x, p_y, p_z, d_z^2, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$), а также суммарные (полные) заселенности s -, p - и d -орбиталей, можно судить о характере перераспределения электронов при образовании кластера различного состава.

Заселенности $p_{x,y,z}$ -орбиталей атомов брома для кластеров с Zn и Mn практически не изменяются (1,906—1,918 для различных атомов Br) и уменьшаются для кластера с Cd ($p_{полн} = 5,74$ (Zn, Mn) и 5,44 (Cd)). Заселенности всех d -орбиталей

Таблица 2

Заряды на атомах кластеров AgBrRhM (M = Zn, Mn, Cd, Sn, Ag *)

Позиция	Атом	Межузельная позиция					
		свободна	Ag *	Zn	Mn	Cd	Sn
1	Br	-0,784	-0,663	-0,713	-0,701	-0,408	-0,475
2	Br	-0,783	-0,663	-0,713	-0,708	-0,408	-0,431
3	Br	-0,783	-0,663	-0,713	-0,707	-0,408	-0,475
4	Br	-0,760	-0,642	-0,727	-0,719	-0,269	-0,348
5	Rh	-1,240	-1,240	-1,203	-1,194	-1,157	-1,781
6	Ag	1,436	0,852	0,836	0,821	0,410	0,277
7	Ag	1,450	0,852	0,836	0,825	0,410	0,888
8	Ag	1,464	0,852	0,836	0,838	0,410	0,887
9 междуз.	M	—	1,313	1,562	1,545	1,420	1,548
	$z_{отн}$		1	0,97	0,96	0,93	1,44
	$E_{отн}$		1	1,05	0,94	1,17	0,93

Примечание. $z_{отн}$ — относительный заряд родия, $E_{отн}$ — относительная энергия кластера.

Таблица 3

Заселенности по Малликену для кластеров Ag₃Br₄RhM (M = Zn, Mn, Cd)

Атом	Орбиталь	Zn	Mn	Cd
Br	$s_{ср}$	1,970	1,966	1,929
	$p_{ср, полн}$	5,747	5,743	5,444
Rh	s	0,215	0,217	0,159
	$d_{полн}$	9,990	9,977	9,998
Ag	$s_{ср}$	0,166	0,176	0,591
	$d_{ср, полн}$	9,990	9,996	9,998
M	s	0,439	0,324	0,605
	$d_{полн}$	9,990	5,132	9,976

Примечание: ср — усредненные по всем атомам заселенности соответствующих орбиталей, полн. — суммарные (полные) заселенности d -орбиталей.

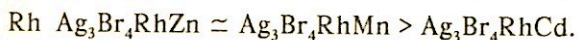
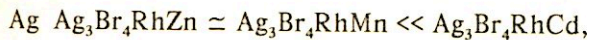
Таблица 4

Порядки связей в кластерах AgBrRhM (M—Ag *, Mg, Sn)

Связь	Без M	Ag *	Mn	Sn
Rh—Br	0,07	0,11	0,06	0 ÷ 0,014
Rh—Ag	0	0; 0,03	0	0
M—Br	—	0,14 ÷ 0,16	0,125	0,34
M—Ag	—	0,01	0,01 ÷ 0,03	0,02 ÷ 0,22

атомов Ag и Rh не изменяются, аналогичная ситуация наблюдается для всех d -орбиталей атомов Zn и Cd, кроме Mn, у которого на всех d -орбиталях по 5,132 электрона. Заселенности s -орбитали атома Rh и атомов Ag меньше единицы и зависят от состава кластера. Наибольшее уменьшение заселенности s -орбитали двухвалентных металлов наблюдается для марганецсодержащего кластера. Следовательно, при введении в кристалл AgBrRh атомов-модификаторов происходит

перераспределение электронов в основном с *s*-орбиталей атомов М на *s*-орбитали атомов Ag и Rh. Для последних атомов заселенность *s*-орбиталей изменяется следующим образом:



В табл. 4 приведены значения порядков связи — разности между заселенностью связывающих и разрыхляющих орбиталей, характеризующие степень ковалентности связи. Наибольшая степень ковалентности связи Rh—Br имеет место в кластере с межузельным атомом серебра (0,11). Для связи М—Br наблюдается высокая степень ковалентности связи, она максимальна в кластере AgBrRhSn. В то же время этот кластер наименее устойчив из всех рассмотренных, так как его энергия наибольшая ($E = -991,4$ эВ, для сравнения: $E(\text{AgBrRhZn}) = -1122,04$ эВ). Относительные значения энергий кластеров приведены в табл. 2.

Доля ковалентности связи М—Br больше, чем связи М—Ag, и для кластера AgBrRhAg* она близка к значению степени ковалентности связи Rh—Br. Ковалентность связи М—Rh мала (0,03) за исключением кластера AgBrRhSn (0,236).

Сравнивая энергии кластеров и изменение зарядового состояния атомов, и в первую очередь атома родия (см. табл. 2), отметим, что наиболее устойчивый кластер AgBrRhCd с $E/E_0 > 1$ имеет пониженный отрицательный заряд на атоме родия ($z/z_0 < 1$), равный 0,93 е. Понижение отрицательного заряда на атомах брома в присутствии атома Cd компенсируется снижением положительного заряда на атомах серебра, что уменьшает электроноакцепторные свойства атомов брома как слабых электронных ловушек [10]. Аналогичная ситуация характерна и для олова. Наличие цинка слабо влияет на значения E/E_0 и z/z_0 .

Совокупность результатов квантово-химических расчетов родийбромсеребряной кубической решетки с внедренными атомами показывает, что перераспределение электронов затрагивает все ближайшие атомы серебра и в большей степени атомы брома; следовательно, «родиевый» центр имеет сложное строение, в состав него входят межузельное серебро с избыточным положительным зарядом (ловушка электронов) и ионы брома с пониженным отрицательным зарядом (более слабая по сравнению с Ag* электронная ловушка). Способность родия индуцировать в своей окрестности положительный заряд снижается в присутствии Cd, Sn и в меньшей степени в присутствии Mn.

Таким образом, результаты РМХ-расчетов согласуются с экспериментальным исследованием влияния добавок двухвалентных ионов на электроноакцепторную способность поверхности бромида серебра, содержащего ионы родия, поскольку исследование адсорбции пиридина и нитроксильного радикала свидетельствует о снижении электроноакцепторных свойств после введения ионов марганца, кадмия и олова. Эти ионы не предотвращают релаксации родиевого эффекта, но изменяют электроноакцепторные свойства поверхности экспонированного родийсодержащего бромида серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beck M. T., Kiss P., Szalay T. et al. // J. Signal. 1976. V. 4. № 2. P. 131.
2. Endo K., Saikawa M. // J. Photogr. Sci. 1990. V. 38. P. 210.
3. Mitchel J. W. // Photogr. Sci. and Eng. 1983. V. 27. № 2. P. 81.
4. Платиканова В., Малиновский И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1972. Т. 17. № 4. С. 281.
5. Швинк Н. А., Казымов А. В., Лернер С. А., Гороховский В. М. // Успехи науч. фотографии. 1970. Т. 14. С. 35.

6. *Картужанский А. Л., Борин А. В., Иванов В. О.* Процессы старения и сохраняемости фотографических материалов. Л.: Химия, 1976. С. 158.
7. *Михайлов О. В., Гороховский В. М.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34. № 3. С. 233.
8. *Абэ Руйи.* Пат. Японии 4-184334. 1990.
9. *Вудворд Р. Н., Сайдботем Н. Р.* Пат. США 3.720.516. 1973.
10. *Михаленко И. И., Самуйлова О. К., Демидов К. Б. и др.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1994. Т. 39. № 4—5. С. 10.
11. Table of parameters for extended Huckel calculation, Santiago-Alvares Univ. de Barcelona, 1989.

Российский университет
дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию
23.03.94

После переработки
30.06.94

УДК 621.384

© 1995 г. О. Я. КОРШАК, Л. М. ПАНАСЮК, В. К. РОТАРЬ

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА СЛОЯХ СИСТЕМЫ As—S—Se—Sn ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ И ОДНОВРЕМЕННОМ СПОСОБАХ ЗАПИСИ

Рассмотрена возможность применения изучаемых фоточувствительных слоев как при одновременном, так и при раздельном способах фототермопластической записи, которая может быть реализована при наличии в фототермопластическом носителе фотослоя с темновым удельным сопротивлением $\sim 10^{14}$ Ом·см. На основании сопоставления кинетических кривых развития на поверхности халькогенидных стеклообразований полупроводников, полученных при различных освещенностях заряжаемого полупроводникового слоя, с кинетическими кривыми спада потенциала предварительно заряженных полупроводниковых слоев в процессе их световой разрядки (раздельный способ) сделан вывод, что изучаемые слои могут быть с успехом использованы для реализации раздельного способа электрографии, позволяющего в ~ 5 раз увеличить его чувствительность по сравнению с одновременным.

Одним из важных критериев применимости халькогенидных стекол как в одновременном, так и в раздельном способах фототермопластической записи является их высокая фоточувствительность при низкой темновой проводимости ($\rho_T \approx 10^{13} \div 10^{14}$ Ом·см) [1]. Изучение слоев системы As—S—Se—Sn с различным содержанием компонентов показало, что некоторые составы обеспечивают при 30° С темновое удельное сопротивление $(3 \div 5) \cdot 10^{14}$ Ом·см и отношение световой проводимости к темновой (кратность K) $\sim 10^2$ при освещенности интегральным светом в 8—10 лк. При повышении температуры до 80° С наблюдается незначительное уменьшение этих параметров [2].

На рис. 1 приведены зависимости кратности K от уровня освещенности для слоев различных составов: для чистого As_2S_3 , легированного оловом, и для одного из составов системы As—S—Se—Sn. Видно, что слои состава As—S—Se—Sn при $\rho_T \approx 10^{14}$ Ом·см обладают значительно большей фоточувствительностью, чем слои чистого сульфида мышьяка и слои сульфида мышьяка, легированного оловом. Обращает на себя внимание тот факт, что изучаемые слои по фоточувствительности и темновой проводимости близки к традиционным селеновым, нашедшим широкое применение в электрофотографии, но значительно более термостойкие. Это делает их перспективными для использования в фототермопластическом способе регистрации оптической информации, в котором существенно дополнительное требование — термическая стабильность электрофотографических параметров слоев при нагреве в процессе теплового проявления. Немаловажным является и прозрачность таких слоев в видимой области спектра. Так, пропускание фототермопластического носителя (ФТПН), созданного на основе слоев некоторых составов системы As—S—Se—Sn толщиной ≈ 3 мкм и термопластического слоя — сополимер бутилметакрилата со стиролом — толщиной ≈ 1 мкм, составляет $\approx 70\%$

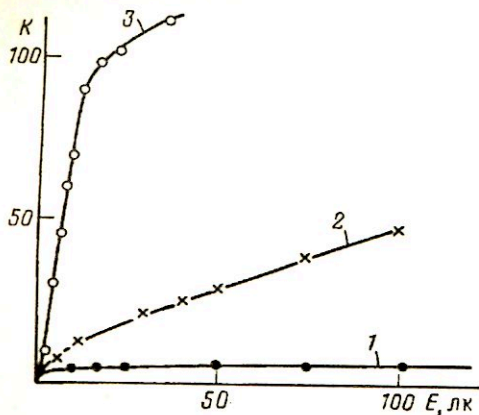


Рис. 1

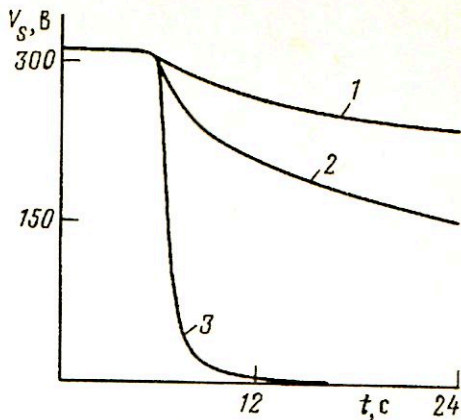


Рис. 2

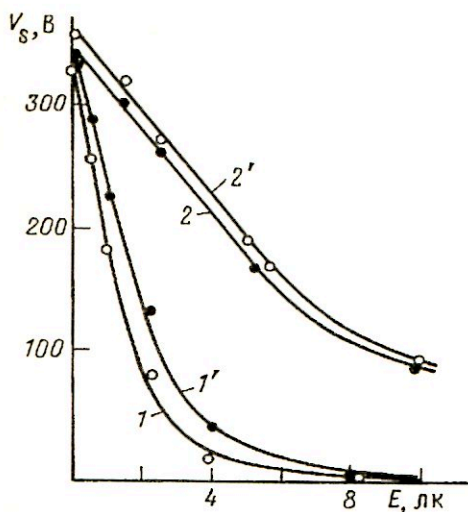


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости от уровня освещенности кратности фотоответа различных составов ХСП: 1 — As_2S_3 , 2 — $As_2S_3 + Sn$, 3 — $As-S-Se-Sn$

Рис. 2. Кривые спада поверхностного потенциала при различных уровнях интегрального освещения (1—0, 2—3, 3—6 лк) слоев ХСП одного из изучаемых составов

Рис. 3. Характеристические кривые ЭФ-слоя системы $As-S-Se-Sn$ для последовательного (1, 1') и одновременного (2, 2') способов записи: 1, 2—10; 1', 2'—7 с

при $\lambda = 0,63$ мкм, что позволяет повысить дифракционную эффективность записываемых на таком носителе голограмм.

Изучение кинетики формирования потенциального рельефа на халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) многокомпонентной системы $As-S-Se-Sn$, а также бинарных халькогенидных стекол As_2S_3 и As_2Se_3 в одновременном и последовательном электрофотографических процессах показало, что механизмы формирования электростатического изображения в этих процессах существенно различаются. В первом случае изображение (электростатическое) формируется в условиях протекания значительных плотностей тока через слой полупроводника.

Исследования были направлены на выявление особенностей механизмов формирования электростатического изображения как при одновременном, так и при последовательном способах записи для определения требований при разработке новых регистрирующих сред с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Были опробованы ХСП-системы $As-S-Se-Sn$, в которых содержание олова составляло 0,7—0,8 ат.%, содержание сульфида мышьяка варьировалось в пре-

делах 83—95 ат.%, а также слои чистого сульфида и селенида мышьяка. Такой набор материалов позволил изучить слои с широким диапазоном основных электрических и спектральных характеристик. Эти материалы обеспечивали спектральный диапазон fotocувствительности от 0,5 до 1,1 мкм, кратность фотоответа от 10 до 10^4 при мощности излучения $P \approx 10^{-5}$ Вт/см². Предельный потенциал (V_0) зарядки менялся от 430 В для сульфида мышьяка до 100 В для селенида мышьяка. При этом для As_2Se_3 значения $\rho_T \approx 10^{11}$ Ом·см, а для $As_2S_3 \approx 10^{14}$ Ом·см. Некоторые составы системы As—S—Se—Sn обеспечивали $\rho_T \approx 3 \cdot 10^{14}$ Ом·см, предельный потенциал зарядки $V_0 = 400$ В, электрофотографическую чувствительность $S \approx 1$ лк⁻¹ · с⁻¹, величину остаточного потенциала $V_{ост} \approx 2,5\%$. При повышении температуры до 70° С наблюдалось незначительное ухудшение этих параметров.

На рис. 2 приведены кривые спада поверхностного потенциала во времени при различных уровнях интегрального освещения для слоя состава, ат. %: Sn 0,8; As_2Se_3 17; As_2S_3 82,2 при 70° С.

Кинетические кривые развития потенциала на поверхности изучаемых ХСП, полученные при различных освещенностях заряжаемого полупроводникового слоя, сопоставлялись с кинетическими кривыми спада потенциала предварительно заряженных fotocувствительных полупроводниковых слоев в процессе их световой зарядки. Характеристические кривые для обоих режимов записи строились как зависимость потенциала поверхности электрофотографического (ЭФ) слоя от освещенности для каждого из моментов времени зарядки (одновременный способ) или его светового спада после предварительной зарядки (последовательный способ). На рис. 3 показаны характеристические кривые ЭФ-слоя одного из составов системы As—S—Se—Sn для последовательного и одновременного способов записи. Видно, что чувствительность последовательного способа записи выше, чем одновременного, в ~ 5 раз для данного ЭФ-слоя. Такая же закономерность наблюдается и на слоях других составов.

На чувствительность последовательного способа определяющее влияние оказывает потенциал, до которого заряжается ЭФ-слой в темноте. Чувствительность одновременного способа, как правило, зависит от эффективности зарядного устройства, увеличение которой позволяет получать изображения на сравнительно низкоомных полупроводниках, т. е. смещать область спектральной чувствительности в ИК-диапазон. Чем ниже темновое сопротивление ЭФ-слоя, тем больше должна быть эффективность заряжающего устройства, чтобы обеспечить высокий начальный потенциал съемки V_T . Однако большие токи зарядки от высокоэффективного зарядного устройства в одновременном процессе поднимут значение потенциала $V_{св}$, до которого он падает на освещенных участках.

В результате электрический контраст $K = (V_T - V_{св}) / (V_T + V_{св})$ при последовательном способе записи может принимать значение, равное единице, а в одновременном способе записи это практически исключено полностью, так как величина $V_{св}$ при работе зарядного устройства не может равняться нулю в силу конечности значений сопротивления полупроводникового слоя. Поэтому если полупроводниковый слой удержит заряд, т. е. возможна последовательная запись, то чувствительность при последовательной записи выше, чем при одновременной, и определяется соотношениями сопротивлений полупроводника при освещении и сопротивлением разрядного промежутка. В нашем случае это соотношение обеспечивало достигнутое повышение чувствительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стеклообразные полупроводники в фотоэлектрических системах записи оптической информации//Под ред. А. М. Андриеша. Кишинев: Штиинца, 1988. С. 3—17.
2. *Коршак О. Я., Панасюк Л. М., Ротарь В. К., Фулга В. И.*//Тез. докл. Всесоюз. конф. по электрофотографии. Суздаль, 1988. С. 50.

Государственный университет
Молдовы, Кишинев

Поступила в редакцию
28.02.94

После переработки
18.08.94

УДК 77.01:541.128.2

© 1995 г. А. Л. РОГАЧ, Г. А. РАГОЙША, В. В. СВИРИДОВ

О РОЛИ МИКРОГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПАР В ПРОЦЕССЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Исследовано влияние микрогальванических пар, образующихся в результате электрохимического сопряжения катодных и анодных реакций, в которых участвуют частицы Ag и ионы Ag^+ , на скорость автокаталитического восстановления ионов Ag^+ метолом на поверхности частиц Ag . Показано, что в условиях, благоприятных для электрохимического сопряжения катодных и анодных реакций, восстановление ионов Ag^+ может ускоряться за счет химического модифицирования поверхности частиц Ag . Результаты исследования свидетельствуют о том, что анодная пассивация частиц Ag^+ , электрохимически сопряженная с катодным восстановлением ионов Ag^+ , является одной из причин высокой эффективности фотографического проявления.

Известно [1—3], что для селективного протекания автокаталитической реакции восстановления ионов Ag^+ при фотографическом проявлении частицы Ag — центры проявления (ЦП) — должны иметь размеры, превышающие некоторую критическую величину. В термодинамическом отношении неспособность малых частиц выполнять функции ЦП обычно связана с тем, что на начальной стадии автокаталитического восстановления ионов металла в твердом продукте реакции должна запастись значительная энергия (избыточная свободная энергия малых частиц относительно состояния равновесной фазы металла), которая при размерах частиц, меньших некоторого критического значения $r_{кр}$, не может быть компенсирована энергией, выделяющейся при окислении эквивалентного количества фотографического восстановителя (редокс-потенциал системы Ag^+/Ag при $r < r_{кр}$ меньше редокс-потенциала раствора проявителя) [3]. В случае серебряного физического проявления (ФП) автокаталитическое восстановление ионов Ag^+ за счет электрохимически сопряженного с ним анодного окисления восстановителя обычно становится термодинамически возможным лишь после достижения размеров частиц, соответствующих нескольким тысячам атомов Ag [3]. В то же время известно много примеров селективного протекания реакций фотографического проявления на частицах, которые в термодинамическом отношении неустойчивы в растворе проявителя [4].

Следует отметить, что термодинамические ограничения в равной мере относятся и к неселективному росту малых частиц. Однако растворы серебряных физических проявителей, несмотря на неустойчивость в них малых частиц Ag , во многих случаях склонны к спонтанному разложению, сопровождающемуся зарождением и ростом частиц Ag в объеме раствора. Например, растворы серебряных физических проявителей на основе метола характеризуются способностью растворять частицы Ag размерами до 2—3 нм [5], хотя в них через ~10 мин после приготовления раствора начинается спонтанное формирование частиц Ag . Очевидно, что последовательное протекание нескольких тысяч термодинамически несамопроизвольных элементарных актов восстановления ионов Ag^+ , необходимое для преодоления

термодинамического барьера на пути роста частиц металлической фазы в растворе ФП, не может быть обусловлено равновесными флуктуациями.

В работе [4] нами рассмотрены вероятные причины спонтанного роста неустойчивых частиц в процессе фотографического проявления — сопряжение, в том числе электрохимическое, реакции катодного восстановления ионов Ag^+ не только с анодной реакцией окисления фотографического восстановителя, но и с другими обычно не учитываемыми реакциями, в частности с анодным окислением Ag , протекающим на части поверхности частиц Ag .

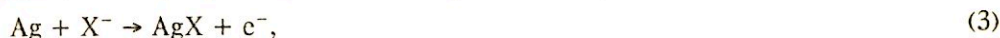
Один из вероятных механизмов компенсации избыточной свободной энергии малых частиц Ag заключается в том, что одновременно с катодной реакцией восстановления ионов Ag^+ из раствора проявителя или из микрокристаллов AgHal



протекает электрохимически сопряженная с ней анодная реакция



обуславливающая растворение некоторых частиц, или анодная реакция



обуславливающая изменение химического состава поверхностных слоев на частицах, формирующих фотографическое изображение.

В первом случае для обеспечения роста неустойчивых частиц на начальной стадии фотографического проявления должна быть разрушена часть ЦП. Во втором случае сопряженная анодная реакция не приводит к разрушению ЦП, а скорее препятствует ему. Кроме того, редокс-потенциал реакций, соответствующих уравнению (3), обычно значительно меньше редокс-потенциала реакции (2). Поэтому химическое модифицирование частиц Ag , электрохимически сопряженное с катодным восстановлением ионов Ag^+ , может быть особенно эффективным средством компенсации избыточной свободной энергии растущих частиц Ag .

Следует отметить, что даже в первом из указанных выше случаев роль микрогальванических пар, возникающих при электрохимическом сопряжении протекающих с участием частиц Ag катодных и анодных реакций, в процессе фотографического проявления может быть довольно значительной. Об этом свидетельствуют, в частности, рассмотренные в работе [6] результаты исследования эффектов повышения фотографической чувствительности галогенсеребряных фотослоев при их обработке растворами химически инертных по отношению к Ag электролитов (KNO_3 , NaClO_4 и др.) перед проявлением (электролиты способствуют росту отдельных Ag -частиц в экспонированных фотослоях, по предположению авторов работы [6], путем электрохимического сопряжения реакций (1) и (2)), а также рассмотренные в работе [7] результаты исследования стимулированных водой превращений вакуумных конденсатов Ag , содержащих частицы нанометровых и субнанометровых размеров. Воздействие воды на малые частицы Ag на электропроводящих подложках приводит к росту небольшого количества частиц в отсутствие восстановителя за счет растворения всех остальных частиц Ag [7].

На протекание при фотографическом проявлении анодных реакций типа реакции (3) косвенно указывает тот факт, что серебро, полученное при химическом проявлении, в отличие от частиц фотолитического Ag , практически всегда оказывается пассивным по отношению к реакциям несеребряного физического проявления [8, 9]. Реакция (3) в условиях химического проявления, по-видимому, локализуется на не участвующей в продолжении реакции (1) боковой поверхности нитей Ag .

Условия для компенсации избыточной свободной энергии растущих частиц

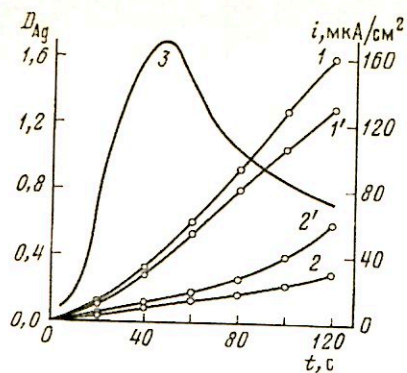


Рис. 1

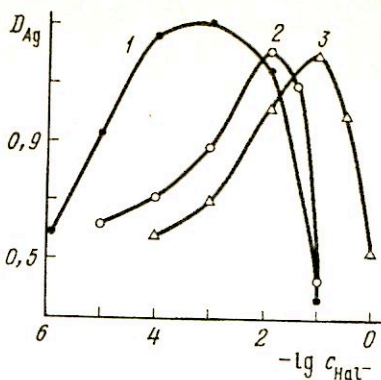


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые автокаталического восстановления ионов Ag^+ на модифицированных ионами Γ^- (1, 1') и немодифицированных (2, 2') частицах Ag в двухэлектродной системе при наличии (1, 2) и в отсутствие (1', 2') электрического соединения, а также изменение тока в двухэлектродной системе в ходе реакции (3)

Рис. 2. Влияние обработки галогенид-ионами на активность частиц Ag при серебряном ФП; 1 — Γ^- , 2 — Br^- , 3 — Cl^-

Ag электрохимически сопряженными реакциями типа реакции (3) особенно благоприятны в тех случаях, когда ионы Ag^+ в поверхностном соединении AgX связаны прочнее, чем в соединении, являющемся источником ионов Ag^+ при фотографическом проявлении. Реакция (3) при этом может обеспечить термодинамическую возможность роста неустойчивых частиц даже в отсутствие фотографического восстановителя.

В данной работе эффекты микрогальванических пар, обусловленные электрохимическим сопряжением реакций (1) и (3), исследованы на примере серебряного физического проявления (ФП) серебряных частиц, модифицированных галогенид-ионами. Поскольку источником ионов Ag^+ при ФП является раствор AgNO_3 , то в данном случае имелась возможность использовать в реакции (3) не только частицы X^- , которым соответствует редокс-потенциал $E_{\text{AgX}/\text{Ag}}$, меньший $E_{\text{AgBr}/\text{Ag}}$, но и частицы, характеризующиеся более высокими значениями $E_{\text{AgX}/\text{Ag}}$, в частности ионы Cl^- .

Частицы Ag — центры серебряного ФП — формировались путем катодного осаждения $2 \cdot 10^{14}$ ат/см² на поверхность прозрачных электропроводящих пленок SnO_2 . Осаждение проводилось в потенциостатических условиях с использованием потенциостата П-5827М при потенциале рабочего электрода $-0,4$ В (относительно хлорсеребряного электрода) из 10^{-4} М раствора AgNO_3 в $0,1$ М растворе KNO_3 . Содержание Ag в исследованных структурах SnO_2 —Ag контролировалось методом кулонометрии по количеству электричества, расходуемого на анодное растворение Ag.

В указанных условиях неравновесного восстановления ионов Ag^+ формируются стабилизированные по отношению к растворению в растворе ФП агрегаты кластеров Ag [10], величиной потенциала которых мы управляли путем адсорбции ионов NaI^- из водных растворов, содержавших галогенид-ионы в концентрациях от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л.

Как показали проведенные нами измерения, потенциал Ag— SnO_2 -электродов в растворе фонового электролита ($0,1$ М KNO_3) равен $0,26$ В относительно

хлорсеребряного электрода и уменьшается в результате адсорбции ионов I^- до $-0,10$ В, а в результате адсорбции ионов Br^- — до $0,12$ В.

После модифицирования ионами NaI и промывки дистиллированной водой в течение 10 с частицы Ag на SnO_2 -подложках помещались в свежеприготовленный раствор серебряного ФП, получавшийся смешением 2 мл 5%-ного раствора $AgNO_3$ с 10 мл раствора, содержащего метол (5 г/л) и лимонную кислоту (20 г/л). В данном растворе потенциал частиц в процессе автокаталитического восстановления ионов Ag^+ составлял $\sim 0,43$ В с различиями в пределах 5 мВ, определявшимися наличием и концентрацией адсорбированных ионов NaI .

Скорость автокаталитического восстановления ионов Ag^+ регистрировалась путем измерения оптической плотности слоя химически осажденного серебра D_{Ag} , величина которой в одинаковых условиях проведения реакции воспроизводилась с точностью до 0,05 единицы оптической плотности.

Выбор материала подложки был обусловлен прозрачностью пленок SnO_2 в видимой области спектра, их химической и электрохимической инертностью, отсутствием собственной каталитической активности в реакции химического осаждения Ag и хорошей электропроводностью, которая обеспечивала электрохимическое сопряжение катодных и анодных реакций в процессе ФП. Следует отметить, что формирование активных стабилизированных агрегатов кластеров Ag в условиях неравновесного восстановления ионов Ag^+ не является исключительной особенностью системы SnO_2 — Ag . Аналогичными свойствами характеризуется, в частности, система стеклоуглерод — Ag [11]. Для воздействия галогенид-ионов на частицы Ag , находящиеся на электропроводящих и диэлектрических подложках, нами исследовалась также микрогетерогенная система, которая формировалась путем конденсации паров Ag на стеклянных подложках и далее обрабатывалась так же, как и система SnO_2 — Ag .

Установлено, что характер влияния адсорбированных ионов на каталитическую активность частиц различается при использовании электропроводящих и изолирующих подложек. Адсорбция ионов I^- , Br^- и Cl^- приводила к уменьшению активности в тех случаях, когда частицы формировались на стеклянной подложке, но вызывала активацию частиц, сформированных на электропроводящей SnO_2 -подложке. Электрическая природа эффекта активации частиц Ag ионами NaI на электропроводящей подложке подтверждается результатом следующего эксперимента.

Электрод Ag — SnO_2 , обработанный в течение 2 мин в 10^{-3} М растворе KI , приводился в электрический контакт посредством проводника с аналогичным, но не модифицированным I^- -ионами электродом, после чего оба электрода помещались в раствор химического осаждения Ag . На рис. 1 приведены кинетические кривые автокаталитического восстановления ионов Ag^+ на модифицированных и немодифицированных частицах в указанной двухэлектродной системе при наличии и в отсутствие электрического соединения, а также показано изменение в ходе автокаталитической реакции тока, протекающего от модифицированных к немодифицированным частицам.

Как видно из рис. 1, в результате электрического соединения немодифицированных и модифицированных частиц их дифференциация по каталитической активности заметно усиливается. Активированные путем модифицирования ионами I^- частицы становятся еще более активными в гальванической паре с немодифицированными частицами, при этом активность немодифицированных частиц несколько подавляется. В том случае, когда модифицированию галогенид-ионами подвергались Ag -частицы на части поверхности одного электрода, наблюдалось не только аналогичное изменение скорости восстановления ионов Ag^+ на участках электрода, содержащих модифицированные или немодифицированные частицы, но и дополнительное взаимное активирование и ингибирование частиц на границе

участков, проявившиеся в образовании в процессе химического осаждения Ag пары узких полос повышенной оптической плотности со стороны участка, содержащего модифицированные частицы, и пониженной оптической плотности со стороны участка, содержащего немодифицированные частицы.

Величина отрицательного заряда, перетекающего в двухэлектродной системе от немодифицированных частиц к модифицированным, в химически эквивалентных единицах составляет 10^{-7} моль в расчете на см^2 поверхности Ag— SnO_2 -электрода, что более чем на два порядка превышает количество серебра, инициирующего автокаталитическую реакцию в данной системе.

На рис. 2 показано, как изменяется оптическая плотность слоя серебра, осажденного в течение 2 мин в результате автокаталитического восстановления ионов Ag^+ на Ag— SnO_2 -электродах, обработанных в течение 2 мин в растворах, содержащих NaI , при изменении концентрации NaI . Как видно из рис. 2, максимальным активирующим воздействием разные галогенид-ионы обладают при разных концентрациях, причем в случае ионов I^- , более сильно влияющих на потенциал Ag-частиц, максимальное активирующее воздействие наблюдается при меньших концентрациях, чем при адсорбции других NaI .

Воздействие галогенид-ионов на частицы Ag имеет в значительной мере обратимый характер. После десорбции NaI , осуществлявшейся путем длительной промывки модифицированных частиц в воде, каталитическая активность частиц уменьшалась практически до исходного уровня, а затем увеличивалась при последующем модифицировании галогенид-ионами. Причина экстремальной зависимости каталитической активности частиц Ag на SnO_2 -подложке от концентрации ионов NaI , по-видимому, следующая. Электрохимический потенциал частиц Ag с адсорбированными NaI -ионами определяется редокс-потенциалом системы AgNaI/Ag , который меньше, чем потенциал окислительно-восстановительной системы Ag^+/Ag . Поэтому в момент контактирования модифицированных Ag-частиц с проявляющим раствором, содержащим ионы Ag^+ , в результате протекания катодной реакции (1) на них восстанавливается некоторое количество ионов Ag^+ за счет электрохимически сопряженного с этим процессом анодного окисления Ag, которое протекает с участием адсорбированных ионов NaI (реакция (3)). Одновременно происходит и непосредственное взаимодействие ионов Ag^+ с адсорбированными ионами NaI . Хотя в результате обоих процессов на поверхности частиц Ag образуется галогенид серебра, их влияние на скорость химического осаждения Ag существенно различается. В одном случае реакция (3) стимулирует химическое осаждение Ag, так как сопряженная с ней реакция (1) является катодной стадией процесса химического осаждения Ag. В другом случае образование галогенида лишь затрудняет доступ реагентов к поверхности Ag, что приводит к замедлению химического осаждения Ag.

Непосредственное взаимодействие ионов Ag^+ и NaI становится преобладающим процессом при высокой степени заполнения поверхности частиц Ag ионами NaI . Соответственно при увеличении концентрации NaI происходит переход от активации к дезактивации частиц, причем в случае I^- -ионов, наиболее сильно влияющих на потенциал частиц и образующих нерастворимое соединение (AgI) при наименьшей концентрации аниона, данный переход происходит при существенно меньшей концентрации, чем в случае Br^- и Cl^- .

Поскольку электрохимическая активация частиц Ag ионами NaI является результатом электрохимического сопряжения двух пар электрохимических реакций (реакций (1) и (3), обуславливающих образование AgNaI на поверхности частиц Ag, и катодной и анодной стадий процесса химического осаждения Ag), то данный эффект имеет место лишь при использовании электропроводящих подложек, обеспечивающих электрохимическое сопряжение пространственно разделенных катодных и анодных реакций.

Микрокристаллы AgBr характеризуются ионной проводимостью. Поэтому при фотографическом проявлении галогенсеребряных фотослоев, как и в исследованной нами модельной системе, имеется возможность аналогичного активирования центров проявления. В данном случае, однако, ввиду малой концентрации ионов Ag^+ в растворе, контактирующем с растущей частицей Ag, редокс-потенциал реакции (1) существенно меньше, чем в рассмотренном модельном случае с ФП, поэтому требования к реакции (3) становятся более жесткими. Очевидно, что при химическом проявлении галогенсеребряных фотослоев рост неустойчивых частиц Ag может поддерживаться лишь теми реакциями типа (3), редокс-потенциал которых меньше, чем E_{AgBr/Ag^+} . Роль частиц X^- в этом случае могут выполнять, в частности, ионы I^- и S^{2-} , присутствие которых возможно как в фотослоях, так и в проявляющих растворах.

Поскольку при химическом проявлении происходит направленный рост частиц, приводящий к образованию нитей Ag, то значительная часть поверхности частиц практически не используется в реакции (1). Свободная энергия частиц Ag при химическом проявлении на первый взгляд должна быть выше, чем при ФП, для которого характерен сферический рост частиц, обеспечивающий минимальную поверхность твердого продукта реакции. Нитевидный рост, однако, может характеризоваться меньшей свободной энергией частиц Ag в том случае, если электрохимически сопряженная с восстановлением ионов Ag^+ реакция (3) протекает не только на частицах, не участвующих в процессе формирования изображения, но и на самих растущих частицах (на боковой поверхности растущих нитей). «Отравление» частиц Ag в процессе химического проявления с помощью реакции типа (3), очевидно, является не побочным эффектом химического проявления, а одним из условий эффективного использования химической энергии системы в процессе фотографического проявления.

Исследование частично финансируется Фондом фундаментальных исследований Беларуси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 400 с.
2. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
3. Галашиш Е. А., Федоров Ю. В., Чернов С. Ф. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. № 3. С. 216.
4. Рагойша Г. А., Свиридов В. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1990. Т. 35. № 2. С. 129.
5. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1973. Т. 18. № 1. С. 55.
6. Кохно Г. В., Бреслав Ю. А., Кагакин Е. И. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1990. Т. 35. № 4. С. 267.
7. Рагойша Г. А., Свиридов В. В., Браницкий Г. А. и др. // Кинетика и механизм реакций в твердой фазе. Кемерово, 1982. С. 110.
8. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л.: Химия, 1984. С. 242.
9. Свиридов В. В., Сташинок В. Д., Капариха А. В. и др. // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24. С. 151.
10. Рагойша Г. А., Гуриш В. С., Свиридов В. В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1100.
11. Рагойша Г. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. хим., биол., геогр. 1993. № 2. С. 6.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного
университета, Минск, Беларусь

Поступила в редакцию
14.04.94

УДК 53.083.75:77

© 1995 г. В. М. ГОРОХОВСКИЙ, Г. С. ВОРОБЬЕВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Для изготовления аналитических элементов в качестве электрохимических датчиков использованы следующие варианты: 1) применение в качестве гетерофазы электрохимического датчика микрокристаллов AgHal , трисвинца тетроксид, магнитных порошков на основе оксидов железа, гидрофобной цветной компоненты; 2) нанесение галогенидосеребряной желатиновой суспензии на поверхность серебряного электрода (электрохимический датчик на Vg^- -ион). Для контроля за содержанием в желатине фотографически и электрохимически активных веществ (суммарного содержания активной серы в виде тиолов, дисульфидов, тиосульфата) разработаны вольтамперметрические методы анализа.

Фотографические материалы или их составные части, например гетерофазную матрицу, используют в аналитической химии, в частности в электрохимических методах анализа [1]. Фотографическая технология обеспечивает возможность полива из гетерофазной полимерной композиции тонких и однородных (в пределах долей микрометра) многослойных аналитических элементов, которые могут быть использованы в качестве заготовок для фотометрических и электрохимических датчиков (ЭХД). Такие аналитические элементы, управляемые компьютерами, запатентованы фотографическими фирмами США и Японии. На их основе созданы ЭХД, используемые в аналитической химии и особенно в клиническом анализе [2, 3]. Имеется наш обзор по использованию электрохимических, в основном вольтамперметрических, методов анализа в фотографии [4].

В настоящей работе кратко изложены экспериментальные результаты по изготовлению и использованию в анализе ЭХД на основе веществ, применяемых в фотографической технологии. Теория вольтамперметрии, используемые методы и электродные системы описаны ранее [5, 6].

Электрохимические датчики на основе микрокристаллов AgHal , трисвинца тетроксид, оксидов железа, органических фотографически и электрохимически активных веществ

Известно использование металлического серебра и галогенида серебра в качестве индикаторных электродов как в методе потенциометрии, так и инверсионной вольтамперметрии с треугольной разверткой потенциала [5, 6]. Нами отмечена корреляция размеров микрокристаллов (МК) AgBr (площади МК) и пикового тока вольтамперограммы AgBr — УПЭ (рис. 1). Повышение светочувствительности и фотопроводимости связано с увеличением размеров МК. Следовательно, более высокая электронодонорная способность МК AgHal (большая высота предельного тока пика) коррелирует с большей светочувствительностью фотослоя.

При введении в состав нейтрального нитратного фона электрохимической

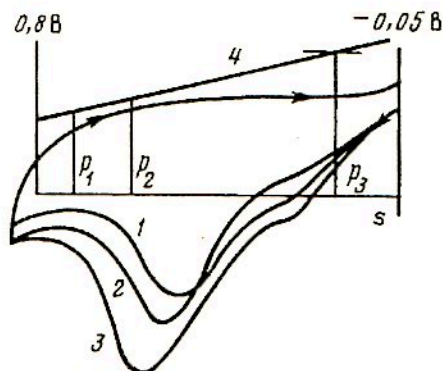


Рис. 1

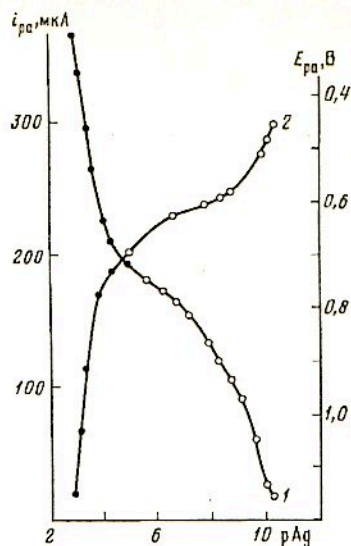


Рис. 2

Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные при анодной поляризации системы $\text{AgHal} - \text{УПЭ}$ ($\text{AgBr} + 4$ мол. % $\text{AgI} + \text{желатина}$) в растворе 1 M NaNO_3 ; $E_{\text{II}} = -0,05 \text{ В}$, $V_f = 1,48 \text{ В/с}$, $\tau = 8 \text{ с}$. Размер грани кубических монокристаллов: 1 — $0,1$; 2 — $0,2$; 3 — $0,4$ мкм; 4 — зависимость площади (s) МК от величины предельного пикового тока

Рис. 2. Зависимости величины предельного анодного пика (1) и потенциала пика (2) для системы $\text{AgBr} - \text{УПЭ}$ от $p\text{Ag}$ (при добавлении к фону 1 M KNO_3 , AgNO_3 или KBr); $E_{\text{II}} = -0,05 \text{ В}$, $V_f = 1,3 \text{ В/с}$, $\text{AP} = 1,0 \text{ В}$

ячейки неорганических, органических или полимерных примесей сами МК AgHal в составе электрода становятся ЭХД на «загрязнение» в фоне. Так, например, отмечена зависимость предельного тока анодного пика $\text{AgBr} - \text{УПЭ}$ от концентрации Br^- -ионов в области $p\text{Ag} 3 \div 10$ (рис. 2), что позволяет использовать такой датчик для вольтамперометрического определения как $p\text{Ag}$, так и $p\text{Hal}$ с ошибкой определения $s, = 10 \pm 15\%$. Добавление к фоновому электролиту фотографически (ФАВ) и электрохимически активных веществ, например желатины, адсорбирующейся на МК AgHal , изменяет параметры вольтамперограммы (рис. 3). В этом случае образуется пленочный датчик ФАВ — $\text{AgHal} - \text{УПЭ}$ (рис. 3), селективный на ФАВ и позволяющий определять малые концентрации желатины в водных растворах ($0 - 0,5\%$).

В качестве ЭХД исследованы другие системы, использующиеся в фотографической технологии. Так, в составе для усиливающих экранов рентгеновских пленок входят композиции на основе сурика (трисвинца тетроксид). Для исследования адсорбционных свойств сурика использована ИВА с электродом на основе системы сурик — графитовый порошок — полиметилсилоксан. Такой электрод чувствителен к аналитическому сигналу ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ) от 10^{-5} до $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$: оксифоса КД-6, синтанол ДС-10 и стеариновой кислоты. Известно об использовании твердофазной вольтамперометрии для исследования магнитных порошков [7] и фазового анализа соединений железа [8]. Наши работы показали, что в зависимости от состава магнитных порошков они дают различный аналитический сигнал при поляризации железоксидного УПЭ. Влияет также время хранения приготовленной железоксидной графитовой пасты. Нами также показана возможность электрохимической идентификации нераств-

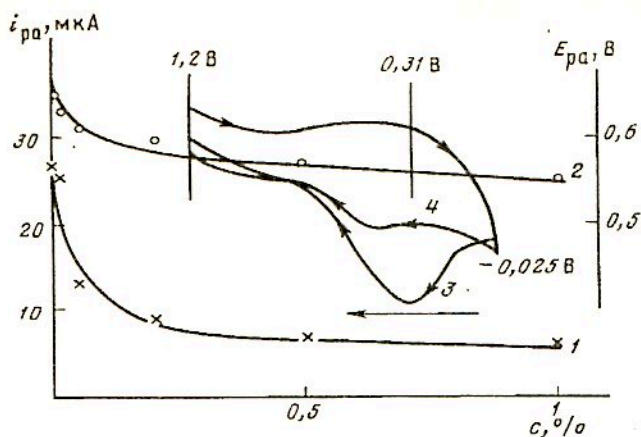


Рис. 3. Зависимость максимального тока (1) и потенциала пика (2) для системы $\text{AgBr} - \text{УПЭ}$ от концентрации (c) желатины, добавляемой к раствору 1 M KNO_3 ; 3 — вольтамперограммы фона, 4 — при добавлении 1%-ной желатины

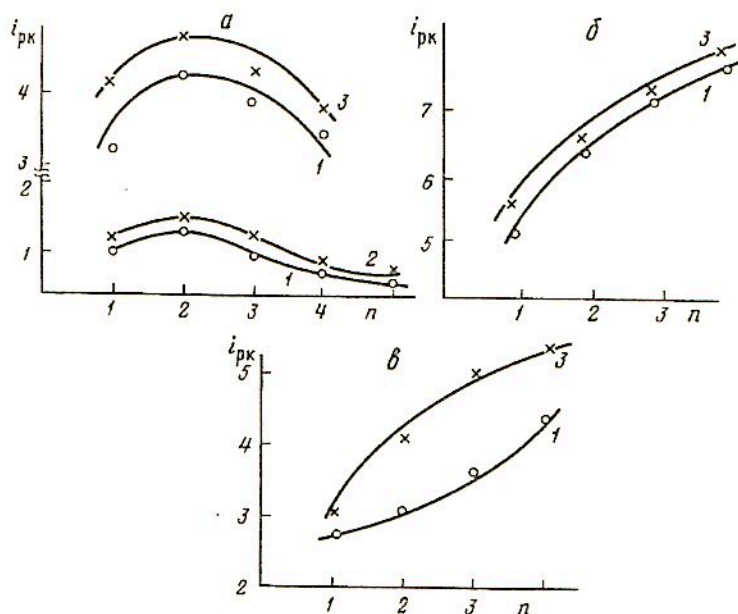


Рис. 4. Предельные токи инверсионных катодных вольтамперограмм, полученных на серебряном электроде: 1 — в темноте, 2 — при его освещении импульсной лампой, 3 — при его освещении ртутно-кварцевой лампой (между кривыми 1 и 3, 1 и 2 заключена область фототока при повторяющихся циклах задержка — развертка; n — число импульсов развертки); 2 M KNO_3 , $V_r = 1,12$ (2а, 3в) и $7,5 \text{ В/с}$ (3б); а — 10^{-4} M KBr , $\text{pH } 1$; б — 10^{-3} M KI ; в — $10^{-3} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Значения рВг фотографических эмульсий,
измеренные различными электрохимическими методами анализа

<i>N</i>	рВг (I)	<i>s_r</i> , %	рВг (II)
25	3,20	15	3,20 3,60
7	3,44	8	3,36
15	3,54	5	3,55
9	3,62	5	3,54
6	3,86	14	3,80
10	4,31	9	4,25
6	4,40	7	4,30
6	4,70	13	4,80

Примечание. Способом «макания» при числе опытов $N = 60$ получено $\text{рВг} = 3,45$ ($s_r = 7\%$); I — метод ИВА на Ag-электроде непосредственно в расплаве эмульсии, II — потенциометрический метод.

воримой в воде гидрофобной цветной компоненты (ГФЦК). В этом случае электрохимический датчик создается при смешивании ГФЦК, графитового порошка и полиметилсилоксана. При поляризации такого электрода в водном растворе фона регистрируется аналитический сигнал ГФЦК.

Вольтамперометрический пленочный датчик

При стационарной анодной поляризации Ag-электрода в растворе галогенида или веществ, образующих прочные комплексы с Ag^+ , получается пленочный серебряный ЭХД. Разработаны вольтамперометрические методы определения избыточной концентрации Vr^- -ионов (10^{-5} — 10^{-3} М) в самой галогенидосеребряной эмульсии. Определения проводят методом ИВА, непосредственно погружая серебряный электрод в расплавленную эмульсию и регистрируя пик Vr^- -иона. Другой модификацией определения Vr^- является способ «макания». В последнем случае на поверхность серебряного электрода в жидкой эмульсии при 40°C предварительно электрохимически наносится слой AgVr , а далее электрод погружают в раствор фона (2 М KNO_3) и при катодной поляризации электрода измеряют высоту пика при $E_{\text{pk}} = -0,55$ В (отн. нас. к. э.). Для градуировки предельного тока пика точно определяли потенциометрическим методом рВг стандартной фотоэмульсии, независимо на двух ионосраха. Концентрацию ионного бромида в исследуемой фотоэмульсии определяли сравнением величины предельного тока бромида с пиком бромида в стандартной эмульсии. Данные таблицы свидетельствуют о хорошем соответствии потенциометрических и вольтамперометрических измерений в пределах $\text{рВг} = 3 \div 5$ и допустимой ошибки определения ($s_r = 5 \div 15\%$). Фотоэлектрохимические свойства такого пленочного датчика $\text{AgHal} - \text{Ag}$ или $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}$ представлены на рис. 4. Методом ИВА на пленках AgVr , AgI и Ag_2S регистрируется составляющая фототока (10—30%) как при постоянном, так и при импульсном освещении электрода.

Определение ФАВ в фотографической желатине

В качестве основной части полимерной матрицы для допирования в ней гетерофазы ЭХД используется желатина, применяемая в фототехнологии. Функции желатины на могут быть сведены только к связующему или среде, обеспе-

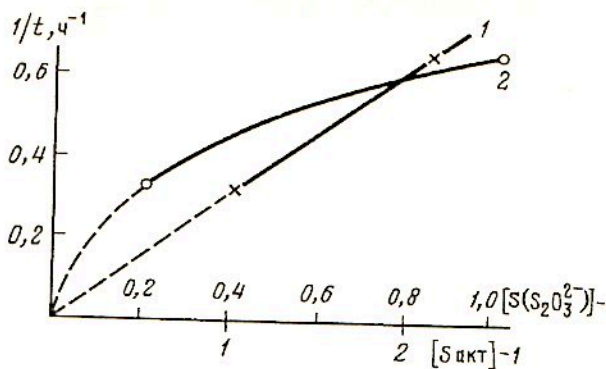


Рис. 5. Корреляция содержания серы (1 — «потенциально активной», 2 — тиосульфатной) со временем созревания (мкмоль/г желатины)

чивающей ионную проводимость. На характеристики такого пленочного электрода на основе желатины, как и на свойства фотослоя, значительное влияние оказывают ионные или молекулярные примеси, являющиеся ФАВ. Для их исключения или сведения к минимуму используют инертные желатины, содержащие минимальные концентрации примесей. Для аналитического контроля за содержанием ФАВ в инертных желатинах нами были разработаны высокочувствительные электрохимические методы.

Разработаны новые методы определения тиосульфата и суммарного определения содержания активной серы (в виде тиолов, дисульфидов) желатины — трипсина или мочевины образцы желатины подвергались тепловой деструкции при 40° С. Разработано определение тиосульфата в желатине методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на фоне 1 М КNO₃ — HCOH. Для устранения мешающего действия сульфита и стабилизации тиосульфата добавляли формальдегид. При начальном потенциале поляризации 0,2 В и скорости развертки потенциала 1 В/с регистрировали пик восстановления тиосульфата при $E_{pk} = -0,57 \pm 0,02$ В. Пределы определения тиосульфата для различных образцов желатин от 2,5 до 23,5 мкг/г при s_r от 0,4 до 10%.

Проведено определение активной серы с использованием в качестве фонового электролита H₂SO₄. Использована полярография с прямоугольной разверткой потенциала с РКЭ. Анализировались 10%-ные растворы желатины. Для различных образцов желатины содержание активной серы определено от 7,7 до 34,6 мкг/г.

Разработано определение потенциально активной серы в желатине на фоне щелочного раствора хлоруксусной кислоты. Показано, что в данных условиях при отсутствии полисульфидов в желатине ион S²⁻ не мешает определению тиосульфата. Этим методом определяется сумма тиосульфата и тиолов. Для различных желатин она менялась от 16 ± 2 до 87 ± 6 мкг/г. Данная методика, не имеющая аналогов, рекомендована для предварительной оценки фотографических желатин. Как следует из рис. 5, уменьшение времени созревания фотографических эмульсий, приготовленных на разных образцах желатин, линейно коррелирует с возрастанием «потенциально активной серы», а не с содержанием тиосульфата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гороховский В. М., Воробьева Г. С.* // Тез. докл. IV конф. «Электрохимические методы анализа». М., 1994. Ч. 1. С. 52.
2. *Masao Kitajima, Fuminori Arai Asaji Kondo* // USA Pat. 4356149. 1982.
3. Фудзи 61-61631. Заявка Японии. 1986.
4. *Гороховский В. М.* // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 9. С. 926.
5. *Гороховская В. И., Гороховский В. М.* Практикум по электрохимическим методам анализа. М.: Высш. шк., 1983.
6. *Gorokhovskiy V. M.* // International Congress of Photographic Science Paper P-270. Rochester, N. Y., 1978.
7. *Гуменный В. И., Мацульский Б. М., Боровенский А. М.* Технология магнитных носителей // Науч. тр. Госниихимфотопроекта. М., 1988. С. 22.
8. *Григорьев М. Ф., Кац Е. А.* // Проблемы современной аналитической химии. Л.: ЛГУ, 1989. Вып. 6. С. 97.

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

Поступила в редакцию
04.04.94
После переработки
15.08.94

УДК 771.534:535.361

© 1995 г. А. Г. ХАРИТОНОВ

ГРАДАЦИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПРОЗРАЧНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Рассмотрены градационные свойства изображений на прозрачной подложке в абстрагированных просветных, темнопольных и комбинированных системах. Показаны широкие возможности управления градацией изображения изменением условий освещения. Найдены функциональные зависимости вторичных оптических плотностей D'' от первичной плотности D' как физической меры количества вещества в изображении. Проанализированы факторы, управляющие градацией, и физический смысл оптической плотности в рассмотренных системах.

Еще Калье [1] указал, что на величину оптической плотности, а значит, и на градацию изображения влияют условия освещения и ее измерения. Всевозможные связи, расчеты, методы измерения и формулы оптической плотности для различных систем и ситуаций обобщены Фризером [2]. Из [1, 2] следует, что градация изображения варьируется условиями его освещения и наблюдения.

В данной работе в зависимости от позиционного расположения источника, изображения, приемника и направления светового пучка рассматриваются просветные, темнопольные и комбинированные системы. Абстрагируя явления, просветными условимся называть такие системы, в которых пучок проходит через фотографическое почернение некоторой плотностью D' и на выходе из него попадает в поле зрения наблюдателя или измерительного приемника, не изменяя своего направления. В темнопольных системах, напротив, в поле зрения попадают только рассеянно-отраженные веществом изображения лучи. Формирование градации в комбинированных системах происходит одновременно за счет того, что изображение работает как на поглощение в проходящем свете, так и на рассеяние при темнопольном освещении (рис. 1).

Величины первичных физических плотностей, определенных как функции концентрации природы вещества, т. е. как его физическая мера, будем обозначать символом D' , а вторичные оптические плотности, сформированные в различных системах освещения, символом D'' .

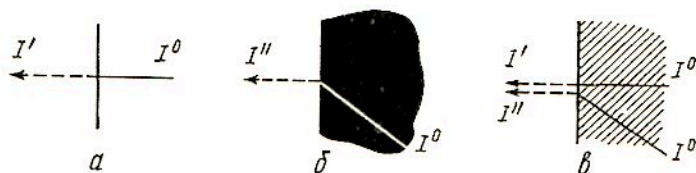


Рис. 1. Схемы освещений: а — просветная система, б — темнопольная, в — комбинированная

1. Просветные системы

В типичной просветной системе (рис. 1, а) градация изображения по отношению к его исходной концентрации, согласно закону Бугера — Ламберта — Бера, имеет линейную характеристику, а его вторичные оптические плотности зависят от спектрального диапазона излучения:

$$D'' = KD', \quad (1)$$

где K — коэффициент спектрального поглощения является регулятором градации, а D' выражает концентрацию вещества. Ниже рассматриваются варианты нетипичных просветных систем.

1.1. Градация фотографического изображения, изготовленного на прозрачной подложке и помещенного на диффузно-отражающий экран

Если изображение на прозрачной подложке ввести в контакт с диффузно-отражающей поверхностью, то свет интенсивностью I^0 , прежде чем попасть к наблюдателю, дважды проходит через почернение D' . Результирующая плотность D'' равна логарифму отношения суммы интенсивностей света, отраженного поверхностью почернения ($I_{отр}$) и ослабленного при прохождении через него 2 раза (I_2'), к интенсивности освещения I^0 :

$$D'' = \lg \frac{I_{отр} + I_2'}{I^0}. \quad (2)$$

С учетом коэффициентов отражения диффузной подложкой $\rho_{под}$, поверхностью почернения $\rho_{пов}$ и пропускания τ имеем

$$D'' = \lg [(I^0 \rho_{пов} + I^0 \tau^2 \rho_{под}) / I^0] \quad (3)$$

или

$$D'' = \lg (\rho_{пов} + \tau^2 \rho_{под}). \quad (4)$$

При переходе к плотностям без учета коэффициента отражения поверхностью почернения $\rho_{пов}$ выражение (4) принимает вид

$$D'' = 2D' + D_{под}. \quad (5)$$

Из соотношения (5) видно, что максимальное усиление, которое может получить изображение, находящееся на диффузно-отражающем экране, равно 2. Отражательные свойства экрана принципиально не влияют на эффект усиления. Хотя очевидно, что его большие плотности $D_{под}$ приводят к необходимости увеличения мощности освещения и ухудшению видимости вследствие того, что относительная доля интенсивности света, отраженного поверхностью изображения $I_{отр}$, растет. На рис. 2 показаны кривые, построенные по уравнению (4), при значениях $\rho_{под} = 1$ и $\rho_{пов} = 0,10; 0,05$ и $0,02$.

Видно, что величина $\rho_{пов}$ является регулятором градации: чем ниже коэффициент отражения, тем выше усиление. В наибольшей степени усиливаются слабые плотности. В областях плотностей $D' > 0,5$ происходит заметное снижение градации. Коэффициент усиления по градиенту n_g равен

$$n_g = dD''/d\tau = 0,43/(\rho_{пов} + \tau^2 \rho_{под}). \quad (6)$$

Как следует из (6), значение n_g тем больше, чем меньше плотность D' и коэффициент отражения $\rho_{пов}$, что согласуется с выражением (5).

Рассмотрим систему, в которой фотографическое изображение на прозрачной

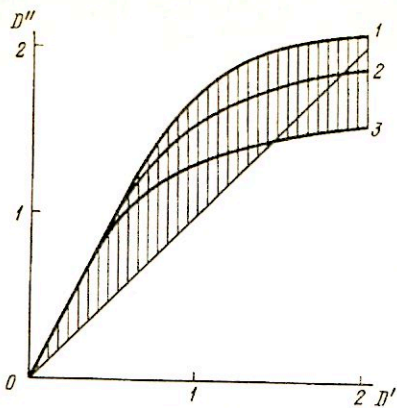


Рис. 2

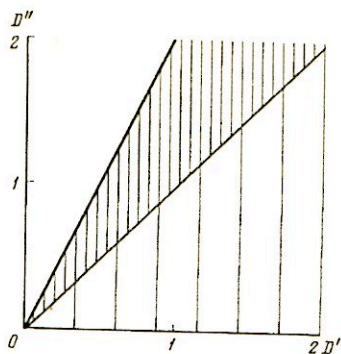


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости вторичных плотностей от первичных для различных значений коэффициента отражения поверхности $\rho_{\text{пов}}$: 1 — 0,02; 2 — 0,05; 3 — 0,10

Рис. 3. Регулируемая область графика при освещении изображения сочетанием интенсивности света на люминесцирующем и просветном экранах

подложке находится в контакте с отражающей и одновременно пропускающей свет средой, например с молочным стеклом. Вторичная плотность почернения D'' в этой системе равна логарифму отношения суммы интенсивностей, прошедшего и отраженного света к суммарной интенсивности падающего света:

$$D'' = \lg [I^0 \rho_{\text{пов}} n^{-1} + I^0 \tau^2 \rho_{\text{под}} n^{-1} + (n-1) n^{-1} I^0 \tau] / I^0, \quad (7)$$

где n^{-1} — доля упавшего на почернение и формирующего плотности прошедшего и отраженного света с одной стороны, а $(n-1)n^{-1}$ — доля прошедшего света с другой стороны молочного стекла. После преобразования имеем

$$D'' = \lg \{ [\rho_{\text{пов}} + \tau^2 \rho_{\text{под}} + \tau(n-1)] n^{-1} \}. \quad (8)$$

Из соотношения (8) следует, что градацией можно управлять соотношением долей интенсивностей света, падающего на изображение с двух сторон: $I^0 n^{-1}$ и $I^0 (n-1) n^{-1}$. Если $n \rightarrow \infty$, то приходим к просветному освещению, при котором $D'' = D'$. Напротив, при $n = 1$ соотношение (8) преобразуется в выражение (4), описывающее градацию при просветно-отраженном освещении. Область управления градацией, заштрихованная на графике, находится между кривыми тонопроизведения (рис. 2).

1.2. Градация фотографического изображения на люминесцирующем экране

Интенсивность свечения люминесценции I_n в первом приближении пропорциональна интенсивности возбуждающего света I_v [3, 4]. Исходя из этой закономерности и закона Бугера [5], интенсивность свечения люминесцирующего экрана за фотографическим почернением плотностью D' будет равна

$$I_n = I_n^0 \cdot 10^{-D'} \quad \text{или} \quad I_n = I_n^0 \cdot 10^{-K_1 c}, \quad (9)$$

где I_n^0 — интенсивность свечения экрана без почернения D' ; K_1 — коэффициент поглощения возбуждающих лучей, c — концентрация вещества в почернении.

Возбуждающий свет, прежде чем попасть к наблюдателю, проходит через почернение D' . В результате интенсивность возбужденного свечения уменьшится еще на величину $10^{-K_2 c}$ (здесь K_2 — коэффициент, учитывающий поглощение свечения):

$$I_d = I_d^0 \cdot 10^{-K_1 c} \cdot 10^{-K_2 c}. \quad (10)$$

Поделив равенство (10) на I_d^0 и прологарифмировав его, получим

$$D'' = (K_1 + K_2) c. \quad (11)$$

Величина вторичных плотностей, как следует из выражения (11), зависит от коэффициентов поглощения возбуждающего света и люминесцентного свечения. Таким образом, регулируя спектральные характеристики почернения, возбуждающего и люминесцирующего света, можно управлять градацией изображения. При максимальном значении показателей поглощения K_1 и K_2 изображение усиливается вдвое:

$$D'' = 2D'. \quad (12)$$

В отличие от изображения на отражающей поверхности в формирование плотности не вносит вклад коэффициент отражения поверхностью почернения $\rho_{\text{нов}}$ (выражение (4)) и плотность подложки $D_{\text{под}}$ (соотношение (5)), что приводит к большему усилению. Регулируемая область графика (мелкая штриховка), если одновременно с усилением на люминесцирующем экране применять просветное освещение, показана на рис. 3. Очевидно, что при тушении люминесценции регулируемая область графика будет простирается до абсциссы (крупная штриховка), поскольку в этом случае изображение обрабатывается.

1.3. Усиление полупрозрачным зеркалом

Если изображение на диффузно-отражающем экране покрыть полупрозрачным зеркалом, то на его поверхности появится действительное отображение, которое представляет собой сумму бесконечно затухающего ряда интенсивностей:

$$\sum I = I^0 \tau_z^2 \rho_d + I^0 \tau_z^2 \rho_d^2 \rho_z + I^0 \tau_z^2 \rho_d^3 \rho_z^2 + \dots \quad (13)$$

или

$$\sum I = I^0 \tau_z^2 \rho_d / (1 - \rho_d \rho_z), \quad (14)$$

где I^0 — интенсивность освещения, τ_z — коэффициент пропускания зеркала, ρ_d — коэффициент отражения детали, ρ_z — коэффициент отражения зеркала.

Усиление по градиенту n_g находим, дифференцируя выражение (14):

$$n_g = 1 / (1 - \rho_d \rho_z)^2. \quad (15)$$

Из выражения (15) видно, что чем выше коэффициент отражения зеркала и слабее детали, тем больше усиление. Вторичные плотности детали D'' находим после деления выражения (14) на I^0 и его логарифмирования:

$$D_d'' = 2D_d' + D_d' - \lg(1 - \rho_d \rho_z). \quad (16)$$

Очевидно, прирост плотности детали D_d над фоном D_ϕ равен

$$\Delta D'' = D_d' - D_\phi' + \lg \frac{1 - \rho_\phi \rho_z}{1 - \rho_d \rho_z}. \quad (17)$$

Плотность детали увеличивается на величину третьего члена тождества (17). Ниже приведены рассчитанные значения плотностей при $\rho_\phi = 0,90$; $\rho_d = 0,85$ и $\rho_z = 0,50$:

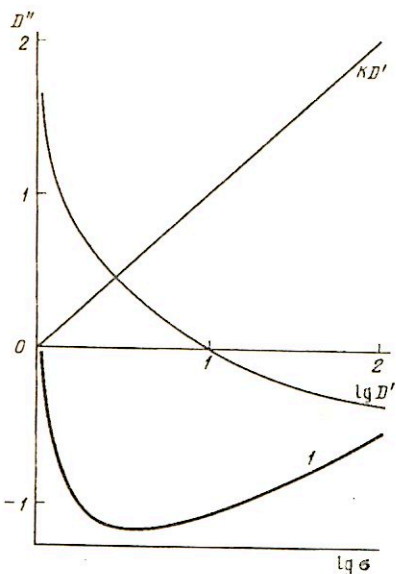


Рис. 4

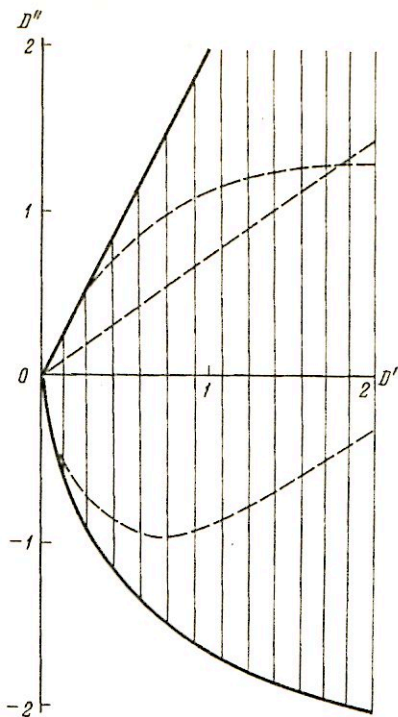


Рис. 5

Рис. 4. Градационная кривая темнопольного оригинала (I) и простые функции уравнения

Рис. 5. Возможности регулирования градацией изображения в просветных, темнопольных и комбинированных системах показаны в заштрихованной области графика

D_d'	D''	$\Delta D''$
0,02	0,04	0,02
0,05	0,09	0,04
0,25	0,38	0,13
0,47	0,66	0,19

Аналогично соотношению (16) можно получить выражения для вторичных плотностей изображений, помещенных между двух зеркал с одинаковыми коэффициентами отражения. При рассматривании изображения в проходящем свете оно имеет вид

$$D'' = 2D_3' + D_d' - \lg(1 - \rho_3^2 \tau_d^2), \quad (18)$$

где τ_d — коэффициент пропускания детали. Так как показатели отражения и пропускания ρ и τ входят в формулу (18) в квадрате, то данная просветная система дает заметно меньший прирост оптической плотности.

Фактором, ограничивающим усиление, является то, что с ростом коэффициента отражения зеркала ρ_3 вдвое увеличивается его плотность (первый член уравнений (16) и (18)), которая требует большей мощности освещения и затрудняет рассмотрение. Полупрозрачные зеркала небольшой плотности могут рекомендоваться для повышения видимости слабых изображений.

2. Темнопольные системы

2.1. Теория

Темнопольные системы (рис. 1, б) неоднократно рекомендовались для усиления [5—8]. Согласно теории [9], интенсивность рассеянно-отраженного света I'' пропорциональна концентрации серебра и по закону Бугера — Ламберта — Бера — его оптической плотности D' :

$$I'' = \sigma D', \quad (19)$$

где σ — коэффициент, который по физическому смыслу определяет степень рассеяния света частицами серебра.

В оптике рассеивающих сред [10] решение задач по распространению света основывается на интегро-дифференциальном уравнении переноса. Анализ уравнения [11] показывает, что, как принято при выводе этого уравнения, свет не только рассеивается, но и ослабляется также пропорционально оптической длине среды:

$$I'' = \sigma \varepsilon D', \quad (20)$$

где ε — степень ослабления рассеянного света в том же направлении. Возьмем значение ε из закона Бугера [12], в котором коэффициент ε выражается экспонентой e^{-Kl} . Тогда вместо (20) получаем

$$I'' = \sigma D' e^{-Kl}. \quad (21)$$

Так как оптическая плотность D' пропорциональна длине оптического пути l , то формула (21) принимает вид

$$I'' = \sigma D' 10^{-K_1 D'}. \quad (22)$$

Очевидно, что здесь $K = 0,43K_1$. Логарифмируя (22) и выражая функцию в виде вторичной оптической плотности, приходим к градационной формуле темнопольного оригинала:

$$-D'' = \lg \sigma + \lg D' - KD'. \quad (23)$$

На графике рис. 4 жирной линией представлена градационная кривая как сумма значений каждого из членов уравнения (23). Видно, что регулируемыми факторами являются показатели интенсивности σ и поглощения K . Первый из них влияет на положение градационной кривой относительно оси абсцисс, а второй — на ее форму и положение максимума.

Коэффициент усиления по градиенту n_g находим, дифференцируя уравнение (23), исключив из него член $\lg \sigma$, так как он не вносит вклада в формирование градации изображения:

$$n_g = \frac{dD''}{dD'} = (0,43 - K)/D'. \quad (24)$$

Чем меньше первичные плотности D' , тем больше усиление. Приравняв производную нулю, найдем положение максимума градационной кривой:

$$K = 0,43/D'_{\max}. \quad (25)$$

Следовательно, варьируя величину K , можно в желаемом направлении изменять форму градационной кривой. Физический смысл показателей σ и K ясен из уравнений и графика. Показатель интенсивности σ характеризует плотность темного поля, а показатель светорассеяния K — поглощательную способность изображения.

На практике варьировать величину σ можно плотностью темного поля, прозрачностью подложки и вуалью, а показатель K — изменением коэффициента отражения изображения путем его отбеливания, использования спектрального

диапазона и угла освещения, так как при изменении угла меняется длина оптического пути l , что влияет на поглощение.

2.2. Схемы темнопольного освещения

Темнопольная система, создающая и реализующая темнопольный эффект, состоит из четырех элементов: источника света, темнопольного оригинала, темного фона и приемника излучения. Расположения оригинала, фона и приемника постоянны, перемещать относительно других элементов можно только источник света. По типу репродуцирования темнопольного оригинала различают проекционные и контактные способы.

2.2.1. Проекционные системы

Система с оригиналом, расположенным против фона. Темнопольный оригинал располагают между объективом и источниками света против черного фона. Свет от источников не должен освещать черный экран и попадать в поле зрения объектива. Темнопольное изображение с помощью фоторепродукционного аппарата проецируется на фотослой. Темный фон может быть получен либо с помощью черного экрана, либо в виде модели абсолютно черного тела, представляющего собой отверстие в ящике, внутренняя поверхность которого имеет черное покрытие. Недостатком такого способа является необходимость применения мощных источников света. Однако этот недостаток компенсируется тем, что достигаются большие значения коэффициента усиления n_e , улучшающие передачу деталей в глубоких тенях.

Система с оригиналом, расположенным на фоне. При этом способе съемка производится на обычных репродукционных камерах. Темнопольный оригинал в контакте с черным экраном помещают на оригиналодержатель. В качестве черного экрана можно использовать черное стекло или бархат, обеспечивающие достижение максимальной плотности фона. Как и в предыдущем случае, требуются сравнительно мощные источники света.

Система с оригиналом, расположенным на зеркале. Схема освещения аналогична предыдущей. Размещение темнопольного оригинала в контакте с зеркальной поверхностью имеет преимущество в том, что если на черном экране свет, прошедший через темнопольный экран, поглощается, то на зеркальном экране прошедший свет отражается и вновь участвует в освещении, позволяя получить более яркое темнопольное освещение. Зеркало должно иметь внешнее серебрение, чтобы избежать сдвигания.

Проекционная система со сканирующей щелью. Эта система отличается от системы с оригиналом, расположенным против фона, тем, что осветитель, находясь между темнопольным оригиналом и черным фоном, совершает равномерное возвратно-поступательное движение. Такой способ освещения наиболее экономичен по затратам электрической энергии. Недостаток схемы освещения заключается в невозможности осуществления визуального контроля на всем поле изображения.

2.2.2. Контактные системы

Контактная система со щелью. Освещение темнопольного оригинала производят со стороны подложки. При этом оригинал помещают между непрозрачных экранов, перекрывающихся на некоторую величину, которая обеспечивает полную непроницаемость негатива для светового пучка, падающего на него перпендикулярно. Напротив, свет, рассеянный изображением, проникает через щель

перекрывающихся экранов, создавая таким образом темнопольный эффект. В момент экспонирования поверх темнопольного оригинала помещают светочувствительный фотографический материал эмульсией к эмульсии оригинала. Необходимый контакт обеспечивается с помощью вращающегося валика.

Система со светопроводом. Пучок света подводят к темнопольному оригиналу со стороны подложки через прозрачную стеклянную пластинку, отделенную от подложки негатива промежуточным иммерсионным жидким или клейким слоем. Излучение от источника освещения вводится в пластину через его торцевую часть. Во время экспонирования светочувствительный слой находится в контакте с негативом.

3. Комбинированное освещение

При комбинированном освещении оригинал освещают одновременно на просвет и по методу темного поля (рис. 1, в). В такой системе изображение работает на поглощение и рассеивание. Соотношение просветного и темнопольного пучков света влияет на величину оптической плотности, а следовательно, и на градацию изображения.

3.1. Оптическая плотность

Из выражения для оптической плотности

$$D = \lg(I'/I'') \quad (26)$$

следует, что она может принимать любые значения от $-\infty$ до $+\infty$. Из формального утверждения в теории темнопольного оригинала отрицательная оптическая плотность имеет физический смысл. В самом деле, примем в уравнении (26) $I'' = 1$, а $I' > 0$, тогда

$$D' = \lg I'. \quad (27)$$

Положительные значения оптической плотности выражают ослабление интенсивности той части света, которая проходит через изображение, когда направление падения пучка и приемник находятся на одной прямой, т. е. при просветном освещении. Изображение выглядит темным на светлом фоне. Напротив, при $I' = 1$ и $I'' > 0$ в уравнении (26) имеем

$$D'' = -\lg I''. \quad (28)$$

Отсюда видно, что отрицательные значения выражают рост интенсивности рассеянно-отраженной части света. Изображение выглядит светлым на темном фоне, т. е. оно обращается.

В реальных условиях изображение всегда освещается как просветным, так и боковым светом, поэтому плотность изображения будет определяться как сумма двух плотностей D' и $-D''$. Назовем такую плотность конвергентной из тех соображений, что просветный и темнопольный пучки света сходятся в поле зрения наблюдателя и приемника излучения, и обозначим ее D_g . Тогда имеем

$$D_g = D' - D''. \quad (29)$$

Уравнение показывает, что плотность регулируется в зависимости от условий освещения.

Так, при $D' = D''$ конвергентная плотность

$$D_g = 0. \quad (30)$$

Выражение (30) является условием «стирания» деталей при одновременном просветном и темнопольном освещении.

Если темнопольная плотность больше просветной, то изображение обращается

$$-D'' > D'. \quad (31)$$

И наконец, изображение работает на просвет, когда выполняется условие

$$-D'' < D'. \quad (32)$$

3.2. Комбинированные системы

Практически в любую из рассмотренных в разделе 2.2 темнопольных систем можно вводить просветный пучок. Если оригинал расположен против черного фона, между ними вводят рассеивающую среду или за темным фоном устанавливают дополнительные источники. Темный экран в этом случае должен пропускать свет. Аналогичным образом можно создать комбинированные системы и для других способов темнопольного освещения, поскольку возможность введения просветного светового пучка одновременно или последовательно с темнопольным не представляет технических трудностей. Способ одновременного введения пучков света позволяет производить визуальный контроль градации изображения.

Заключение

Рассмотрены простые и доступные способы регулирования градации изображений на прозрачных подложках путем изменения условий освещения и расположения оригинала в световом поле. Данные методики могут быть рекомендованы в репродукционных процессах общей, специальной и научной фотографии с целью улучшения качества снимков, усиления слабых деталей и преобразования изображений.

С учетом возможностей использования различных систем освещения на графике (рис. 5) штриховкой показаны пределы регулирования градаций изображения. В области между сплошными кривыми в квадрантах I и IV можно получить различные градационные характеристики, примеры некоторых из них показаны штриховыми линиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Callier A.* // *Z. Wiss Phot.* 1909. № 7. S. 257.
2. *Фризер Х.* Фотографическая регистрация информации. М.: Мир, 1978. 670 с.
3. *Прингсгейм П.* Флюоресценция и фосфоресценция. М.: Изд-во Ин-та мат., 1951.
4. *Левшин Л. В., Салецкий А. М.* Люминесценция и ее измерение. М.: Изд-во МГУ, 1989. 278 с.
5. *Kind E., Lay E.* // *Optic.* 1961. № 18. P. 646.
6. *Hartridy H.* // *Sci. et Ind. Phot.* 1950. № 8. P. 295.
7. *Cloupeau M.* // *Sci. et Ind. Phot.* 1956. № 7. P. 281.
8. *Микулин В. И.* Дополнительная обработка фотографических негативов. М.: Госкиноиздат, 1952.
9. *Букатин Е. А.* // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии.* 1964. Т. 9. № 1. С. 161.
10. *Иванов А. П.* Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника, 1969.
11. *Харитонов А. Г.* Темнопольный эффект, его теория и применение в полиграфическом репродукционном процессе; Автореф. дис ... канд. техн. наук. М.: МПИ, 1976.
12. *Бугер П.* Оптический трактат о градации света. М.: Изд-во АН СССР, 1950.

Всероссийский научно-исследовательский институт документоведения и архивного дела, Москва

Поступила в редакцию
04.07.94

УДК 771.53:771.524

© 1995 г. О. А. КАРТАШЕВА, Ю. С. АНДРЕЕВ, Н. В. ЗАРУБА,
Т. А. ДВОЙНИШНИКОВА, В. К. КАЛЕНТЬЕВ

ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МНОГОСЛОЙНОГО ФОРМНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРЯМОГО ФОТОГРАФИРОВАНИЯ

Предложен вариант изготовления высокочувствительного многослойного формного материала с фотоприемным слоем из прямой позитивной фотографической эмульсии, обеспечивающий уменьшение светорассеяния излучения, отраженного от подложки. Такой материал содержит в составе копируемого слоя поглощающий это излучение краситель. Проведен выбор наиболее эффективного из исследуемых пириленовых красителей и определена его концентрация в копируемом слое высокочувствительного многослойного формного материала, используемого для прямого фотографирования.

Высокочувствительный многослойный формный материал для прямого способа изготовления печатных форм для целей полиграфии представляет собой структуру, состоящую из копируемого слоя и слоя галогенсеребряной фотографической эмульсии, последовательно нанесенных на металлическую подложку. Проведенные ранее исследования материала в режиме изготовления офсетных форм прямым фотографированием оригинала указывают на ухудшение качества воспроизводимого изображения, связанное со значительным светорассеянием в системе, в том числе за счет отражения излучения от металлической подложки. В настоящей работе рассматривается возможность улучшения качества изображения путем использования поглощающих красителей, вводимых в копируемый слой высокочувствительного многослойного формного материала.

Использование высокочувствительного многослойного формного материала с галогенсеребряным приемным слоем в традиционном фоторепродукционном процессе при бесплочной технологии изготовления офсетных печатных форм предъявляет к нему ряд специфических требований. Эти требования определяются необходимостью получения при съемке позитивного по отношению к оригиналу изображения. Поэтому в качестве фотоприемного слоя может быть использована прямая позитивная фотографическая эмульсия.

Уровень фотографических характеристик отечественных прямых позитивных галогенсеребряных эмульсий (сенситометрических и структурометрических) остается недостаточно высоким [1], а их использование для формирования фотоприемного слоя высокочувствительного многослойного формного материала требует длительных экспозиций и сопровождается ухудшением получаемого изображения. Это подтверждают испытания высокочувствительного формного материала с использованием указанных эмульсий в режиме изготовления офсетных печатных форм прямым фотографированием и демонстрируют градационные зависимости (рис. 1), полученные при фотографировании на многослойный формный материал с фотоприемным слоем из прямой позитивной эмульсии (кривая 1) и прямую позитивную фото пленку (кривая 2). Наблюдаемое сокращение интервала воспроизводимых градаций на многослойном формном материале, по

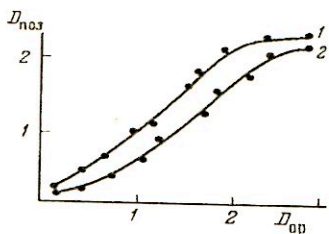


Рис. 1

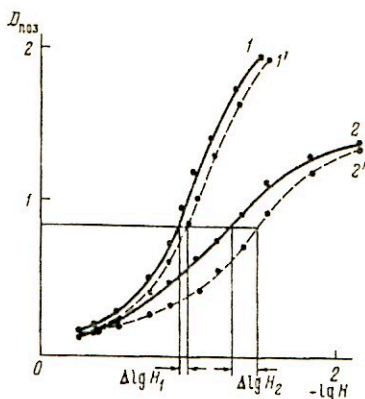


Рис. 2

Рис. 1. Градационные характеристики при воспроизведении оригинала: 1 — на многослойном формном материале, 2 — на прямой позитивной фотопленке

Рис. 2. Характеристические кривые фотографических слоев модельных структур, экспонированных действующим на слой излучением (I' , $2'$) и экспонированных действующим и отраженным от подложки излучением (I , 2)

мнению авторов, объясняется увеличением количества рассеянного света за счет отражения излучения от металлической подложки.

Проведенные авторами исследования позволили повысить светочувствительность и коэффициент контрастности отечественных прямых позитивных фотографических эмульсий. Направление этих исследований связано с использованием новых эффективных спектральных десенсибилизаторов, вводимых в эмульсию на стадии ее подготовки к поливу [2], а также с разработкой варианта изготовления самой фотографической эмульсии путем ее дополнительного «вуалирования» при смешивании с особомелкозернистой эмульсией. Разработанные способы получения прямых позитивных эмульсий позволяют осуществить экспонирование в фото-репродукционном аппарате в течение времени, сравнимого со временем экспонирования негативной фотографической эмульсии.

Что касается возможности уменьшения светорассеяния, то оно может быть достигнуто использованием в составе копирующего слоя многослойного формного материала добавок, обеспечивающих поглощение отраженного от металлической подложки излучения.

В данной работе в качестве таких добавок использовались пирилеиновые красители, которые вводились в копирующей раствор перед его нанесением на подложку. Они были синтезированы для целей спектральной сенсibilизации прямых позитивных фотографических эмульсий, но не обеспечили при испытаниях эффекта повышения их светочувствительности. Их применение в составе раствора копирующего слоя стало возможным в связи с тем, что красители являются органорастворимыми и достаточно хорошо совместимыми с этим раствором. Химические названия исследуемых пирилеиновых красителей и области их поглощения приведены в таблице.

Исследования проводились на модельных образцах высокочувствительного многослойного формного материала, состоящего из алюминиевой подложки с копирующим слоем на основе *o*-нафтохинондиазидов и фотопленки со слоем прямой позитивной фотографической эмульсии.

Была использована оценка величины отраженного излучения, которая состояла

Характеристики используемых красителей и значения параметра A

Краситель	Химическое название	λ_{max} , нм	c , г/л	A
№ 1	Тетрафторборат 2,6-ди-(3-нафтил)-4-(<i>n</i> -нитрофенил)пирилия	340, 365, 505	1,5	1,30
			0,75	1,55
№ 2	Тетрафторборат 2,6-метил-4,6-ди(<i>n</i> -изоамилоксифенил)тиапирилия	384, 450	1,5	1,34
			0,75	1,42
			0,5	1,62
№ 3	Тетрафторборат 2,4- <i>m</i> -бромметокси-фенил-6-метилпирилия	550	1,0	1,66
			0,5	2,19
№ 4	Тетрафторборат 2,4- <i>n</i> -этоксифенил-6-метилпирилия	420	1,0	1,20
			0,5	1,35
	Без красителя		0	1,65

Примечание. λ_{max} — длина волны, соответствующая максимуму поглощения красителя в хлористом метаноле, c — концентрация красителя в копирувальном растворе.

в следующем. Действие отраженного от металлической подложки излучения оценивалось относительно действующего и формирующего изображение излучений. В качестве тест-объекта использована стандартная полуголая шкала типа ПШ-1, одна половина которой экранировалась черной бумагой, размещенной перед копирувальным слоем модельной структуры, что обеспечивало полное поглощение излучения после его прохождения через слой прямой позитивной фотографической эмульсии. Шкала экспонировалась, формируя два изображения в эмульсионном слое. После проведения химико-фотографической обработки фотопленки (проявление: ФТ-2, 20° С, 4 мин; фиксирование: кислый фиксаж, 4 мин) измеряли оптические плотности двух частей шкалы и строили две характеристические кривые $D = f(\lg H)$, одна из которых соответствовала изображению, экранированному от действия отраженного от подложки излучения, а другая — изображению при дополнительном действии отраженного излучения. Затем определяли интервал экспозиций ($\Delta \lg H$) на уровне оптической плотности 0,8, и действие на слой отраженного излучения оценивали по параметру A , показывающему, во сколько раз дополнительная экспозиция от отраженного от подложки излучения превышает экспозицию от действующего и формирующего изображение излучения. По величине параметра $A = 10^{\Delta \lg H}$ можно судить об эффективности действия используемых красителей, причем чем меньше A , тем слабее отраженное от металлической подложки излучение. Идеальным может быть случай, когда $\Delta \lg H = 0$ ($A = 1$), две характеристические кривые при этом совпадают.

На рис. 2 приведены характеристические кривые, построенные по результатам испытаний модельных многослойных структур с использованием (кривые 1 и 1') и без использования (кривые 2 и 2') в составе копирувального слоя одного из поглощающих красителей.

В таблице приведены значения параметра A , полученные для всех вариантов использования в составе копирувального слоя исследуемых в работе красителей, взятых в различных концентрациях. Дополнительно для сравнения представлены также значения параметра A для многослойной структуры, не содержащей краситель в копирувальном слое. Анализ результатов таблицы показывает, что наиболее эффективно отраженное от металлической подложки излучение поглощается красителем № 4, взятым в количестве 1,0 г/л копирувального раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журба Ю. И. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1994. Т. 39. № 1. С. 49.
2. Карташева О. А., Двойнишникова Т. А., Калентьев В. К. и др. Способ подготовки к поливу галогенсеребряной прямой позитивной фотографической эмульсии: А. с. 1824622 СССР // Б. И. 1993. № 24.

Московская государственная
академия печати

Поступила в редакцию
18.07.94

После переработки
07.09.94

УДК 778.14.072

© 1995 г. И. Л. АХРАМОВИЧ

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ КАЧЕСТВА ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МИКРОФИЛЬМИРУЕМЫХ ОРИГИНАЛОВ

Приведены результаты теоретического и экспериментального исследования параметров качества электрофотографических микроизображений в зависимости от параметров электрофотографического микрофильмирующего аппарата и характеристик микрофильмируемых оригиналов. Показано, что применение электрофотографического микрофильмирующего аппарата АЕ1524 позволяет микрофильмировать широкий ассортимент оригиналов, в том числе штриховых, растровых и полутоновых с высоким качеством изображения.

Электрофотографический микрографический комплекс обеспечивает изготовление первого и последующих поколений на бессеребряных электрофотографических микроформах с высоким качеством изображения [1—3]. При оптимальных режимах процесса и использовании высокоразрешающей съемочной оптики качество получаемых микроизображений в основном зависит от качества используемых оригиналов. В связи с этим к качеству оригиналов, в частности к конструкторско-технической документации, предъявляются довольно жесткие требования, регламентируемые стандартами и специальными инструкциями. Так, например, оригиналы, предназначенные для микрофильмирования, должны быть высококонтрастными и выполнены черной тушью, черными чернилами или карандашом с оптической плотностью не менее 0,7—0,8 Б на белой бумаге с белизной не менее 75% [4]. Однако на практике в ряде случаев возникает необходимость в микрофильмировании более широкого ассортимента оригиналов: малоконтрастных, полутоновых и растровых и т. д. Качество получаемых в этих случаях микрофильмов будет зависеть от белизны и фактуры бумажной основы, характера изображения (штриховое, полутоновое или растровое), оптической плотности черно-белых оригиналов, размеров, конфигурации и взаимного расположения воспроизводимых символов.

Оптическую плотность изображения, получаемого при использовании электрофотографического процесса с жидким способом проявления, можно рассчитать по формуле [5]

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

где ΔV — электростатический контраст; γ_{np}' — коэффициент пропорциональности, зависящий от кроющей способности электрографического проявителя и условий проявления; t_{np} — время проявления; τ — параметр, определяющий скорость проявления, зависящий от электрокинетических параметров жидкого электрографического проявителя.

Для получения негативных микрофиш используют электрофотографический процесс с обращенным проявлением. При этом электростатический контраст при проявлении на фоновых участках определяется по формуле

$$\Delta V_{\phi} = V_{cm} - V_{\phi}, \quad (2)$$

а на участках элементов изображения:

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

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

Кинетика фоторазрядки органического фотополупроводникового слоя (ОФС) в широком интервале экспозиций описывается формулой [6]

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

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

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

а на участках элементов микроизображения в виде

$$\Delta V_{и} = V_{см} - \frac{V_0}{1 + H_{и}/H_{0,5}}, \quad (6)$$

где $H_{ф}$ — экспозиция на фоновых участках микроизображения, $H_{и}$ — экспозиция на участках элементов микроизображения. Экспозиции на фоновых участках и элементах микроизображения можно выразить соответственно через их оптические плотности $D_{ф}^0$ и $D_{и}^0$ на оригинале, тогда получим

$$H_{ф} = H_0 \cdot 10^{-D_{ф}^0}, \quad (7)$$

$$H_{и} = H_0 \cdot 10^{-D_{и}^0}, \quad (8)$$

где H_0 — экспозиция ОФС при экспонировании светом, отраженным от эталона «белого» оригинала.

Так как экспозиция $H_{0,5} = S$, где S — интегральная светочувствительность ОФС, то формулы для расчета оптической плотности фона и элементов микроизображения можно представить соответственно в виде

$$D_{ф} = \gamma_{пр}' \left(V_{см} - \frac{V_0}{1 + SH_0 \cdot 10^{-D_{ф}^0}} \right) [1 - \exp(-t_{пр}/\tau)], \quad (9)$$

$$D_{и} = \gamma_{пр}' \left(V_{см} - \frac{V_0}{1 + SH_0 \cdot 10^{-D_{и}^0}} \right) [1 - \exp(-t_{пр}/\tau)]. \quad (10)$$

Для оценки качества воспроизводимого микроизображения наиболее важным параметром является разность оптических плотностей фона и элементов микроизображения, поэтому, вычитая (10) из (9), получим

$$D_{ф} - D_{и} = \gamma_{пр}' V_0 S H_0 \frac{10^{-D_{и}^0} - 10^{-D_{ф}^0}}{(1 + SH_0 \cdot 10^{-D_{ф}^0})(1 + SH_0 \cdot 10^{-D_{и}^0})}, \quad (11)$$

где $\gamma_{пр} = \gamma_{пр}' [1 - \exp(-t_{пр}/\tau)]$ — коэффициент пропорциональности, устанавливающий зависимость оптической плотности от электростатического контраста.

Экспозицию электрофотографического слоя H_0 можно выразить через экспо-

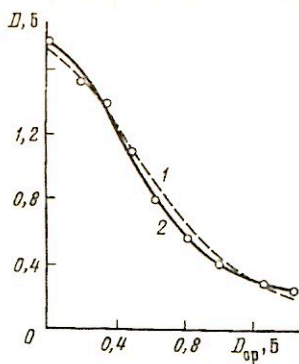


Рис. 1

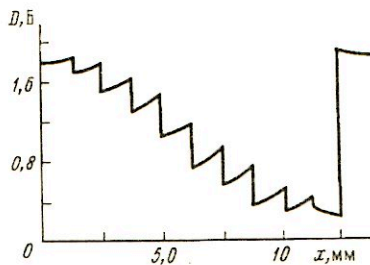


Рис. 2

Рис. 1. Градационная кривая микроизображения ступенчатого оптического клина: 1 — расчет по формуле (10), 2 — эксперимент. Оптическая плотность измерялась в центре каждого поля оптического клина

Рис. 2. Распределение оптической плотности вдоль микроизображения ступенчатого оптического клина

зицию оригинала H_0^0 , отражающего свет по закону Ламберта, с помощью известного соотношения [7]

$$H_0^0 = E_0^0 t = E_0^0 \sin^2 U' \cos^4 \omega \tau \rho^0 t, \quad (12)$$

где E_0^0 — освещенность, создаваемая осветителем в плоскости оригинала; ρ^0 — коэффициент отражения оригинала (эталон «белого»); U' — задний апертурный угол объектива; ω — телесный угол; τ — интегральный коэффициент пропускания объектива; t — время экспонирования.

Формулы (11) и (12) позволяют провести расчеты оптических плотностей негативных микроизображений, получаемых в электрофотографическом микрофильмирующем аппарате, используя известные параметры аппарата и параметры микрофильмируемых оригиналов.

Для проверки предложенной методики расчетов оптических плотностей получаемых микроизображений были проведены экспериментальные исследования на электрофотографическом микрофильмирующем аппарате АЕ1524 [8] в оптимальных режимах электрофотографического процесса, указанных выше. Исследования проводили с использованием электрофотографических расходных материалов (органической электрофотографической пленки ОЭФП-М типа Т-2 [9], жидкого проявителя ПЖ-116 черного [10] и закрепителя ЗЭ-3 [11]) одних и тех же партий выпуска. Для съемки использовали 10-ступенчатый оптический клин (серую контрольную шкалу, разработанную ВНИИ комплексных проблем полиграфии).

На рис. 1 приведены результаты расчетов значений оптической плотности элементов микроизображений по формуле (10) в зависимости от оптической плотности изображения оригинала при следующих значениях параметров: $V_0 = 300$ В, $S = 10^{-3}$ (1/лк)·с, $D_{\phi} = 0,05$ Б; $\gamma_{np} = \gamma_{np}' [1 - \exp(-t_{np}/\tau)] = 8 \cdot 10^{-3}$ Б/В; $H_0 = 5000$ лк·с, $V_{cm} = 280$ В и градационная кривая микроизображения ступенчатого клина при измерении оптической плотности в центре каждого поля. Отклонение результатов расчетов по формуле (10) от экспериментальных данных не превышает 10%. Коэффициент контрастности на прямолинейном участке равен 1,8—2,0,

фотографическая широта достигает 1,0. В микроизображении 10-ступенчатого клина воспроизводятся все градации, однако на границах раздела полей наблюдаются «броски» оптической плотности, достигающие 0,1—0,2 (см. рис. 2). Несмотря на это, качество восприятия микроизображения на экране читального аппарата вполне удовлетворительное. «Броски» оптической плотности на границе разделов полей способствуют подчеркиванию деталей полутонового микроизображения и по своему эффекту аналогичны эффекту «каймы» в классической фотографии [12].

В электрофотографии оптическая плотность изображений существенно зависит от ширины воспроизводимых линий, поэтому в формулах (9)—(11) необходимо учитывать зависимость коэффициента контрастности $\gamma_{\text{пр}}$ от ширины линии a .

Оценка воспроизведения графической информации проводилась с помощью фотографического штрихового черно-белого оригинала, содержащего ряды линий [13] и штриховые оптические клинья с различной шириной линий. Градационные свойства электрофотографического процесса микрофильмирования в значительной степени зависят от ширины воспроизводимых линий. На рис. 3 для примера приведены полученные градационные кривые микроизображения линий различной ширины. Коэффициент контрастности равен 3,0—3,5. Фотографическая широта градационных кривых штрихового микроизображения лежит в пределах от 0 до 0,6—0,8 Б, а полезная фотографическая широта достигает 1,0—1,2 Б. Минимум оптической плотности штрихового микроизображения достигается при оптической плотности изображений на оригинале более 1,0 Б.

Анализируя зависимость оптической плотности микроизображения линии от ее ширины (рис. 4), следует отметить, что линии шириной от 15 до 400 мкм, имевшие на оригинале оптическую плотность более 0,8 Б, воспроизводятся на микрофильме с оптической плотностью не более 0,3 Б при оптической плотности фона $D_{\phi} = 1,8 \div 2,0$.

Так как оптическая плотность чистой ОЭФП равна 0,16—0,18 Б, можно утверждать: оптическая плотность элементов микроизображения, обусловленная процессом проявления, не превышает 0,05—0,14 Б, что характеризует высокое качество микроизображения. С увеличением линейных размеров элементов микроизображения их оптическая плотность повышается. Следовательно, если использовать для измерений оптической плотности микроизображение светлого квадрата размером 0,5 × 0,5 мм в тест-объекте ТО-1 [13], то можно гарантировать, что на микрофильме линии шириной от 0,015 до 0,5 мм будут иметь оптическую плотность, не превышающую плотность указанного квадрата (в данном случае 0,3 Б). Очевидно, что измерение элементов микроизображения таких размеров можно проводить лишь с использованием микрофотометра ИФО-451 или аналогичного ему.

О характере воспроизведения очень тонких линий (менее 10 мкм) можно судить по пределу читаемости рядов линий. Получены следующие значения: $T_1 = 6 \div 8$; $T_2 = 4 \div 6$, т. е. на микрофильме воспроизводятся без разрывов и пропаданий светлые линии шириной 3—4 мкм на темном фоне и темные линии шириной 2—3 мкм на светлом фоне. Линии на микрофильме воспроизводятся с размытостью края, не превышающей 1—2 мкм, которая зависит в основном от качества оптической системы и тщательности ее юстировки. Аналогичные закономерности получены и при исследованиях электрофотографического процесса, осуществляемого по схеме «позитив — позитив» [14].

При микрофильмировании архивных и библиотечных фондов возникает необходимость в съемке растровых оригиналов. Для исследования качества воспроизведения растровых оригиналов использовались полиграфические растровые шкалы с различной линейатурой растра. Визуальная плотность растровых шкал измерялась

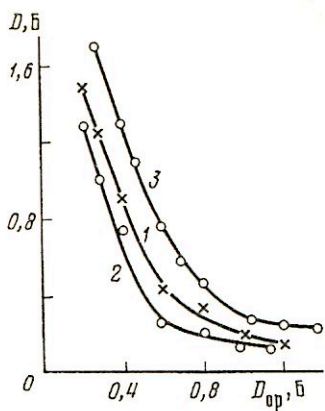


Рис. 3

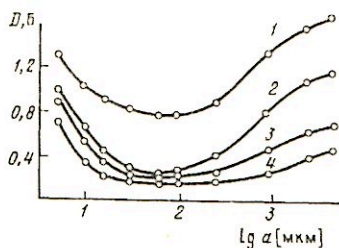


Рис. 4

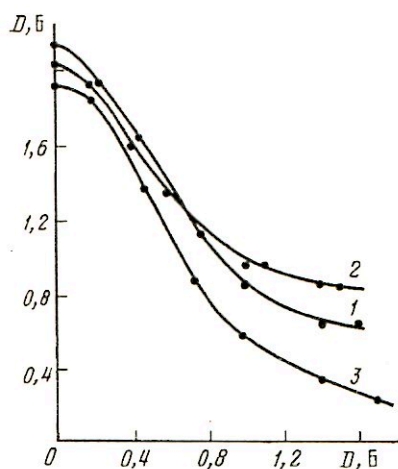


Рис. 5

Рис. 3. Градуационные характеристики негативных микроизображений при $D_{\text{ф}} = 1,9$ Б и различной ширине линий на МФ: 1 — 15, 2 — 60, 3 — 1000 мкм

Рис. 4. Зависимости оптической плотности микроизображения от ширины линии при $D_{\text{ф}} = 1,8$ Б и различных значениях $D_{\text{ор}}$: 1 — 0,4; 2 — 0,6; 3 — 1,0; 4 — 1,2 Б

Рис. 5. Градуационные кривые растровых микроизображений с различной линейатурой раstra на оригинале: 1 — 24, 2 — 30, 3 — 40 см⁻¹

с помощью денситометра ДОН-22 (с диаметром измеряемого участка 2 мм), а микроизображения растровых шкал — с помощью микрофотометра (площадь измерительной щели микрофотометра превышала площадь растровых точек в 30—150 раз). На рис. 5 представлены градуационные кривые растровых микроизображений. Коэффициент контрастности на прямолинейном участке равен 1,4—2,0. Изображение с линейатурой раstra на оригинале 24—40 см⁻¹ воспроизводится на микрофильме практически без искажений. При уменьшении линейатуры раstra появляются градуационные искажения в «светах» и «тнях» микроизображения. «Броски» визуальной плотности, наблюдаемые на границе раздела растровых полей, не превышают 0,05—0,10 Б.

Таким образом, электрофотографический микрофильмирующий аппарат АЕ1524 и используемый в нем процесс получения негативных микрофиш позволяют производить микрофильмирование широкого ассортимента оригиналов, в том числе штриховых, растровых и полутоновых с высоким качеством изображения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ниренберг Р. Л., Громов О. В., Дружинин В. И. и др.* // 5-й Международный конгресс по репрографии: докл. S-3.8 (микрофиша M8/14). Прага, 1979. 16 с.
2. *Ахрамович И. Л., Бравве Б. С., Дружинин В. И.* // Тез. докл. Всемирного конгресса «Информационные коммуникации, сети, системы и технологии». Ч. 2. М.: ЦНИИ «Центр», 1993. С. 18.
3. *Ахрамович И. Л.* // Тез. докл. Всемирного конгресса «Информационные коммуникации, сети, системы и технологии». Ч. 2. М.: ЦНИИ «Центр», 1993. С. 19.
4. *Максимов Н. П., Сидоров Ф. В.* Микрофильмирование карт и чертежей. М.: Недра, 1970. 184 с.
5. *Шафферт Р.* Электрофотография. М.: Мир, 1968. 448 с.
6. *Chen I., Mott J.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 3. P. 1164.
7. *Фризер Х.* Фотографическая регистрация информации. М.: Мир, 1978. 672 с.
8. *Корольковас Л., Громов О.* // Вопр. радиоэлектроники. Общестехн. сер. 1981. Вып. 11. С. 3.
9. *Вапшинскайте И. П., Гайдялис В. И., Гирджюшас А. И. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. № 4. С. 255.
10. *Дружинин В. И., Ниренберг Р. Л., Ньюько Л. И.* Электрографический проявитель: А. с. 1029129. СССР // Б. И. 1983. № 26.
11. *Король Л. С., Бурта-Гапанович Л. Н., Гайдялис В. И. и др.* Электрографический закрепитель: А. с. 918927. СССР // Б. И. 1982. № 13.
12. *Джеймс Т. Х.* Теория фотографического процесса. М.: Химия, 1980. 672 с.
13. ГОСТ 13.1.701-87. Репрография. Микрография. Тест-объекты для оценки качества изображения. Типы и методы контроля (взамен ГОСТ 13.1.701-83, введен с 01.01.88).
14. *Дружинин В. И., Пернаткин В. А., Рачюкайтене Р. К.* // Вопр. радиоэлектроники. Сер. ОВР. 1987. Вып. 8. С. 140.

Государственное научно-производственное
объединение «Агат», Москва

Поступила в редакцию
31.08.94

МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС ПО ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ НАУКЕ

(США. Рочестер. 15—20 мая 1994 г.)

С 15-го по 20-е мая 1994 г. в г. Рочестере (США) состоялся очередной Международный конгресс по фотографической науке «Физика и химия систем изображения» (The Physics and Chemistry of Imaging Systems). Конгресс был организован Американским обществом Imaging Science and Technology (IS&T) и Международным комитетом по научной фотографии (IGPS). Конгресс проводился одновременно с 47-й ежегодной конференцией IS&T.

Характерной особенностью конгресса был более широкий подход к проблемам научной фотографии, чем на предыдущих конгрессах. Фотографические процессы рассматривались в общем контексте информационных процессов, т. е. как составная часть науки об изображении, включающей вопросы регистрации, хранения, обработки и преобразования изображения. В работе конгресса приняли участие ведущие ученые из разных стран, в том числе представители основных фотографических, электронных и химических фирм мира.

Конгресс был очень содержательным и значительным по объему информации. Работа проходила в 4-х секциях. Секция 1 была посвящена галогенидосеребряной фотографии и включала вопросы фотофизики процессов, кристаллизации AgHal, спектральной и химической сенсibilизации, химии цветной фотографии, а также вопросы экологии. Особенно следует отметить оригинальные работы по изучению поверхности микрокристаллов галогенидов серебра с применением новейших методов исследования поверхностных дефектов.

В секции 2 были собраны доклады, относящиеся к науке об изображении и к обработке изображения. Несеребряным процессам различного типа была посвящена секция 3 (системы изображения, Imaging Systems). Здесь рассматривали системы струйной печати (Ink Jet Printing), системы термopечати (Thermal Printing), в том числе с термopереносом красителя, и электрофотографические системы. Особое внимание было уделено электронной фотографии с применением твердотельных приемников изображения на основе ПЗС-матриц. Эта область фотографии, несомненно, относится к самому перспективному направлению фотографических процессов. На нее возлагают большие надежды ведущие фотографические и электронные фирмы.

Секция 4 содержала информацию о несеребряных материалах для получения изображения и о фоточувствительных средах. По существу, эта секция была тесно связана с секцией 3. Основные доклады в краткой форме опубликованы в 2-х томах Трудов конгресса.

В работе конгресса приняли участие ученые из России и других стран СНГ. Это стало возможным благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Международного научного фонда.

Редакция «Журнала научной и прикладной фотографии» публикует полные доклады отечественных авторов, представленные на конгрессе.

*Доктор химических наук
Б. И. Шапиро*

УДК 678.5.6.06:771.523

© 1995 г. П. М. ЗАВЛИН, А. Н. ДЬЯКОНОВ, Л. Л. КУЗНЕЦОВ,
Д. А. ЕФРЕМОВ

ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА И ОБРАБОТКИ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

Приведен краткий обзор работ авторов в области целенаправленного синтеза органических соединений для производства и обработки фотографических материалов.

Целенаправленный синтез органических соединений предполагает системный подход к получению веществ целевого назначения, включая рассмотрение механизма их действия, установление взаимосвязи строения и свойств данного класса соединений и оптимизации на этом основании условий применения этих продуктов.

В данной работе рассматриваются основные направления исследований, проводимых в течение ряда лет в Санкт-Петербургском институте кино и телевидения. Работы по синтезу органических веществ для производства и обработки кинофотоматериалов развивались в следующих областях.

1. Оптимизация применения органических веществ в процессе фотографического проявления на основании исследования взаимосвязи их строения и проявляющей способности, а также изучения механизма супераддитивного действия смесей проявляющих веществ.

2. Получение веществ, активно взаимодействующих с поверхностью кристаллов AgNaI, в том числе и в особенности модификаторов роста микрокристаллов.

3. Синтез химических модификаторов желатины, предполагающий рассмотрение особенностей молекулярно-массового состава и строения желатины, ее коллоидо-химических свойств и реакционной способности в зависимости от коллагенсодержащего сырья и способа его переработки.

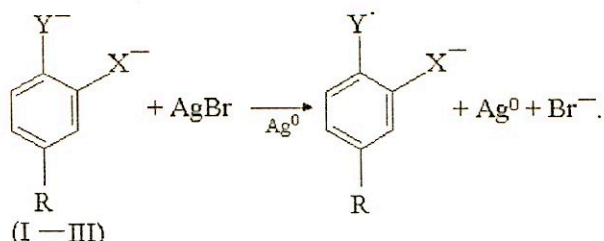
4. Синтез антистатических композиций для защиты кинофотоматериалов от статического электричества.

Важное значение для разработки теории и практики фотографического проявления с участием органических восстановителей имели исследования по установлению взаимосвязи строения и проявляющей способности *бис*-фенолов, аминофенолов и ароматических диаминов с использованием корреляционного аппарата органической химии.

Как известно, наибольшее распространение в качестве проявляющих веществ получили гидрохинон, *n*-аминофенол, *n*-фенилендиамин и их производные.

Применение корреляционных уравнений, основанных на принципе линейности свободных энергий, для описания процессов фотографического проявления с указанными выше восстановителями затруднялось тем, что в процессе проявления участвуют обе функциональные группы, одна из которых оказывается рядом (в *орто*-положении) с заместителем (пространственные затруднения). Для преодоления этого затруднения была изучена проявляющая способность производных *бис*-фенолов, *о*-аминофенолов и *о*-фенилендиамина.

Первая стадия фотографического проявления с их участием в общем виде может быть представлена схемой:



I: X = Y = O, II: X = O, Y = NH₂;

III: X = Y = NH₂.

Уравнение Гаммета для этого процесса имеет вид

$$\lg(k_r/k_0) = \rho(\sigma_{mR} + \sigma_{pR}),$$

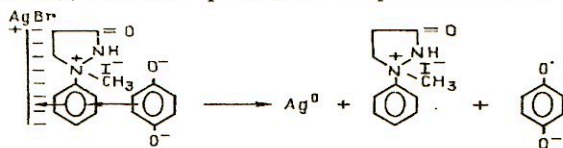
где k_r и k_0 — константы фотографического проявления с участием замещенного и незамещенного производного; σ_{mR} и σ_{pR} — константы заместителей по Гаммету.

Для пирокатехинов среднее значение ρ составляет $-0,12$ [1], для *o*-аминофенолов $-1,3$ и для *o*-фенилендиаминов $-2,5$. Полученные количественные зависимости проявляющей активности указанных классов соединений позволяют не только рассчитать скорость процесса проявления для любого производного с известной константой заместителя, но и сравнить пределы, в которых могут изменяться активности в ряду *o*-бис-фенола, *o*-аминофенола и *o*-фенилендиамина.

Малое абсолютное значение ρ в ряду производных *o*-бис-фенола указывает на то, что в данном ряду проявляющая способность мало изменяется под влиянием заместителя. Это же относится и к ряду производных гидрохинона, имеющего ту же природу реакционного центра. Несколько более чувствительна к влиянию заместителя проявляющая способность производных *o*-аминофенола, так как абсолютное значение ρ в ~ 10 раз выше, чем в случае бис-фенолов. Наконец, в ряду производных *o*-фенилендиамина проявляющая способность существенно зависит от природы заместителя, так как абсолютное значение ρ составляет $\sim 2,5$.

Отмечаемые различия во влиянии заместителей на проявляющую способность исследованных классов соединений объясняются более рыхлой электронной оболочкой у атома азота по сравнению с кислородом.

Важное значение для оптимизации процессов фотографического проявления имело выяснение механизма суперрадикативного действия смеси проявляющих веществ. Было показано [2], что в механизме суперрадикативного действия реализуется адсорбция одного из проявляющих веществ на микрокристалле AgHal. Таким проявляющим веществом чаще всего оказывается соединение, имеющее в активной форме электрофильный фрагмент, за счет которого и происходит взаимодействие с поверхностью микрокристалла. Адсорбированное проявляющее вещество образует с партнером — активным восстановителем — комплекс с переносом заряда, что и определяет снижение активационного барьера переноса электрона от восстановителя к микрокристаллу AgHal. Это иллюстрируется схемой для смеси иодметилата фенидона (пиразолидона-3) и гидрохинона:

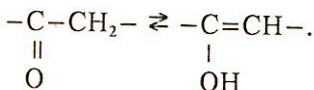
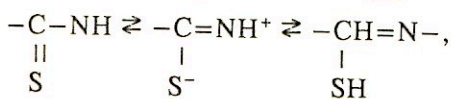
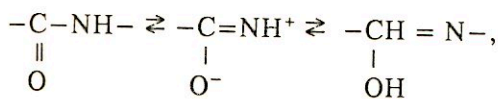


Другое важное направление — синтез и применение органических веществ, активно взаимодействующих с поверхностью микрокристаллов AgHal. Такие вещества находят широкое применение в качестве химических сенсibilizаторов, антиуалентов, стабилизаторов, модификаторов роста микрокристаллов AgHal и др. Особенно большой интерес в последние годы проявляется к синтезу модификаторов роста микрокристаллов и их применению.

На основании анализа литературных данных и собственного экспериментального материала были определены основные структурные элементы, обуславливающие активность такого рода соединений [3].

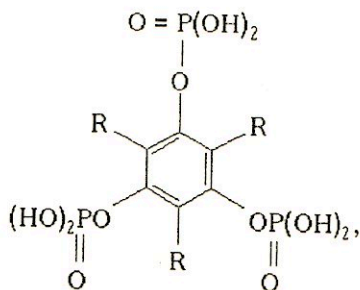
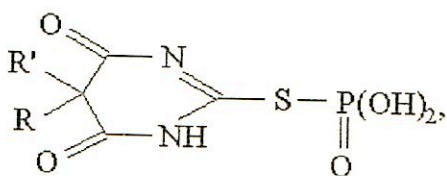
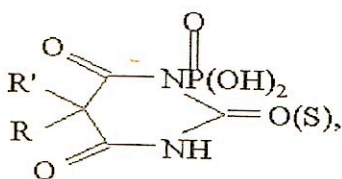
1. Такие соединения должны содержать линейную или замкнутую сопряженную систему двойных и простых связей (*p*- π -доноры), включая гетероатомы (*n*-доноры).

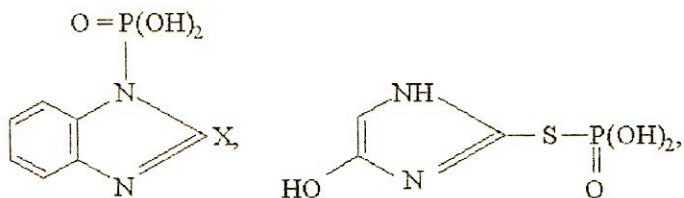
2. В них должны присутствовать структурные фрагменты, способные к прототропии (как частный случай металлотропии), например



3. Активность таких соединений повышается при введении в их состав анионного центра, например фосфатного.

Исходя из приведенных положений были синтезированы и опробованы в качестве модификаторов роста микрокристаллов AgHal продукты фосфорилирования различных ароматических и гетероциклических соединений. Наиболее эффективные модификаторы роста микрокристаллов AgHal были получены в ряду следующих соединений:





X = CH, N.

Для всех указанных соединений отмечена высокая адсорбционная способность по отношению к поверхности микрокристаллов AgHal, ответственная, по-видимому, за формирование необычных сингоний микрокристаллов, например типа [110]. Полученные соединения оказались также эффективными стабилизаторами фотографических эмульсий с выраженным антивуалирующим действием.

Применение таких веществ в производстве современного ассортимента светочувствительных материалов позволяет существенно повысить их светочувствительность и стабильность. К данному направлению примыкают работы по стабилизации фотографических характеристик фотографических материалов с диффузионным переносом серебра. С этой целью были синтезированы разнообразные эфиры, тиоэфиры, амидоэфиры и амиды кислот трехвалентного фосфора и изучено их влияние на стабилизацию и модификацию твердой фазы указанных материалов [4]. Были изучены процессы комплексообразования названных соединений с ионами Ag^+ и Cd^{2+} (центры физического проявления) и адсорбции на поверхности микрокристаллов AgHal [5]. Удалось показать, что аллилфосфиты образуют с CdS и AgHal комплексные соединения с $K_f = 10^1 \div 10^2$. Оказалось, что такая невысокая устойчивость образующихся комплексных соединений достаточна для стабилизации центров физического проявления, причем не наблюдается уменьшения их каталитической активности. Процесс адсорбции аллилфосфитов на поверхности микрокристаллов AgHal носит хемосорбционный характер.

Следует упомянуть также работы по созданию черно-белых фотографических материалов с малым наносом серебра, основанные на усилении серебряного изображения красочным [6].

Большой теоретический и практический интерес представляют работы по синтезу химических модификаторов желатины, имеющие своей целью оптимизацию физико-механических и фотографических свойств эмульсионных желатиновых слоев [7]. На первом этапе было уделено внимание составу и свойствам самой желатины, во многом определяемым природой коллагенсодержащего сырья (кожа, кость) и способом его переработки (щелочной, кислотный). Прежде всего, методом высокоэффективной гель-проникающей хроматографии было показано, что в зависимости от продолжительности процесса мацерации можно получать желатины с различным молекулярно-массовым составом с большим или меньшим содержанием α - или γ -фракции [8]. Это открывает возможность посредством смешения разных партий (с разным сроком мацерации) регулировать молекулярно-массовый состав желатины в зависимости от требований, предъявляемых на разных стадиях изготовления фотографических материалов.

При кислотном способе выделения желатины получается от 8 до 80% разрушенной (низкомолекулярной) α -фракции, что существенно влияет на свойства содержащих их желатин. В дальнейшем была дана коллоидо-химическая характеристика индивидуальных α -, β - и γ -фракций. Была оценена их реакционная способность в процессах химической модификации электрофильными реагентами, в том числе дубителями. При этом оказалось, что высокомолекулярная γ -фракция

Наконец, получили развитие исследования по созданию на основе органических электролитов эффективной антистатической защиты кинофотоматериалов. Было обособлено применение смесей низко- и высокомолекулярных электролитов и созданы эффективные композиции на основе солей пиразолидона-3 и полимерных полиэлектролитов на основе сополимеров стирола, малеинового ангидрида и малеиновой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Завлин П. М., Красный-Адмони Л. В., Рясинская Н. К. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1977. Т. 22. С. 222; 1979. Т. 24. С. 295; 1979. Т. 24. С. 378.
2. Гафт С. И., Завлин П. М., Красный-Адмони Л. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1977. Т. 22. С. 126; 1983. Т. 28. С. 461.
3. Завлин П. М., Ефремов Д. А. // Журн. Науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1992. Т. 32. С. 128.
4. Завлин П. М., Дьяконов А. Н., Красный-Адмони Л. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1977. Т. 22. С. 279.
5. Дьяконов А. Н., Завлин П. М. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 928.
6. Рясинская Н. К., Завлин П. М., Красный-Адмони Л. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1980. Т. 25. С. 296.
7. Дьяконов А. Н., Завлин П. М. Полимеры в кинофотоматериалах. Л.: Химия, 1991. С. 240.
8. Завлин П. М., Дьяконов А. Н., Мнацаканов С. С. // Техника кино и телевидения. 1993. № 1. С. 42.
9. Завлин П. М., Дьяконов А. Н., Кузнецов Л. Л. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. С. 1892.
10. Денисова Н. Е., Николаев Ю. С., Завлин П. М. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. С. 2629.
11. Завлин П. М., Дьяконов А. Н., Мнацаканов С. С. // Техника кино и телевидения. 1990. № 7. С. 9; 1991. № 3. С. 12.
12. Дьяконов А. Н., Завлин П. М., Дьяконов А. Н., Мнацаканов С. С. // Техника кино и телевидения. 1990. № 12. С. 9.

Санкт-Петербургский
институт кино и телевидения

Поступила в редакцию
08.08.94

УДК 678.5.6.06:771.523

© 1995 г. П. М. ЗАВЛИН, А. Н. ДЬЯКОНОВ, Л. Л. КУЗНЕЦОВ,
В. А. МОСКИНОВ, Е. И. КАГАКИН, Т. А. ЛАРИЧЕВ,
Ю. Р. СПИРИНА

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА МАЦЕРАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЖЕЛАТИН НА СВОЙСТВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Показано, что продолжительность процесса мацерации в производстве желатин оказывает существенное влияние на конечный состав и свойства желатины, что в свою очередь влияет на характеристики получаемых с ее участием фотографических эмульсий.

В зависимости от исходного коллагенового сырья и способа выделения из него желатин формируются ее молекулярно-массовый состав (α -, β -, γ -фракции и фрагменты α -цепей), функциональный набор и остаточные количества низкомолекулярных продуктов денатурации коллагена [1]. Существенное влияние на состав и свойства желатин оказывает процесс мацерации коллагенового сырья [2]. Было показано, что увеличение продолжительности процесса мацерации приводит к увеличению содержания α -фракции в желатине. Известно также [2], что α - и γ -фракции существенно различаются по коллоидо-химическим свойствам и способности к адсорбции на микрокристаллах AgHal. Естественно, что свойства фотографических эмульсий, синтезированных в водно-желатиновых растворах, в значительной степени зависят от природы используемой желатин.

В настоящей работе исследовано влияние желатин, различающихся по продолжительности процесса мацерации (5—8 сут) при их выделении из кости, на гранулометрические и фотографические характеристики эмульсий с плоскими микрокристаллами AgHal состава AgBr/AgBrI.

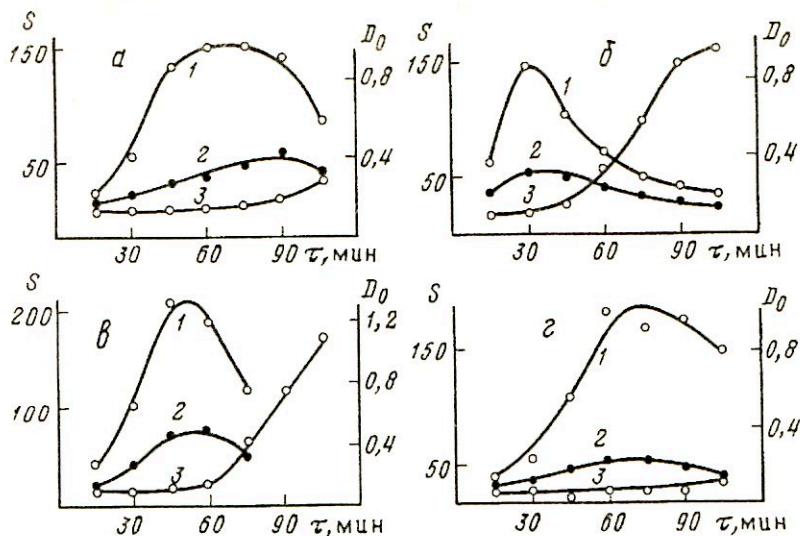
Экспериментальная часть

Синтез плоских микрокристаллов AgHal с использованием различных желатин проводили методом двухструйной кристаллизации в две стадии. На первой стадии формировали плоские AgBr-ядра, на второй — проводили кристаллизацию AgBrI латеральной оболочки. В процессе эмульсификации использовали водно-желатиновый раствор (30 г/л), а также водные растворы AgNO_3 , KBr и KI (2 моль/л). Температура эмульсификации 70° С, рВг 1.

Промывку эмульсии осуществляли методом выделения твердой фазы с последующей диспергацией промытого осадка в водно-желатиновом растворе, содержащем ту же желатину, которую использовали при синтезе.

Условия синтеза всех эмульсий при использовании сравниваемых желатин поддерживали постоянными и одинаковыми.

Для установления влияния желатин на фотографические свойства микрокристаллов AgBr/AgBr_{0,96}I_{0,04} получаемые эмульсии подвергали сернисто-золотой сенсibilизации в присутствии роданида калия по следующей методике. В термостатируемую при 62° С эмульсию при перемешивании вводили раствор анти-



Кинетика изменений светочувствительности S и оптической плотности вуали D_0 при химическом созревании эмульсии с использованием различных желатин; τ — время, мин. Желатина: а — инертная, п. 22333, завод «Полимер-фото»; б, в и г — желатина инертная, первый слив, п. 1391, 1400 и 1472 соответственно; время мацерации, сут: б — 5, в — 7, г — 8; 1 — $S_{0,85}$, 2 — $S_{0,2}$, 3 — D_0

вуалента и через 10 мин одновременно $1,25 \cdot 10^{-5}$ М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в виде свежеприготовленного водного раствора и 0,1 мл 10%-ного раствора KCNS на каждый грамм металлического серебра. Через 15 мин добавляли 0,04 мл/г 0,04%-ного водного раствора HAuCl_4 .

Химическую сенсibilизацию проводили в течение 105 мин с отбором проб для полива через каждые 15 мин. Политые образцы с содержанием серебра 5 г/м^2 сушили и подвергали сенситометрическим испытаниям.

Дисперсионные и гранулометрические характеристики получаемых фотографических эмульсий определяли методами электронной и оптической микроскопии. Электронно-микроскопические исследования угольных реплик микрокристаллов проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100.

Для изучения дисперсионного состава твердой фазы использовали статистический метод подсчета зерен. На микрофотографиях при помощи линейки измеряли эквивалентный диаметр проекции плоских и изометрических кристаллов.

Обсуждение результатов

На рисунке приведены кинетические зависимости светочувствительности и оптической плотности вуали при химическом созревании эмульсий с использованием различных желатин, а в табл. 1 — характеристики эмульсий при оптимальной продолжительности созревания. В табл. 2 представлены гранулометрические характеристики полученных эмульсий.

Рассмотрение данных, характеризующих кинетику химического созревания эмульсий (см. рисунок, табл. 1), синтезированных в присутствии исследованных желатин, позволяет вскрыть существенное влияние продолжительности мацерации на их фотографическую активность. Оказалось, что чем меньше время мацерации, тем выше фотографическая активность соответствующей желатин.

Сенситометрические характеристики ($\pm 5\%$) эмульсий (желатина инертная, «Полимерфото»)

Образец	τ_M , сут	$\tau_{\text{опт}}$, мин	$S_{0,2}$	$S_{0,85}$	γ	D_0
1	стандарт	75	50	150	1,6	0,09
2	5	30	40	140	1,6	0,11
3	7	45	60	210	1,7	0,09
4	8	90	40	160	1,5	0,09

Примечание. τ_M — время мацерации, $\tau_{\text{опт}}$ — оптимальное время химического созревания, $S_{0,2}$ и $S_{0,85}$ — светочувствительности, γ — коэффициент контрастности, D_0 — плотность вуали.

Таблица 2

Гранулометрические характеристики эмульсий

Образец	d , мкм	C_V , %	S_f , %
1	$1,050 \pm 0,068$	46	96
2	$0,758 \pm 0,050$	48	89
3	$0,903 \pm 0,072$	56	94
4	$0,872 \pm 0,063$	52	91

Примечание. Номера образцов соответствуют табл. 1; d — средний эквивалентный диаметр микрокристаллов, C_V — коэффициент вариации по размерам, S_f — кристаллографическая однородность.

Так, при использовании в процессе синтеза эмульсии и ее химического созревания желатины, выделенной после 5 сут мацерации, оптимальные фотографические характеристики достигаются через 30 мин химического созревания эмульсии. Наиболее растянутым оказывается химическое созревание при использовании желатины, полученной из коллагена после 8 сут мацерации. Вместе с тем наилучшие фотографические характеристики были получены при созревании эмульсии в присутствии желатины, выделенной через 7 сут мацерации. Отмеченное влияние желатины на процесс химического созревания эмульсии связано, по-видимому, с различной адсорбционной способностью α - и γ -фракций желатины. Желатины, полученные из коллагена после 8 сут мацерации, содержат наибольшее количество α -фракции, чем определяется ее высокая адсорбционная активность по отношению к микрокристаллам AgHal и как следствие этого — тормозящее влияние на химическое созревание эмульсии.

Гранулометрические характеристики полученных эмульсий, приведенные в табл. 2, также демонстрируют влияние желатин, выделенных из коллагена при различной продолжительности процесса мацерации.

Таким образом, впервые показано влияние продолжительности процесса мацерации в производстве желатин на их свойства, оказывающие воздействие на процессы формирования фотографических характеристик галогенидосеребряных эмульсий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяконов А. Н., Завлин П. М. Полимеры в кинофотоматериалах. Л.: Химия, 1991. 240 с.
2. Завлин П. М., Дьяконов А. Н. и др. // Техника кино и телевидения. 1993. № 1. С. 42.

Санкт-Петербургский институт кино и телевидения

Поступила в редакцию
08.08.94

Кемеровский государственный университет

УДК 535.375.77.01:54

© 1995 г. А. Н. ЛАТЫШЕВ, Л. Ю. ЛЕОНОВА

**ПРОБЛЕМА ПРОЦЕССА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
И ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ
АДСОРБИРОВАННЫХ Ag_2S И ДРУГИХ КЛАСТЕРОВ**

Предложен новый механизм фотостимулированного превращения центров светочувствительности в частицы скрытого изображения, не использующий принцип концентрирования.

Теория концентрирования при формировании скрытого изображения была детально разработана Митчеллом [1—4]. Однако имеется целый ряд нерешенных проблем, состоящих в следующем. Хорошо известно, что экспонирование при оптимальной или низкой интенсивности в большинстве микрокристаллов (МК) фотографических эмульсий высокой светочувствительности приводит к образованию малого количества (часто только одного) поверхностных центров проявления. Кванты света, поглощенные каким-либо МК, создают электроны проводимости и дырки в различных, часто очень отдаленных его местах. Согласно экспериментальным данным, наиболее светочувствительные МК становятся проявляемыми при поглощении всего трех или четырех фотонов. Если предположить, что центры скрытого изображения (ЦСИ) состоят из трех или четырех атомов серебра, то вероятность захвата каждого фотоэлектрона центром светочувствительности должна была бы быть равной единице. В то же время рассчитанная Митчеллом вероятность захвата одного фотоэлектрона положительно заряженным центром светочувствительности равна 0,1, а для незаряженного — 10^{-10} . В работе [5] авторы использовали экспериментальные данные и учли необратимую гибель электрона при первом же попадании на центр чувствительности, что дало другие значения, 10^{-3} и 10^{-4} соответственно. Если предполагать, что фотоэлектроны должны последовательно один за другим захватываться одним центром, вероятность захвата необходимого их количества становится катастрофически малой. С другой стороны, ясно, что при наличии в каждом МК большого количества глубоких электронных ловушек вероятность процесса концентрирования также не может быть близкой к единице из-за конкуренции. Таким образом, вопрос о механизме процесса концентрирования при сделанных предположениях (которые обычно принимаются) становится весьма трудным для разрешения. Поэтому необходимо искать другие возможные варианты объяснения столь эффективного образования ЦСИ. Однако прежде всего следует убедиться в том, что указанные трудности действительно существуют. Проще это сделать путем подсчета количества глубоких ловушек электронов и дырок в каждом МК.

Такие измерения числа глубоких электронных и дырочных ловушек на один МК различных фотографических эмульсий мы проводили с помощью метода фотостимулированной вспышки люминесценции [6, 7]. При этом использовался метод счета фотонов и учитывались все геометрические факторы, необходимые для таких измерений. Фактор конвергенции падающих на фотоумножитель фотонов в фотоэлектроны принимался равным 10 [8]. В результате были получены

Электронные энергии адсорбированного атома Ag, эВ

Кристалл	E_e	E_t	E_e'	E_t'	E_e''	E_t''
AgBr	1,69	1,59	1,97	0,86	1,81	1,41
AgCl	1,96	1,83	2,34	1,1	2,06	1,56

Примечание. E_e , E_e' и E_e'' — энергии адсорбированного атома Ag над анионом, катионом и междоузлем соответственно, отсчитанные от дна зоны проводимости; E_t , E_t' и E_t'' — соответствующие энергии, необходимые для термической ионизации адсорбированных атомов.

следующие данные. Для несенсибилизированной хлоросеребряной эмульсии, содержащей кубические МК размером 0,13 мкм, в интервале энергий 0,6—2 эВ ниже дна зоны проводимости в среднем на каждый МК приходится до 10—12 глубоких уровней. Для бром-иодосеребряной эмульсии с сернисто-золотой сенсибилизацией (светочувствительность $S_{0,2} = 45$ ед. ГОСТ, плоские микрокристаллы размером 0,7 мкм) в интервале энергий 0,6—1,34 эВ (уровень Ферми) имеется ~ 20 уровней, а в интервале от 1,34 до 2 эВ — ~ 40. В случае бром-иодосеребряной эмульсии типа ядро — оболочка с сернисто-золотой сенсибилизацией ($S_{0,85} = 360$ ед. ГОСТ, размер микрокристаллов 1,75 мкм) в этих же интервалах энергий содержится ~ 100 и 300 уровней соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с другими экспериментальными фактами [9].

Возникает вопрос, какова природа глубоких электронных и дырочных ловушек эмульсионных МК. Ответ на него дают теоретические расчеты.

В работе [10] использована кластерная модель МК хлористого серебра и проведены расчеты в рамках приближения сильной связи самосогласованным методом. Были учтены 4d- и 5s-орбитали серебра и 3p-орбиталь хлора. В результате показано, что у МК, имеющих излом ступеньки поверхности (100), в случае когда излом ступеньки занимает ион серебра, имеются незанятые электронные уровни в интервале 0,43—0,62 эВ ниже дна зоны проводимости. Для случая, когда это место занимает ион хлора, в МК имеются занятые электронные состояния, достигающие 1,35 эВ выше потолка валентной зоны. Поэтому можно считать, что дефекты поверхности МК в состоянии создать много электронных и дырочных ловушек.

Глубокие электронные состояния могут быть связаны с адсорбцией атомов и ионов серебра. В работах [11—13] показано, что в различных положениях адсорбции атома серебра действительно возникают глубокие состояния. В табл. 1 приведены значения их энергий.

Приведенные результаты хорошо подтверждаются экспериментально. При обработке эмульсии раствором, содержащим ионы серебра, возрастает плотность электронных состояний вблизи 1,9 эВ [14].

Таким образом, действительно, МК фотографических эмульсий высокой светочувствительности имеют большое количество глубоких электронных и дырочных ловушек, создаваемых, в частности, различными дефектами поверхности и адсорбированными атомами и ионами серебра. Следовательно, при разработке модели фотографического процесса с высокой эффективностью необходимо это учесть.

В работах [15, 16] предложены такая модель поверхностных центров светочувствительности и механизм преобразования их в ЦСИ для низкочувствительных эмульсий с восстановительной сенсибилизацией. Предполагалось, что центры светочувствительности представляют собой места высокой концентрации адсорбированных ионов серебра, которые расположены вблизи реакционноспособных точек кристалла (изломы ступенек поверхности, выход дислокации, примеси

Значения энергий электронных состояний, эВ

Кристалл	E_1	E_2	E_1	E_2	E_F
	<i>a</i> -форма		<i>b</i> -форма		
AgCl	3,22	1,65	2,35	1,74	1,64
AgBr	2,6	1,35	1,9	1,4	1,34

и т. п.). Фотоэлектроны захватываются этими ионами. Образующиеся адсорбированные атомы серебра объединяются вместе под влиянием электростатического поля реакционноспособного места и механического напряжения кристалла, возникающего вокруг него, формируя ЦСИ. Данный механизм учитывает диполь-дипольное отталкивание адсорбированных ионов, которое компенсируется взаимодействием с реакционноспособным центром.

Описанный механизм должен быть весьма эффективным, поскольку центр светочувствительности в этом случае имеет большой положительный заряд. Ионная стадия обусловлена смещением ионов и атомов серебра к центру. Если предположить, что в рассматриваемых центрах светочувствительности до экспонирования имеются в некотором количестве и адсорбированные атомы серебра, то проблема концентрирования исчезает. Поскольку фотографические эмульсии после восстановительной сенсibilизации обычно не имеют высокой светочувствительности, такой механизм вряд ли реализуется в МК высокочувствительных эмульсий. Возможно, он может быть использован для описания образования центров вуали.

Высокая светочувствительность достигается в результате сернисто-серебряной сенсibilизации. При этом на поверхности МК образуются малые островки монослоев адсорбированных сернисто-серебряных молекул [1—4]. Возможны различные формы адсорбции этих молекул. Рассмотрим наиболее простые из них. Атом серы может быть адсорбирован в положении над междоузлем поверхности (100). В таком случае он образует связи с двумя ионами серебра поверхности (*a*-форма адсорбции). Возможно также расположение атома серы непосредственно над ионом серебра поверхности. Место над соседним ионом галогена может занять атом серебра (*b*-форма адсорбции). В этом случае возможно создание малого островка сульфида серебра, содержащего два адсорбированных атома серы, два адсорбированных атома серебра и два серебряных иона поверхности, представляющих замкнутую структуру (Ag_2S)₂.

Нами были рассчитаны энергетические состояния для указанных форм адсорбции полуэмпирическим методом, который обеспечивает достаточно разумные результаты [11—13]. Полученные данные представлены в табл. 2. Видно, что для обеих форм адсорбции заполненные уровни E_1 расположены очень глубоко над дном зоны проводимости, нижний же незаполненный уровень E_2 немного ниже уровня Ферми E_F .

Приведенные результаты позволяют предложить механизм превращения центров светочувствительности в частички латентного изображения. Но прежде всего следует обратить внимание на то обстоятельство, что нижний незаполненный уровень оказывается ниже уровня Ферми. Это означает, что во время химического созревания в обоих рассматриваемых случаях происходит захват одного электрона каждой адсорбированной молекулой и они оказываются заряженными отрицательно. Следовательно, в дальнейшем они не будут служить ловушками электронов и могут захватывать только дырки. Данный вывод хорошо согласуется с одним из предположений Митчелла [1—4].

Далее обратим внимание на *b*-форму адсорбции в случае, когда имеется

адсорбированная квазимолекула $(Ag_2S)_2$. Во время экспонирования ею захватывается фотодырка. При этом может выделиться тепловая энергия θ_1 (равная 1,5 эВ для хлорида серебра и 1,28 эВ для бромид серебра), достаточная для распада адсорбированной частицы. Если при этом один из атомов серы сместится в положение над междоузлем и возникнет α -форма адсорбции, то выделится еще энергия $\theta_2 \sim 0,5 \div 0,8$ эВ. Второй атом серы также может сместиться, после чего из оставшихся ионов серебра образуется адсорбированная молекула Ag_2^+ , способная захватить фотоэлектрон и превратиться в адсорбированную молекулу Ag_2 , которая, притягивая межузельный или адсорбированный поблизости ион серебра, формирует субцентр скрытого изображения Ag_3^+ .

Таким образом, в рассматриваемом случае для формирования субцентров скрытого изображения необходимы только один фотоэлектрон и одна фотодырка. Остальные носители заряда могут быть захвачены другими ловушками и в фотографическом процессе не участвуют. В предложенном механизме существенно используется нестабильность центра светочувствительности, возникающая вследствие захвата фотодырки. По-видимому, данный механизм может быть весьма эффективен, так как в этом случае проблема концентрирования не возникает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mitchell J. W.* // Rep. Photogr. Phys. 1957. V. 20. P. 433.
2. *Mitchell J. W.* // Photogr. Sci. and Eng. 1978. V. 22. P. 249.
3. *Mitchell J. W.* // Photogr. Sci. and Eng. 1979. V. 23. P. 1.
4. *Mitchell J. W.* // Photogr. Sci. and Eng. 1981. V. 25. P. 170.
5. *Тараканов А. Ю., Новиков Г. Ф., Алфимов М. В.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. С. 219.
6. *Белоус В. М., Дьяченко Н. Г.* // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. № 5. С. 649.
7. *Латышев А. Н., Кушниц М. А., Бокарев В. В.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1981. Т. 26. № 5. С. 377.
8. *Перцев А. Н., Писаревский А. Н.* Одноэлектронные характеристики ФЭУ и их применение. М.: Атомиздат, 1971. 77 с.
9. *Мейкляр П. В.* Физические процессы при образовании скрытого изображения. М.: Наука, 1972. 268 с.
10. *Шунина В. А., Латышев А. Н., Тимошенко Ю. К.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1993. Т. 38. № 2. С. 40.
11. *Латышев А. Н., Молоцкий М. И., Чибисов К. В.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. С. 880.
12. *Латышев А. Н., Молоцкий М. И., Чибисов К. В.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1976. Т. 21. С. 161.
13. *Latyshev A. N., Kushnir M. A., Antanova L. B.* // Photogr. Sci. and Eng. 1979. V. 23. P. 338.
14. *Кушниц М. А., Латышев А. Н., Чибисов К. В., Ефимова М. А.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 364.
15. *Латышев А. Н., Чибисов К. В.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. С. 209.
16. *Латышев А. Н.* // Матер. науч. конф. Кемерово, 1986. С. 55.

Воронежский государственный
университет

Поступила в редакцию
10.08.94

ОБЗОРЫ

УДК 577.345+772.111.1

© 1995 г. А. Б. ДРУЖКО

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАКТЕРИОРОДОПСИНА
ДЛЯ ОБРАБОТКИ И ХРАНЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ
ИНФОРМАЦИИ

Представлен обзор результатов исследований светочувствительных систем на основе бактериородопсина. Даны современные представления о бактериородопсине и его свойствах, о фотоцикле его превращений. Показаны возможности и пути модификации свойств бактериородопсина, обеспечивающие его использование в создании светочувствительных регистрирующих сред конкретного назначения. Особое внимание уделено различным областям применения светочувствительных материалов этого типа, в частности пленок «Биохром».

В последние годы в связи с развитием идей создания оптической памяти и устройств обработки оптической информации значительный интерес вызывает поиск светочувствительных регистрирующих сред с высокими техническими и эксплуатационными параметрами. К числу таких светочувствительных регистрирующих сред относятся новые материалы на основе светочувствительного бактериородопсина (БР).

В представленном обзоре дан современный анализ химических и фотохимических свойств светочувствительных систем на основе БР, их зависимости от различных факторов и возможностей их применения в устройствах записи, обработки и хранения оптической информации.

Бактериородопсин и его свойства

*Структура и функция бактериородопсина.
Общие представления*

Бактериородопсин (БР) — трансмембранный белок, осуществляющий фотосинтез в *Halobacterium halobium* (ветви экстремальных галофилов архибактерий) [1]. Его молекула, однако, не содержит хлорофилла, который является типичным пигментом в фотосинтезе; скорее, БР возглавляет семейство ретинальсодержащих белков указанных микроорганизмов и функционирует как светозависимая протонная помпа [2, 3]. К данному семейству относятся также галородопсин (направленная внутрь бактериальной клетки хлорная помпа [4]) и два сенсорных родопсина, регулирующих поведение галобактериальной клетки в зависимости от количества падающего света [5]. Все эти функциональные элементы галобактерии позволяют ей находить оптимальные условия для фототропного роста в среде с высокой солевой концентрацией, температурой и светом, как единственным неисчерпаемым источником энергии при дефиците других.

БР при своем росте организуется в мембранах галобактерий в образования пурпурного цвета, названные пурпурными мембранами (ПМ) диаметром ~ 0,5 мкм и толщиной до 50 Å, в которых молекулы белка упакованы в гексагональную кристаллическую решетку с шагом 63 Å [6]. Все галобактериальные ретиналь-

содержащие белки относятся к семейству трансмембранных 7- α -спиральных белков [7]. В эукариотах они представлены β -адренергическими рецепторами и пигментами зрения. Единственным белком из этого семейства, структура которого представлена в виде модели при субатомном разрешении, является БР [8]. Многочисленные структурные исследования БР, имеющего молекулярную массу 26,8 кДа, позволили расшифровать его первичную структуру, состоящую из 248 аминокислот [9, 10], и определить упаковку в мембране. Семь трансмембранных α -спиральных столбов, названных латинскими буквами А, В, С, D, Е, F и G, образуют замкнутую структуру типа поры, которая образована в основном спиралями В, С, F и G, прием С-конец белка обращен к цитоплазматической стороне, а N-конец — к внесклеточной [11].

Упакованные в ПМ молекулы БР организованы в тримеры, образуя квазикристаллическую структуру [12], что является одним из самых замечательных свойств БР, обусловившим его уникальную стабильность. Ретиналь, являющийся хромофором в пигменте, ковалентно связан с ϵ -аминогруппой остатка лизина-216 белка в виде протонированного шиффоа основания (ШО) [10], которое локализовано приблизительно посередине продольного сечения мембраны ближе к внешней ее стороне и отделяет внесклеточный полуканал от цитоплазматического.

Общий отрицательный заряд, образованный окружающими хромофор аминокислотными остатками боковых цепей белка, выступает как противоион для положительно заряженного азота ШО ретиналя, и расстояние между этими зарядами, определяющее их взаимодействие, контролирует сдвиг спектра поглощения хромофорного центра (так называемый опсиновый сдвиг) [13]. Эта гипотеза положена в основу так называемой модели внешних точечных зарядов [14] и подтверждена исследованиями БР с синтетическими аналогами ретиналя и изотопно мечеными ретиналями [15, 16].

Существует много факторов, изменяющих исходное положение максимума поглощения в БР — и замена хромофора его синтетическими аналогами [1, 17], и влияние электрического поля (как внешнего [18], так и создаваемого связанными катионами [19]), и изменение микроокружения ретиналя при воздействии различных модифицирующих агентов [20, 21]. Кроме опсинового сдвига (изменения положения максимума поглощения БР), во всех рассмотренных случаях изменяется эффективность функционирования БР, что свидетельствует о существенной роли хромофор-белковых взаимодействий в этом процессе.

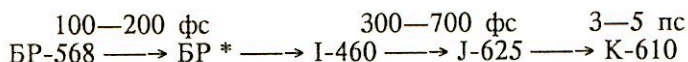
При поглощении квантов видимого света БР переносит протоны через мембрану, создавая трансмембранный протонный градиент [1], используемый затем при синтезе АТФ. Данный путь галобактерии используют как альтернативный основному пути окислительного фосфорилирования при дефиците кислорода в среде. Известно, что перенос протона в среде сопряжен с циклическими изменениями его спектральных свойств [1, 2], во время которых происходит *транс-цис-* и обратная *цис-транс-*изомеризация ретиналя [22] и обратимое депротонирование ШО [23, 23]. В самом общем виде процесс сопряжения выглядит следующим образом. При поглощении кванта света ретиналь изомеризуется по связи C13=C14, а протонированное положительно заряженное ШО в результате изомеризации перемещается от стабилизирующего противоиона в менее полярную среду во внешнем полуканале, что ведет к изменению его значения рК, повышению энергии протона и последующему депротонированию ШО и вызывает выброс протона через остаток аспарагиновой кислоты-85 во внешний полуканал [1, 19, 24]. Затем депротонированное ШО репротонируется от внутривеликовом донора, которым является остаток другой аспарагиновой кислоты-96 из цитоплазматического полуканала, и происходит захват протона из внешней среды с последующей обратной изомеризацией ретиналя и релаксацией белка к исходному состоянию [1, 24, 25]. Это лишь очень общая картина сопряжения процесса переноса

протона с циклическими фотохимическими превращениями белка, которая принята на данный момент.

Фотоцикл бактериородопсина

Два спектральных состояния, которые может принимать БР в ходе его функционирования, — свето- (БР-СА) и темноадаптированное (БР-ТА) [1, 24, 26] — различаются конфигурацией хромофоров в белке: в БР-СА хромофор существует в виде полностью-*транс*,15-*анти*-конфигурации, а в БР-ТА — как смесь полностью-*транс*,15-*анти*- и 13-*цис*,15-*син*-конфигураций [1, 17, 24]. Обе формы пигмента фотоактивны, но только пигмент с *транс*,*анти*-конфигурацией хромофора осуществляет в ходе своих фотохимических превращений перенос протона через мембрану при физиологических значениях рН [27], что доказывает важность процесса светоадаптации для функционирования БР. При постоянном освещении пигмента форма БР-СА накапливается до ~ 100% и дает спектр поглощения с максимумом для основной полосы при 568 нм [26]. Поглощая квант света, БР-568 претерпевает фотохимический цикл, т. е. проходит в своих превращениях через ряд промежуточных продуктов, названных интермедиатами фотоцикла (обозначенных латинскими буквами и цифрами, соответствующими максимуму поглощения интермедиата) [1, 24, 28].

Первичный акт фотоцикла БР включает в себя ряд интермедиатов с временами жизни до пикосекунд, из которых наиболее стабильным и накапливающимся при низких температурах (жидкого азота и гелия) можно считать интермедиат К-610 [1, 26, 28]. Схема первичного акта, ведущая к его образованию, может быть представлена в виде [24, 28]



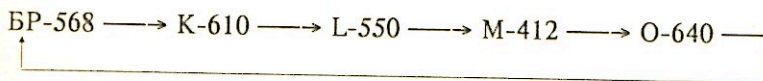
Считается, что *транс*-13-*цис*-изомеризация ретиналя происходит уже в ходе первичного акта.

При нагревании образца с накопленным при -196°C интермедиатом К-610 до $-130 \div -140^\circ \text{C}$ наблюдается следующий интермедиат фотоцикла БР L-550 [26] с конформацией хромофора, сходной с таковой у К-610, но менее скрученной, и ШО в *анти*-положении [29, 30]. Нагревая образец с накопленным L-550 до $-90 \div -100^\circ \text{C}$, можно наблюдать частичный переход этого интермедиата в исходную форму БР-568, оставшаяся часть образует следующий интермедиат фотоцикла БР M-412 [26, 31], который считается ключевым вследствие вероятной связи с его образованием и распадом переноса протона [1, 24, 26]. В отличие от всех других интермедиатов ШО в M-412 депротонировано, что подтверждает факт сопряжения образования и распада M с депротонированием и репротонированием ШО [22]. M-412 имеет конформацию хромофора 13-*цис*-14-*s-транс* с депротонированным ШО в 15-*анти*-конформации [22, 30].

Целым рядом авторов отмечается множественность форм интермедиата M и не меньшее разнообразие путей его возврата в исходную форму. Во-первых, наблюдается двухкомпонентность кинетики перехода $L \rightarrow M$, связанная, по-видимому, с существованием двух форм L [32]. Кроме того, обнаружена многокомпонентность распада M с различной зависимостью кинетик изменения концентраций компонентов от рН [1, 33]. Кроме кинетической наблюдается и коррелирующая с ней спектральная гетерогенность [33, 34], которая может объясняться вибронной структурой спектра [26]. Процесс релаксации интермедиата M-412 в исходную форму имеет много гипотетических вариантов, но достаточно четко установлено, по-видимому, существование по крайней мере

двух промежуточных фотопродуктов N-540 и O-640, хотя попытка их обнаружить при отогревании образца до -50°C не увенчалась успехом [26].

При переходе $M \rightarrow N$ ШО репротонируется от внутрибелкового донора, которым является остаток аспарагиновой кислоты-96 [1, 24, 35]. Конформация хромофора в N-540 такая же, как в M-412 — 13-*цис*-14-*s-транс*, ШО протонировано и для него характерна *анти*-конформация [25, 30]. Изменение конформации хромофора происходит на стадии $N \rightarrow O$ изомеризацией ретиналя из 13-*цис*-состояния в полностью-*транс*, в O-640 хромофор содержится в полностью-*транс*-14-*s-транс*-конформации с протонированным ШО в *анти*-конформации [25, 30]. Кроме того, при переходе $N \rightarrow O$ протонируется остаток аспарагиновой кислоты-96 протоном, захваченным с цитоплазматической стороны [24, 36]. Итак, в самом простейшем виде фотоцикл БР-568 (или БР-СА) можно представить в виде схем:



Не указаны фотоактивность интермедиатов и возможные переходы в исходную форму БР при накоплении интермедиатов при низкой температуре и нагревании до более высокой [26, 35]. Интермедиаты N и O, как уже было указано, не накапливаются при низкой температуре, условием их накопления является изменение pH. Преимущественное накопление интермедиата O-640 обнаруживается при низких значениях pH, а интермедиата N — при высоких.

Химические и генетические вариации свойств бактериородопсина

БР и родственные ему ретинальсодержащие белки галобактерий могут быть модифицированы условиями окружающей среды (такими, как температура, pH, воздействие ионов, химические агенты и концентрация воды), заменой ретиналя в ячейке связывания его аналогами и генетическими модификациями первичной структуры полипептидов. Рассмотрим влияние этих параметров.

Одно из проявлений влияния температуры и pH на свойства БР — изменение времен жизни интермедиатов фотоцикла (например, M, N и O) и таким образом, изменение их распределения в фотоцикле при фотостационарных условиях [26, 37]. Влияние на свойства БР деионизации или повышенного содержания (высокой ионной силы) ионов проявляется в основном в изменениях спектральных свойств пигмента и не затрагивает кинетических. При удалении прочно связанных с ПМ двухвалентных катионов кальция и магния наблюдается появление так называемых синих мембран (СМ) [24], сходных с формой БР, обнаруженной ранее при уменьшении pH в суспензии ПМ ниже 4 [1, 24] с максимумом поглощения в области 605 нм и r_K образования ~ 3 , что позволяет связать появление этой кислотной формы БР с вытеснением катионов кальция и магния. Длинноволновый спектральный сдвиг, возникающий при удалении связанных с внутренней стороны ПМ двухвалентных катионов, обратим при добавлении одно-, двух- и трехвалентных катионов [24, 38]. СМ не образуются при модификации карбоксильных групп, что подтверждает специфичность мест связывания катионов в БР. БР в СМ фотоактивен и претерпевает фотоцикл, начальные стадии которого сходны с таковыми для БР-568, а интермедиат M отсутствует [24, 39].

При введении в ПМ ионов хлора или понижении pH ниже 0,5 регистрируется другая форма мембран с максимумом при 565 нм — кислые ПМ. Кислые ПМ обладают фотоциклом с интермедиатами типа K и O [39]. Приведенные выше данные позволяют считать модификации БР, получаемые при введении и удалении

ионов, ограниченно применимыми для целей нашего исследования вследствие невыраженности изменений кинетических параметров фотоцикла БР.

Модификации свойств БР различными химическими агентами могут быть специфическими (направленное изменение определенных групп в белке) и неспецифическими (влияние на молекулу белка в целом). Мишенями модификаций первой группы являются прежде всего хромофор пигмента и отдельные остатки аминокислот, неспецифическое же воздействие на БР осуществляется в основном денатурирующими, солюбилизирующими и другими мембранотропными агентами. Хромофор БР модифицируется в первую очередь гидроксиламином в реакции фотоиндуцированного гидроксиламинолиза с разрывом альдиминной связи и образованием ретинальоксима [1]. В качестве такого рода модификаторов известны также так называемые О-замещенные гидроксиламины. Некоторые из них имеют большее сродство к ретиналю, чем собственно гидроксиламин, и вследствие этого большую скорость образования ретинальоксима [40].

К числу модификаций, наиболее существенно влияющих на спектрально-кинетические свойства БР, относятся модификации остатков тирозина соединениями иода, ди- и триаминами, приводящие к сильному замедлению распада интермедиата М и блокированию в результате этого протонного транспорта, но в то же время необратимо изменяющие конформацию БР [41]. На время жизни фотопродукта М активно влияют заряженные молекулы, такие, как аргинин, гуанидингидрохлорид, диамины, ионы трехвалентных металлов. При таких модификациях наблюдается резкое замедление распада М до времен порядка десятка секунд [24, 34], что связано, по-видимому, либо с влиянием на подвижность белка в области цитоплазматического полуканала, либо со взаимодействием модифицирующих агентов с отрицательно заряженными аминокислотами [1, 14]. Значительно более медленный, чем в немодифицированном БР, распад фотопродукта М демонстрирует и обладающая фотохимической активностью форма БР-480 [20, 21], образуемая при действии на БР целого ряда мембранотропных агентов [12, 21], а также при солюбилизации БР Тритоном X-100 [20].

Важным параметром БР-содержащей системы является изменение концентрации воды, которое достигается пассивной и принудительной дегидратацией. В воздушно-сухих пленках ПМ (полученных при обычном высушивании суспензии БР при комнатной влажности) дегидратация считается неглубокой, но она ведет к значительному замедлению фотоцикла на стадии распада М и нарушению светоадаптации [32, 42]. В таких системах фотоцикл отличается еще и отсутствием интермедиата L, что может быть причиной ускорения образования фотопродукта М [42]. При выдерживании пленок в среде с относительной влажностью до 10% светоадаптация блокируется полностью [32, 42], а применение более сильной принудительной дегидратации (вакуумной откачкой) приводит к полному торможению переноса протона и появлению новой спектральной формы БР-530 (БР-506) [43], в отличие от сохранения движения протона в пленках ПМ, дегидратированных при комнатной влажности. Хотя это движение, как показывают фотоэлектрические эксперименты, имеет значительно меньшую амплитуду, чем в обычных ПМ, по-видимому, вследствие того, что протон не выходит за пределы мембраны, а репротонирует ШО со стороны выходного полуканала (так называемые токи смешения) [18, 27, 42]. При уменьшении пороговой величины соотношения вода/БР (по массе) ниже 0,5 происходят резкое изменение конформации белка и блокирование протонного транспорта. При дегидратации структурные изменения в мономерах незначительны и представляют собой небольшие отклонения α -спиралей [43], в то время как организация тримеров значительно меняется. Четыре молекулы воды, входящие в состав хромофорного центра и прочно в нем связанные, не могут быть удалены даже при наиболее глубокой дегидратации. При исследовании пленок на основе БР и полимера в отличие от

воздушно-сухих пленок БР не наблюдалось замедления или блокировки *цис-транс*-перехода (т. е. процесса светоадаптации) даже при глубокой дегидратации [44], что, на наш взгляд, необъяснимо и требует дальнейших исследований.

При замене хромофора БР его синтетическими аналогами получают хромопротеиды с отличающимися свойствами, названные аналогами БР [1, 17, 45]. Используя аналоги БР, можно выявить те структурные группы, которые необходимы для связывания с бактериопсином, изменить положение полосы поглощения пигмента, величину батохромного сдвига, фотохимические свойства и функциональную активность получаемого пигмента. Кроме того, использование аналогов ретиналя, несущих репортерные (спиновые, флуоресцентные, электроноплотные ядра ^{13}C или ^{19}F) или реакционноспособные группировки, позволяет уточнить пространственное расположение хромофорной группы. Все синтетические аналоги ретиналя можно условно разделить на три большие группы: аналоги ретиналя с модификациями в полиеновой цепи, в циклогексеновом кольце и смешанные модификации. В настоящее время известно несколько сотен аналогов БР [17, 45].

Различные модификации полиеновой цепи, а именно: дезметильные и полиметильные ее производные, в особенности удаление или замещение метильной группы при атоме С13 различными объемными заместителями, еще раз продемонстрировали приведенное выше положение о ключевой роли этой группы в хромофор-белковых взаимодействиях [45]. Ее изменение приводит к замедлению распада интермедиата М, нарушению светоадаптации и появлению независимого *цис*-цикла [46—48]. При возрастании объема замещающих групп в положении С13 (например, нафтил-ретиналь) встраивание не нарушается. Это свидетельствует о том, что ниша ретиналя в белке представляет собой довольно объемную полость или же не является жесткой [48, 49], в то же время данной модификации соответствуют снижение квантового выхода протонного переноса и замедление распада интермедиата М [48, 49]. Введение заместителей в положение С14 приводит к образованию нековалентного комплекса, не способного превратиться в хромопротеид [1, 50]. Превращение двойной связи С11=С12 в тройную ведет к нарушению светоадаптации и появлению новой изомерной формы в цикле [49], отличной от полностью-*транс* и 13-*цис*. Введение в полиеновую цепь молекулы ретиналя электроотрицательных атомов галогенов, в частности группировки CF_3 в качестве заместителя при атоме С13, позволяет получить хромопротеид со значительно большим по сравнению с ретиналем опсиновым сдвигом — максимум поглощения полученного хромопротеида находится при 624 нм [51]. Синтез аналогов ретиналя с фиксированными конформациями полиеновой цепи, для которых исключена возможность 13-*цис* \rightleftharpoons полностью-*транс*-изомеризации, под-

твердил ключевую роль изомеризации этой связи для протекания фотоцикла в БР [19]. Все приведенные выше данные свидетельствуют о важности полиеновой цепи ретиналя и в особенности ее участка, прилегающего к атому С13, для функционирования БР.

Исследование аналогов БР с различными модификациями в циклогексеновом кольце показало, что по сравнению с полиеновой цепью кольцо, на первый взгляд, не играет столь важной роли в процессе функционирования БР [45, 52, 53]. При исследовании аналогов с отсутствующим циклогексеновым кольцом было показано, что хромопротеид при реконструкции образуется, а для существования интермедиата М и переноса протона в таких пигментах важна длина цепи сопряженных двойных связей. С другой стороны, для ряда аналогов, модифицированных в положении С4 кольца, с введенными по связи С5=С6 эпокси- и дигидрогруппировками с увеличением числа двойных связей в кольце отмечаются снижение активности протонного транспорта, замедленная релаксация

интермедиата М и снижение квантового выхода фотоцикла [45, 54, 55]. Это подтверждается также в наших работах, где детально изучен аналог БР с кетогруппой в положении С3 циклогексенового кольца [56, 57]. Аналоги БР с заместителями в положении С4 кольца демонстрируют гипсохромный сдвиг максимумов поглощения пигментов [17, 55—57]. Процесс светоадаптации в модифицированных в кольце аналогах БР часто аномален — накапливается при светоадаптации не *транс*-, а *цис*-пигмент, а в исходном пигменте существуют независимые *транс*- и *цис*-циклы [17, 45, 55—57]. Есть данные о роли кольца на стадии перехода К → L, при замене кольца ароматическими группами этот переход замедляется [53, 54]. Возвращаясь к исследованию фотоцикла аналога БР с 4-кеторетиналем в качестве хромофора, следует отметить, что нами впервые для этого аналога был зарегистрирован батоинтермедиат фотоцикла типа К со временем образования $t < 30$ пс и характерным временем распада 50 мкс; в отличие от нативного БР не регистрируется интермедиат L; зарегистрированы по крайней мере три спектрально и кинетически различающихся интермедиата типа М [56, 57]. Времена жизни интермедиатов М в этом аналоге (в частности, длинноволновых) достигают в суспензии нескольких десятков минут, что позволило нам рассматривать данный аналог БР как очень перспективный в прикладном отношении.

При использовании смешанных модификаций хромофора, например лишением пяти метильных групп и двойной связи С5=С6, не наблюдается существенного изменения функциональных свойств полученного хромопротеида [45]. Выбор в качестве хромофора бициклических производных ретиналя, а также хромофоров с электроотрицательными заместителями или дополнительными двойными связями в кольце показал, что фотохимические свойства БР, по-видимому, не связаны с конформационными и электронными сдвигами в полиеновой цепи до атома С9 включительно, и, таким образом, свойства интермедиата К фотоцикла определяются изменениями в ближайшем окружении протонированного азота альдиминной связи [15, 53].

При использовании в качестве хромофоров ациклических полиеналей с разной длиной полиеновой цепи и без метильных групп в ней получают пигменты, которые подобно БР претерпевают фотоцикл, однако альдиминные группы обладают в них меньшей, чем в БР, основностью, а сами пигменты не проявляют четко выраженной способности функционировать как протонные насосы [17, 58]. Для таких хромопротеидов прослеживается четкая линейная зависимость между положением максимумов поглощения пигментов и числом сопряженных двойных связей в цепи, что может указывать на положение большинства групп, ответственных за батохромный сдвиг полосы поглощения пигмента, вблизи альдиминной связи [59]. Однако при использовании в качестве хромофоров синтезированных в последние годы так называемых азуленовых ретиноидов соответствующие пигменты демонстрируют очень значительный батохромный сдвиг (в некоторых из них максимум поглощения сдвигается к 800 нм и выше [60]), что обусловило интерес к их изучению в связи с возможностью использования в качестве новых фоторегистрирующих материалов.

Модификации структуры БР приводят к появлению мутантов с целым спектром разнообразных и отличных от БР свойств. Сайт-специфичный мутагенез и дальнейшая селекция точечных мутантов галобактерий *in vivo* из массы случайных мутантов позволяют продуцировать мутантов с определенными свойствами: со сдвинутым в ту или иную сторону спектром поглощения, с замедленным фотоциклом и со сниженной эффективностью протонного транспорта. В первую очередь, генетическими методами заменялись аминокислоты, предположительно играющие важную роль в процессе функционирования БР, как, например, остатки аспарагиновой кислоты, тирозина, триптофана и аргинина [36, 61]. Наиболее широко методом генетических мутаций изучалась роль остатка аспарагиновой кис-

лоты-96, которая считается внутрибелковым донором, репротонирующим ШО ретиналя и участвующим в захвате протона из среды на стадии распада М [36, 62]. При замене остатка аспарагиновой кислоты-96 аспарагином релаксация интермедиата М в таком мутанте сильно замедляется при нейтральных и щелочных рН и становится монофазной, причем все эффекты устраняются и восстанавливается нормальная кинетика распада М при добавлении в мутант азиды натрия, который в данном случае выступает как донор протонов [35, 62, 63]. Характер зависимости от рН в нейтральных и щелочных средах указывает на то, что скорость репротонирования лимитируется активностью протонов в транспортирующем протон полуканале, а не концентрацией протонов в объемной фазе [62, 63, 64]. Таким образом, используя прицельную замену аминокислот в БР методом точечных мутаций, можно не только выяснить роль каждой аминокислоты в процессах функционирования БР, но и получить хромопротейды с заранее прогнозируемыми свойствами.

Бактериородопсин как светочувствительная регистрирующая среда

Предлагаемые технические применения

БР с самого начала его исследования, в некоторых случаях чисто гипотетически, в иных на основании результатов экспериментов, рассматривался как перспективный объект для конструирования различных технических устройств. Все идеи относительно практического использования БР основаны на следующих его свойствах: 1) БР — это светозависимая протонная помпа, 2) БР генерирует протон-движущую силу ~ 300 мВ через мембрану, 3) БР — хромофорсодержащий белок, 4) характеристическое время первичной стадии фотоцикла БР (БР \rightarrow I) составляет 10^{-13} с, 5) спектр поглощения БР и его фотохимические характеристики чувствительны к параметрам окружающей среды.

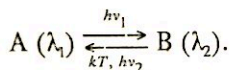
Практическое применение БР, основанное на использовании его фотоэлектрических свойств, позволяет рассматривать БР как возможный элемент мембранных биореакторов [65], в устройствах для опреснения морской воды [66], в преобразователях солнечной энергии в электрическую [67, 68], в качестве хемо- и биосенсоров, позволяющих контролировать величину рН среды или наличие в ней некоторых ионов [69]. В настоящее время на основе этого светочувствительного белка созданы фоторегистрирующие среды, изучаются свойства получаемых систем. Интересные результаты обещает использование БР в устройствах записи и хранения оптической информации как в обычном [70—72], так и голографическом режимах [73—77]. Существование нелинейности свойств БР, а также фотоиндуцированной их анизотропии может быть использовано в процессах обработки оптической информации, таких, как регистрация оптических сигналов с помощью динамической голограммы на БР [78, 79], интерферометрия в реальном масштабе времени [80—82], создание пространственных преобразователей света и использование их для нелинейной оптической фильтрации и усиления контраста маломощного излучения [80, 83, 84].

Обнаружение анизотропной оптической нелинейности в средах на основе БР позволило наблюдать пространственно-поляризационное обращение волнового фронта маломощного излучения при четырехволновом квазипродольном смещении [85]. Использование в ассоциативной памяти и нейронных сетях включает в себя возможность записи объемных голограмм [84]. Не исключается применение БР для оптического распознавания образов, что обусловлено наличием некоторых его специфических свойств [76, 80, 81]. Нелинейные оптические свойства БР могут быть использованы для преобразования частоты излучения лазеров с обеспечением в определенных условиях генерации второй гармоники лазерного

излучения [84, 86, 87]. Возможно применение БР в качестве фотодиода с высоким временным разрешением [88].

Бактериородопсин как фотохромный материал

Как известно, фотохромный процесс в общем виде выглядит как переход вещества под действием кванта света $h\nu_1$ из состояния А с поглощением при λ_1 в состояние В с поглощением при λ_2 :



В исходное состояние вещество возвращается либо спонтанно (за счет тепловой энергии kT), либо под действием света $h\nu_2$. Литературные данные, приведенные выше относительно фотоцикла БР и возможности спонтанного или фотоактивного перехода его интермедиатов в исходное состояние, позволяют считать БР природным фотохромом, а гексагональная кристаллическая упаковка его в мембране определяет так необходимые для практического применения стабильность и устойчивость белка, уникальные даже для биологического материала. Тот факт, что фоточувствительность БР осуществляется на молекулярном уровне, свидетельствует о возможной высокой плотности записи оптической информации с использованием этого белка. Все изложенное и определило интерес многих исследовательских групп к изучению свойств БР как фотохромного материала.

При использовании БР (особенно для целей микроэлектроники) предпочтительно его применение в виде так называемых «твердотельных» систем — различного вида пленок, самыми разными способами нанесенных на твердые подложки и высушенных на них. Выше рассматривались свойства одного из типов таких пленок — воздушно-сухих специально не ориентированного БР. В дальнейшем изложении, если не будет специально оговорено, будут рассмотрены именно такого рода пленки. Различные оптические методики и технологии имеют специфические требования к среде, используемой для записи и/или обработки оптической информации. Они отличаются по чувствительности к записи и стиранию, времени хранения информации, разрешающей способности, спектральной области чувствительности, времени ответа и отношению сигнал/шум и могут в дальнейшем подразделяться на устройства, где используются только светоиндуцированные изменения поглощения и результирующее контрастное соотношение (как, например, в устройствах точечной или побитовой записи) или на такие, в которых светоиндуцированные изменения претерпевают и коэффициент поглощения, и коэффициент преломления, как, например, в голографических устройствах записи.

Фотоактивность интермедиатов фотоцикла [26] может быть использована для неструктивного (не стирающего записанную информацию) считывания в пленках на основе БР. Два световых луча с длинами волн λ_1 и λ_2 настраиваются по соотношению их интенсивностей I_1 и I_2 так, что прямая реакция БР \rightarrow К и обратная реакция К \rightarrow БР точно скомпенсированы, и в ходе считывания не происходит результирующих изменений распределения популяции интермедиатов. Такое синхронное использование двух лучей с λ_1 и λ_2 впервые было предложено Берджем [89] и получило дальнейшее развитие в системах с задержкой световых импульсов [90]. Эта методика пригодна в большей степени для записи в цифровых запоминающих устройствах, но недостаточно надежна для использования в аналоговых информационных системах [24].

Фотоактивность интермедиата К в нативном БР может быть использована при низкой температуре для разных целей, например, в переключателе в пикосе-

кундном масштабе времени, но замещение ретиналя в качестве хромофора фенил-ретиналем [91] позволяет получить пикосекундный переключатель при комнатной температуре, а запись информации осуществлять в возбужденном состоянии БР.

Комбинирование БР и протеазы химотрипсина, чувствительного в УФ-диапазоне, позволяет осуществить так называемый «химически-затворный» тип записи [92]. Показано, что в местах, где такая комбинированная пленка облучается УФ-светом, фермент активируется, а затем инактивирует БР. В областях функционально активного БР экспозиция светом приводит к выбросу из БР протона и образованию голубой картины при добавлении рН-индикатора бромтимолола голубого. Дальнейшее развитие этой работы связано с использованием смеси БР с тремя различными хромофорами (аналогами ретиналя), которая предлагается для цветовой записи и считывания [93].

Продемонстрированы возможности БР как фотостабильной, но ультраскоростной системы при очень низких температурах (жидкого гелия) при постоянной записи информации типа «photochemical holeburning» [94], однако такая система не пригодна для хранения больших массивов информации, так как полуширина линии ее гомогенного поглощения почти такая же, как и полоса при комнатной температуре [70].

Более многообещающей областью применения БР является кратковременное хранение информации, которое необходимо при ее оптической обработке, т. е. так называемая оперативная память. В таких приложениях БР может быть использован как среда для увеличения эффективности взаимодействия двух световых волн. Приведем наиболее интересные и реалистические предложения в этом направлении. Применения БР как регистратора оптических данных с коротким временем доступа, быстрым ответом и коротким временем стирания информации было предложено [72] для записи и предварительной обработки данных в системах SAR (синтетическая апертура радаров). Экспериментально проверенным и подтвержденным приложением БР является временная низкочастотная фильтрация оптических сигналов. Оптический сигнал, проходя через пленку БР с записанной на ней динамической голограммой, фильтруется от низкочастотных помех. Преимуществом БР в таком его приложении является то, что временная область 1—100 мс, которую трудно реализовать в альтернативных материалах, таких, как фоторефрактивные среды высокой чувствительности, доступна для динамической голографии в пленках на основе БР [78, 95]. Сходные по времени ответы демонстрируются тепловыми решетками, однако они требуют высокой световой интенсивности.

Интерферометрия в реальном масштабе времени с использованием БР [81, 82, 96] основана на интегрирующих время свойствах пленок на основе БР, которые определяются светозависимой реакцией $BR \rightarrow M$ и зависящим от времени жизни фотопродукта M обратным переходом $M \rightarrow BR$. В этой методике регистрация вибрационных мод осуществляется соотношением времен жизни интерференционной картины и динамической голограммы в БР.

Пространственные модуляторы света (ПМС) с БР основаны на двух различных принципах. Первый определяется возможностью контроля соотношения интенсивностей света поглощением БР. Пленка на основе БР может быть использована для настройки света с длиной волны λ_1 , которая индуцирует фотореакцию $BR \rightarrow M$ в соответствии со светом второй длины волны λ_2 , индуцирующим реакцию $M \rightarrow BR$. Соотношение интенсивностей определяется тем, в какой степени эти два луча поглощаются пленкой БР [97]. Второй принцип использует фотоэлектрические свойства ориентированных пленок БР. Светоиндуцированный перенос протона может быть усилен или подавлен внешним электрическим полем [98]. Пространственная модуляция в таких электрически управляемых ПМС требует особой системы электродов. Разрешение этих устройств ограничивается струк-

турными размерами проводящей системы, достигающими нескольких микрон [24]. Следовательно, молекулярное разрешение, присущее системам на основе БР, не может быть использовано в такого рода ПМС. Однако для более обоснованной критической оценки использования БР в ПМС необходимо детальное экспериментальное изучение.

Оптическое смещение фаз в пленках на основе БР [84, 99, 100] основано на использовании объемных голограмм, записанных в них. Эффективность таких систем не очень высока [24]. Пленки на основе БР могут быть использованы для восстановления состояния поляризации при смешивании (конъюгации) волн [84]. Возможна поляризационная обработка информации при многопучковом взаимодействии в изотропных средах [74].

Распознавание образов при использовании сред с БР находится все еще в зачаточном состоянии. По-видимому, многообещающее применение в этой области возможно при использовании некоторых специфических свойств БР: светоиндуцированной анизотропии при облучении поляризованным светом [101], использование генетического мутанта по Asp96 → Asp с модифицированным по сравнению с нативным БР фотоциклом и др. [76, 102]. Еще более футуристическим применением для БР являются упоминающиеся в литературе «биочип» и биокомпьютер [103, 104].

Более реалистично оптическое запоминающее устройство для ЭВМ нового поколения, в котором также используется БР [105]. Обсуждаются конструкция и свойства устройства типа RAM (random access memory), выполненного на основе пленок из БР, полученных по методу Ленгмюра — Блоджетт, и обладающего следующими характеристиками: объем памяти 25 Мбайт, время доступа 40 нс при оптическом ХУ-сканировании. Предварительные результаты, приводимые авторами, показывают, что время доступа может быть снижено до 1—4 нс, а в пределе до ~5 пс. Аналогичное устройство, предлагаемое другими авторами [106], представляет собой дисковый оптический носитель информации на основе БР с концентрически расположенными информационными дорожками и предусматривает два способа записи: постоянную — путем нагрева лазерным лучом до необратимой денатурации белка («1» — область с денатурированным и обесцвеченным белком, «0» — область с нативным БР) и реверсивную — за счет обратимых фотоиндуцированных изменений поглощения БР и стабилизации их на уровне фотопродукта М при предварительном понижении температуры носителя до $-63 \pm 58^\circ \text{C}$. Стирание информации во втором способе записи вызывалось засветкой участка информационной дорожки светом с $\lambda = 420 \text{ нм}$ и мощностью 6 мВт.

Развитие молекулярных электронных устройств зависит от совершенствования методов формирования материалов с определенным и контролируемым расположением молекул. Для создания ряда устройств большое значение имеет асимметрия свойств, которая возникает в системе, содержащей ориентированные в одном направлении молекулы БР. Известно, в частности, что упорядочение ориентации ПМ сопровождается появлением анизотропии оптических свойств суспензии [107], а также значительным увеличением фотоэлектрических сигналов пленок из ПМ [43, 68]. Представляется важным более подробно рассмотреть способы получения такого рода пленок.

*Методы получения ориентированных пленок
бактериородопсина для использования в качестве
фотоэлектрических и оптоэлектронных преобразователей*

Существуют различные способы ориентации БР (в виде ПМ): методом центрифугирования фрагментов ПМ [108], вследствие гидрофобных взаимодействий на межфазной границе воздух/вода [109], а также на границе раздела водной

и органической фаз [110]. В качестве органической фазы используются как летучие, так и нелетучие *n*-алканы [111, 112], диметилформамид, многокомпонентные системы [109, 111]. ПМ ориентировались в магнитном поле вследствие диамагнитной восприимчивости белков [113], в электрическом поле воздушного конденсатора [114], в электрическом поле, приложенном непосредственно к суспензии [42]. Рассмотрим более подробно некоторые из перечисленных выше методик.

Многие способы ориентирования ПМ основаны на различиях свойств цитоплазматической и внешней сторон мембраны. Как уже указывалось выше, С-конец полипептидной цепи БР экспонирован в цитоплазму, а N-конец обращен к внесклеточной стороне ПМ [8, 9]. ПМ обладают значительным постоянным дипольным моментом, обусловленным различной плотностью поверхностных зарядов на противоположных сторонах мембраны и составляющим $\sim 140 D$ при pH 7 [107]. Замораживание суспензии ПМ во внешнем электрическом поле позволяет создать и зафиксировать преимущественную ориентацию ПМ по отношению к направлению приложенного электрического поля [115]. Для получения препаратов ориентированных ПМ использовали также высушивание в постоянном электрическом поле капли суспензии, нанесенной на электропроводящую подложку [114]. Поскольку в данном случае высушивание проводилось в поле воздушного конденсатора, довольно большое различие диэлектрических проницаемостей воздуха и суспензии ПМ не позволяло достичь высокой напряженности и достаточной однородности поля внутри капли ПМ и вследствие этого высокой степени упорядоченности получаемых препаратов ПМ.

Пытаясь достичь высокой степени упорядоченности молекул БР, иммобилизованных в полиакриламидном геле, полимеризацию проводили во внешнем электрическом поле [116]. Кинетика и амплитуда изменений регистрируемого с помощью такого рода препаратов фотоэлектрического сигнала зависят от свойств измерительных электродов и ионного состава смывающего раствора. При использовании электрофоретического метода осаждения ПМ на плоском электроде [42, 117] электрическое поле прикладывалось непосредственно к деионизованной суспензии ПМ. Вследствие наличия в препарате суспензии кислых липидов, которые в нейтральной среде заряжены отрицательно, бляшки ПМ обладают электрофоретической активностью и движутся к аноду. Последующее высушивание полученных таким образом пленок позволяет получить препараты, максимально упорядоченные. Под действием света такие высокоориентированные структуры при толщине образца ~ 10 мкм способны генерировать высокий электрический потенциал [117].

Однако электрофоретическому методу получения таких упорядоченных структур присущ ряд недостатков: невозможность получения препаратов большой (>1 см²) и малой (~ 1 мм²) площади и малой (~ 100 монослоев) толщины, деионизация ПМ при протекании электрического тока через суспензию и пр. [118]. В то же время в последние годы для приготовления таких ориентированных молекулярных структур применяются модификации метода послойного нанесения мономолекулярных пленок на твердые подложки [119—121], предложенного Ленгмюром. Эти методы в принципе свободны от недостатков электрофоретического метода и, кроме того, позволяют получать монослои смешанного состава, а также структуры типа «сэндвич» с чередованием монослоев разного химического состава. Исследование состояния монослоев ПМ и смеси ПМ с жирными кислотами на границе раздела воздух/вода позволило определить их динамические характеристики и подтвердило возможность формирования мультислоев по методике Ленгмюра — Блоджет [118]. Нанесенные на тонкую тефлоновую подложку или другой нейтральный носитель они могут рассматриваться как прототипы молекулярных вычислительных элементов [104].

В настоящее время существует несколько способов формирования монослоя ПМ на поверхности раздела вода/воздух: из суспензии ПМ в органических растворителях [109, 111, 112, 118] или путем ультразвуковой дезинтеграции водной суспензии ПМ [122]. ПМ в монослоях, полученных первым способом, имеют предпочтительную ориентацию цитоплазматической поверхностью в сторону субфазы, при этом соотношение между различно ориентированными ПМ составляет 85 : 15 [111]. По второму способу суспензию ПМ, диспергированную ультразвуком, наносят не на воду, а (для уменьшения растворимости ПМ) на концентрированный солевой раствор (0,5 М КСl). При этом преимущественная ориентация ПМ в монослое оставалась такой же, как и в монослоях, полученных первым способом, но степень ориентации ниже — 60 : 40 [122]. Перенос монослоя на твердые подложки может быть выполнен методом горизонтального (метод Шеффера) и вертикального (метод Ленгмюра — Блоджет) лифтов. Метод вертикального лифта позволяет лучше контролировать сам процесс переноса монослоя на поверхность, при постоянстве условий нанесения коэффициент переноса монослоя ПМ является хорошо воспроизводимой величиной и не зависит от числа нанесенных ранее слоев [118]. Спектры оптического поглощения пленок Ленгмюра — Блоджет (ЛБ) соответствуют спектрам поглощения БР, оптическая плотность в полосе 560—570 нм пропорциональна числу монослоев ПМ в образце. Сравнение структурных и электрических свойств пленок ПМ, полученных способами Ленгмюра — Блоджет и электрофоретического осаждения, в частности, электрическое сопротивление в расчете на один монослой ПМ составляет соответственно $2 \cdot 10^5$ — $2 \cdot 10^6$ и $5 \cdot 10^7$ — $5 \cdot 10^9$ Ом·см². Сопоставление этих данных с результатами рентгенографического анализа может привести к заключению, что ЛБ-пленки обладают значительно большим количеством дефектов по сравнению с полученными электрофоретическим методом [118].

Следует также отметить, что использование высокоориентированных препаратов, получаемых методами Ленгмюра — Блоджет (в различных модификациях) и электрофоретического осаждения, особенно важно в фотоэлектрических преобразователях. Что касается различного рода оптоэлектронных устройств, то, как показывают эксперименты различных авторов [83, 84, 95], свойства спонтанно ориентированных препаратов ПМ позволяют получать достаточно стабильно и эффективно работающие пленки на основе БР.

Пленки «Биохром» на основе бактериородопсина и его аналогов

Первое реальное биотехническое устройство на основе БР — фотохромная пленка «Биохром» [73], созданная в 1978 г. в Институте биологической физики АН СССР. Она представляет собой нанесенный на твердую подложку слой, содержащий гомогенную смесь БР или его аналога и водорастворимого полимера. Электронные микрофотографии поперечного среза высушенного при обычной комнатной влажности фоточувствительного слоя [103] свидетельствуют, что фрагменты ПМ в такой полимерной матрице собраны в пачки от 3 до 15 штук в каждой, вероятно, вследствие зарядовых и гидрофобных взаимодействий между белковыми участками мембран.

Диапазон светочувствительности пленок «Биохром» на основе БР лежит в области 450—650 нм [123]. Использование вместо нативного БР его аналогов существенно расширяет диапазон светочувствительности и границы других технических характеристик биохромных пленок [124, 125]. Кинетические параметры темновой релаксации фотоиндуцированной формы В в пленках «Биохром» на

основе нативного немодифицированного бактериородопсина [123] по сравнению с таковым для воздушно-сухих пленок БР [32] демонстрируют замедление релаксации приблизительно на порядок величины, что связано, по-видимому, с разным содержанием воды в пленках БР с полимером и без при одной и той же относительной влажности воздуха [44].

При использовании сенсibiliзирующих добавок в пленкообразующую смесь удалось повысить чувствительность образцов «Биохром-БР» до 10^{-3} Дж/см² (отдельные образцы имеют чувствительность до $5 \cdot 10^{-4}$ Дж/см²) и увеличить (до сотен секунд) время жизни фотоиндуцированной формы В [123, 126].

Для пленок «Биохром-БР» показана возможность наведения оптической анизотропии (динамический вейгерт-эффект), стационарные и кинетические характеристики которой приведены в [83, 84, 101, 127]. Принципиальная возможность использования пленок «Биохром», для импульсной голографической записи рассматривалась еще в 1981 г. [73]. Такого рода пленки, по мнению авторов [128, 129], пригодны и для непрерывной записи по двух- и четырехпучковым голографическим схемам с дифракционной эффективностью до 5%. Голографическое изображение предметов при использовании пленки «Биохром» в качестве регистрирующей среды наблюдается визуально [130]. Для такого рода пленок возможна полихроматическая голографическая запись [131], что обуславливается их высокой спектральной и энергетической чувствительностью.

Нелинейность поглощения сред на основе БР (пленок «Биохром») позволяет использовать их для усиления контраста маломощного излучения. При контрасте на входе, равном 7, достигается увеличение контраста на выходе в 100 раз, а при дополнительной подсветке синим светом — до 200 раз [83].

Исследована возможность использования процесса фотоиндуцированного гидроксиламинолиза для получения пленок типа «Биохром» для постоянной однократной записи информации типа фотографической. Показано, что такая возможность существует [132], однако чувствительность такого рода пленок (их мы назвали «Биохром-БР-П») значительно ниже, чем фотохромных пленок «Биохром-БР» [133]. Решением проблемы могло бы быть использование так называемых О-замещенных гидроксиламинов, имеющих большее сродство к ретиналю и вследствие этого большую скорость и эффективность реакции фотоиндуцированного гидроксиламинолиза [40].

Использование аналогов БР при формировании пленок типа «Биохром» позволяет не только расширить их спектральную чувствительность, но и получить фоточувствительные среды часто с совершенно иными, чем на основе нативного белка, свойствами [124, 125, 134, 135]. Наиболее подробно исследован нами аналог БР на основе 4-кеторетиналя — 4-кетобактериородопсин (4КБР) [56, 57, 73, 133]. На основании результатов наших экспериментов за последние 5—7 лет сделан вывод, что 4КБР является перспективным фото- и электрохромным материалом [133, 136].

Заклучение

Из представленного выше анализа данных о свойствах БР, светочувствительных систем на его основе и возможностей их применения следует, что светочувствительные регистрирующие среды на основе БР обладают рядом уникальных свойств, прежде всего высокой цикличностью обратимых фотопревращений, которые могут быть успешно использованы в устройствах регистрации, хранения и обработки оптической информации. Успешные попытки модификации свойств БР и систем на его основе свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований в области совершенствования светочувствительных регистрирующих сред с использованием БР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stoeckenius W., Losier R., Bogomolni R.*//Biochim. Biophys. Acta. 1979. V. 505. № 3—4. P. 215.
2. *Oesterhelt D., Stoeckenius W.*//Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1973. V. 70. № 10. P. 2853.
3. *Oesterhelt D., Tittor J.*//TIBS. 1989. V. 14. P. 57.
4. *Lanyi J. K.*//Physiol. Rev. 1990. V. 70. P. 319.
5. *Spudich J. L., Bogomolni R.*//Arch. Rev. Biophys. Chem. 1988. V. 17. P. 193.
6. *Blaurock A. E., Stoeckenius W.*//Nature. New Biology. 1971. V. 233. № 39. P. 152.
7. *Henderson R., Scherler G. F. X.*//Phil. Trans. Roy. Soc. (L.) 1990. B. 326. P. 379.
8. *Henderson R., Baldwin J. M., Ceska T. A. et al.*//J. Mol. Biol. 1990. V. 213. № 4. P. 899.
9. *Ovchinnikov Yu. A., Abdulaev N. G., Feigina M. Yu. et al.* FEBS Lett. 1979. V. 100. № 2. P. 219.
10. *Khorana H. G., Gelber G. E., Herlihy W.*//Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1979. V. 76. № 10. P. 5046.
11. *Baldwin J. M., Henderson R., Beckman E., Zemlin F.*//J. Mol. Biol. 1988. V. 202. № 3. P. 585.
12. *Heyn M. P., Bauer P.-J., Dencher N. A.*//Biochem. Biophys. Res. Commun. 1975. V. 67. № 3. P. 897.
13. *de Groot H. J., Harbison G. S., Herzfeld J., Griffin R. G.*//Biochemistry. 1989. V. 28. P. 3346.
14. *Nakanishi K., Balogh-Nair V., Arnaboldi M., Honig B.*//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 27. P. 7945.
15. *Balogh-Nair V., Carrier J. D., Honig B. et al.*//Photochem. and Photobiol. 1981. V. 33. № 4. P. 483.
16. *Spudich J. L., McCain D. A., Nakanishi K. et al.*//Biophys. J. 1986. V. 49. № 2. P. 479.
17. *Мицнер Б. И., Ходонов А. А., Звонкова Е. Н., Евстигнеева Р. П.*//Биоорганическая химия. 1986. Т. 12. № 1. С. 5.
18. *Kononenko A. A., Lukashov E. P., Maximychev A. V. et al.*//Biochim. Biophys. Acta. 1986. V. 850. № 1. P. 162.
19. *Chang C.-H., Chen J.-G., Govindjee R., Ebrey T. G.*//Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82. № 2. P. 396.
20. *Baribeau J., Boucher F.*//Can. J. Biochem. Cell Biol. 1985. V. 63. № 4. P. 305.
21. *Henry N., Beaudoin N., Baribeau J., Boucher F.*//Photochem. and Photobiol. 1988. V. 47. № 1. P. 85.
22. *Braiman M., Mathies R.*//Biochemistry. 1980. V. 19. № 23. P. 5421.
23. *Lewis A.*//Meth. Enzymol. 1982. V. 88. № 1. P. 561.
24. *Oesterhelt D., Brauchle C., Hampp N.*//Quart. Rev. Biophys. 1991. V. 24. P. 425.
25. *Каулен А. Д., Зорина В. В.*//Биол. мембраны. 1987. Т. 4. № 8. С. 831.
26. *Балашов С. П., Луташ Ф. Ф.* Фотохимические превращения бактериородопсина. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 167.
27. *Varo G., Bryl K.*//Biochim. Biophys. Acta. 1988. V. 934. № 2. P. 247.
28. *Birge R. R.*//Biochim. Biophys. Acta. 1990. V. 1016. № 3. P. 293.
29. *Kuschmiz D., Hess B.*//FEBS Lett. 1982. V. 138. № 1. P. 137.
30. *Ames J. B., Fodor S. P. A., Lugtenburg J. et al.*//Biochemistry. 1989. V. 28. № 9. P. 3681.
31. *Iwasa T., Tokunaga F., Yoshizawa T.*//Biophys. Struct. Mech. 1980. V. 6. № 2. P. 253.
32. *Korenstein R., Hess B.*//FEBS Lett. 1977. V. 82. № 1. P. 7.
33. *Govindjee R., Dancshazy Z., Ebrey T. G.*//SPIE Biomol. Spectr. 1989. V. 1057. P. 126.
34. *Шкроб А. М., Родионов А. В.*//Биоорганическая химия. 1978. Т. 4. № 4. С. 500.
35. *Otto H., Marti T., Holz M. et al.*//Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1989. V. 86. № 23. P. 9228.
36. *Braiman M., Mogi T., Marti T. et al.*//Biochemistry. 1988. V. 27. № 23. P. 8516.
37. *Birge R. R., Cooper T. M.*//Biophys. J. 1983. V. 42. № 1. P. 61.
38. *Heyn M. P., Dudda C., Otto H. et al.*//Biochemistry. 1989. V. 28. № 23. P. 9166.
39. *Varo G., Lanyi J. K.*//Biochemistry. 1990. V. 29. № 9. P. 2241.
40. *Renthal R., Perez M. N.*//Photochem. Photobiol. 1982. V. 36. № 3. P. 345.
41. *Scherrer P., Stoeckenius W.*//Biochemistry. 1985. V. 24. № 26. P. 7733.

42. Varo G. // Acta Biol. Acad. Sci. Hung. 1981. V. 32. № 3—4. P. 301.
43. Lazarev Y. A., Terpigov E. L. // Stud. Biophys. 1981. V. 84. № 1. S. 9.
44. Дюкова Т. В., Всеволодов Н. Н., Чекулаева Л. Н. // Биофизика. 1985. Т. 30. № 4. С. 613.
45. Драчев А. Л., Драчев Л. А., Евстигнеева Р. П. и др. // Биол. мембраны. 1984. Т. 1. № 11. С. 1125.
46. Gärtner W., Oesterhelt D., Vogel J. et al. // Biochemistry. 1988. V. 27. № 9. P. 3497.
47. Gärtner W., Oesterhelt D. // Eur. J. Biochem. 1988. V. 176. № 3. P. 641.
48. Еремич С. В., Мицнер Б. И., Данишина С. В. и др. // Биооргани. химия. 1989. Т. 15. № 11. С. 1184.
49. Данишина С. В., Драчев А. Л., Драчев Л. А. и др. // Биофизика. 1989. Т. 34. № 4. С. 623.
50. Gärtner W., Towner P., Hopf H., Oesterhelt D. // Biochemistry. 1983. V. 22. № 1. P. 2637.
51. Gärtner W., Oesterhelt D., Towner P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7642.
52. Iwasa T., Takao M., Tsujimoto K., Tokunaga F. // Biochemistry. 1988. V. 27. № 7. P. 2416.
53. Umadevi P., Sheves M., Rosenrath V., Ottolenghi M. // Photochem. and Photobiol. 1983. V. 38. № 2. P. 197.
54. Drachev L. A., Drachev A. L., Chekulaeva L. N. et al. // Arch. Biochem. Biophys. 1989. V. 270. № 1. P. 184.
55. Хитрина Л. В., Лазарова Ц. Р. // Биохимия. 1989. Т. 54. № 1. С. 136.
56. Броун Л. С., Дружко А. Б., Лукашев Е. П., Чаморовский С. К. // Биол. мембраны. 1991. Т. 8. № 5. С. 460.
57. Броун Л. С., Дружко А. Б., Чаморовский С. К. // Биофизика. 1992. Т. 37. № 1. С. 79.
58. Шкроб А. М., Родионов А. В., Овчинников Ю. А. // Биооргани. химия. 1981. Т. 7. № 8. С. 1169.
59. Ефремов Р. Г., Набиев И. Р. // Биол. мембраны. 1985. Т. 2. № 5. С. 460.
60. Asato A. E., Li Y. Y., Mead D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 7398.
61. Otto H., Martí T., Holz M. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1990. V. 87. № 3. P. 1018.
62. Gerwert K., Hess B., Soppa J., Oesterhelt D. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1989. V. 86. № 11. P. 4943.
63. Miller A., Oesterhelt D. // Biochim. Biophys. Acta. 1990. V. 1020. № 1. P. 57.
64. Tittor J., Soell C., Oesterhelt D. et al. // EMBO J. 1989. V. 8. № 9. P. 3477.
65. Максимычев А. В., Чаморовский С. К. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1058.
66. Oesterhelt D. // FEBS Lett. 1976. V. 64. P. 20.
67. Singh A. K., Caplan S. R. // TIBS. 1980. V. 5. P. 62.
68. Максимычев А. В., Лукашев Е. П., Кононенко А. А. и др. // Биол. мембраны. 1984. Т. 1. № 3. С. 294.
69. Lee K. H., McIntash A. R., Boucher F. et al. // Biochem. Cell. Biol. 1991. V. 69. P. 178.
70. Lee I., Gillie J., Johnson C. K. et al. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 156. P. 227.
71. Birge R. R. // Bull. Amer. Soc. 1989. V. 34. P. 483.
72. Margalit R., Yu J. // IEEE — EMBS. 1990. V. 12. P. 1717.
73. Бункин Ф. В., Всеволодов Н. Н., Дружко А. Б. и др. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. С. 1471.
74. Баженов В. Ю., Соскин М. С., Тараненко В. Б. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. С. 918.
75. Hampp N., Bräuchle C., Oesterhelt D. // Biophys. J. 1990. V. 58. P. 83.
76. Hampp N., Thoma R., Oesterhelt D. et al. // Tech. Digest on Spatial Light Modulat. and Applicat. Washington, D. C.: Opt. Soc. of USA. 1990. V. 14. P. 41.
77. Hampp N., Popp A., Bräuchle C. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 11. P. 679.
78. Барменков Ю. О., Зосимов В. В., Кожевников Н. М. и др. // Акуст. журн. 1987. Т. 33. № 3. С. 568.
79. Всеволодов Н. Н., Полторацкий В. А. // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 10. С. 2093.
80. Hampp N., Bräuchle C., Oesterhelt D. et al. // IEEE — EMBS. 1990. V. 12. P. 1719.
81. Hampp N., Bräuchle C., Oesterhelt D. et al. // Proc. Holographics'90. 1990. P. 65.
82. Bermenkov Yu. O., Kozhevnikov N. M., Lipovskaya M. Yu. // Proc. ISFOC'91. 1991. V. 1. P. 294.

83. Корчемская Е. Я., Соскин М. С., Тараненко В. Б. // Квантовая электрон. 1990. Т. 17. № 4. С. 448.
84. Birge R. R., Fletiz P. A., Lawrence A. F. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 189. P. 107.
85. Корчемская Е. Я., Соскин М. С., Тараненко В. Б. // Квантовая электрон. 1987. Т. 14. № 4. С. 714.
86. Huang J. Y., Chen Z., Lewis A. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 3314.
87. Акцетров О. А., Ахмедиев Н. Н., Всеволодов Н. Н. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 592.
88. Trissl H.-W. // Optoelectr. Magazin. 1987. V. 3. P. 105.
89. Birge R. R. // An Rev. phys. Chem. 1990. V. 41. P. 683.
90. Haronian D., Lewis A. // Appl. Opt. 1991. V. 30. P. 597.
91. Polland H., Franz H. A., Zinth W. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 1984. V. 767. № 3. P. 635.
92. Arai R., Haruta M., Yamamoto N. et al. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63/92947. 5 pp. 1986.
93. Arai R., Haruta M., Yamamoto N. et al. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP Appl. 86/238142 and Ger. Offen. 1988. DE 3734078. 13 pp.
94. Wild U. P., Renn A. et al. // Appl. Opt. 1990. V. 29. P. 4329.
95. Барменков Ю. О. Адаптивная голографическая интерферометрия на основе фоточувствительных сред, содержащих бактериородопсин: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1991.
96. Renner T., Hampp N. // Opt. Commun. 1992. V. 62. P. 654.
97. Thoma R., Hampp N., Brauchle C. et al. // Opt. Lett. 1991. V. 16. P. 651.
98. Tsuji K., Hess B. // Eur. Biophys. J. 1987. V. 15. P. 231.
99. Hampp N., Brauchle C. // Photochromism: Molecules and Systems/Eds by H. Dürr, H. Bouas-Laurent. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 954.
100. Werner O., Fischer B., Lewis A. et al. // Opt. Lett. 1990. V. 15. P. 1117.
101. Burykin N. M., Korchemskaya E. Ya., Soskin M. S. et al. // Opt. Comm. 1985. V. 54. P. 68.
102. Hampp N., Thoma R., Oesterheld D. et al. // Appl. Opt. 1992. V. 31. № 11. P. 1834.
103. Всеволодов Н. Н., Иващицкий Г. Р., Соскин М. С., Тараненко В. Б. // Автометрия. 1986. Т. 12. С. 41.
104. Hong F. // Biosystems. 1986. V. 19. P. 223.
105. Birge R. R., Cooper T. M., Lawrence A. F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 11. P. 4063.
106. Бельчинский Г. Я., Богатов П. Н., Греско А. П. и др. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 248.
107. Tsuji K., Neumann E. // Int. J. Biol. Macromol. 1981. V. 32. P. 21.
108. Clark N. A., Rothschild K. J. // Biophys. J. 1980. V. 31. P. 65.
109. Hwang S., Korenbrot J. T., Stoerkenius W. et al. // Biochem. Biophys. Acta. 1978. V. 509. № 2. P. 300.
110. Войщицкий В. М., Драчев Л. А., Каулен А. Д., Скулачев В. П. // Биоорган. химия. 1979. Т. 5. № 8. С. 1184.
111. Hwang S.-B., Korenbrot J., Stoerkenius W. et al. // J. Membr. Biol. 1977. V. 36. № 3—4. P. 137.
112. Flanagan H. T. // Thin Solid Films. 1983. V. 99. № 1. P. 133.
113. Neugebauer D., Blaurock A. // FEBS Lett. 1977. V. 78. № 1. P. 31.
114. Kovacs I., Varo G. // J. Photochem. and Photobiol. 1988. № 1. P. 469.
115. Ormos P., Reiniesh L., Keszthelyi L. et al. // Biochem. Biophys. Acta. 1983. V. 722. № 3. P. 471.
116. Liu S. Y., Ebrey T. G. // Biophys. J. 1988. V. 54. № 2. P. 321.
117. Rayfield G. W. // Bul. Amer. Phys. Soc. 1989. V. 34. P. 483.
118. Максимычев А. В., Чаморовский С. К. и др. // Биол. мембраны. 1991. Т. 8. № 1. С. 15.
119. Львов Ю. М., Фейгин Л. А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 800.
120. Блинов Л. М. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. № 3. С. 443.
121. Гевод В. С., Ксенжек О. С., Решетняк И. Л. и др. // Биол. мембраны. 1988. Т. 5. № 12. С. 1237.

122. Лукашев Е. П., Зайцев С. Ю., Кононенко А. А., Зубов В. П. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 1. С. 225.
123. Дюкова Т. В., Всеволодов Н. Н. и др. // Светочувствительные биологические комплексы и оптическая регистрация информации. Пушино, 1985. С. 136.
124. Дружко А. Б., Жармухамедов С. К. // Светочувствительные биологические комплексы и оптическая регистрация информации. Пушино, 1985.
125. Дружко А. Б., Жармухамедов С. К., Всеволодов Н. Н. // Биофизика. 1986. Т. 31. № 2. С. 227.
126. Всеволодов Н. Н., Дюкова Т. В., Чекулаева Л. Н. Фотохромный материал. А. с. 1194177. СССР // Б. И. 1985.
127. Всеволодов Н. Н., Дюкова Т. В., Корчемская Е. Я. и др. // Укр. физ. журн. 1984. Т. 29. С. 1107.
128. Бурькин Н. М., Всеволодов Н. Н., Дюкова Т. В. и др. // Укр. физ. журн. 1983. Т. 28. № 8. С. 1269.
129. Всеволодов Н. Н., Дюкова Т. В., Жердиенко В. В. и др. // Светочувствительные биологические комплексы и оптическая регистрация информации. Пушино, 1985. С. 125.
130. Баженов В. Ю., Корчемская Е. Я., Соскин М. С. и др. // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике. М., МГУ: 1985. Т. 1. С. 325.
131. Костылев Г. Д., Всеволодов Н. Н. // Светочувствительные биологические комплексы и оптическая регистрация информации. Пушино, 1985. С. 149.
132. Vsevolodov N. N., Dyukova T. V., Druzhko A. B., Shachbazyan V. Yu. // Proc. SPIE. 1991. 1621, 11.
133. Дружко А. Б. Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Пушино: Ин-т теор. и exper. биофизики РАН, 1993.
134. Всеволодов Н. Н., Дружко А. Б., Чекулаева Л. Н. и др. // Фотохромный материал: А. с. 1032912. СССР // 1983.
135. Vsevolodov N. N., Druzhko A. B., Dyukova T. V. // Molecular electronics. Biosensors and Biocomputers / Ed. by F. Hong N. Y.: Plenum press, 1989. P. 381.
136. Druzhko A. B., Lukashev Ye. P., Chamorovsky S. K., Vsevolodov N. N. // Proc. Ann. Meeting of MEBC. Gaithersburg, USA, 1993. P. 18.

Институт теоретической
и экспериментальной биофизики
РАН, Пушино

Поступила в редакцию
14.03.94

ТЕХНИКА И ПРАКТИКА ФОТОГРАФИИ**ФОТОСНИМОК И ЧУВСТВО ПРОСТРАНСТВА**

Реальный мир объемен. Все предметы занимают определенное положение в пространстве и имеют три измерения. Картина или фотоснимок являются изображением мира на плоскости, где все предметы могут иметь только два измерения. Поэтому картина, рисунок, фотография — всегда некоторая условная форма отображения действительности, поскольку воспроизвести на картинной плоскости объем предметов, протяженность пространства в глубину невозможно. Однако при рассматривании произведений изобразительного искусства у нас обычно возникает ощущение, близкое к тому, которое бывает при наблюдении реального мира. Достигается это путем использования автором специальных изобразительных приемов, позволяющих создать на плоском изображении впечатление пространства, его иллюзию. Знание и умелое использование указанных приемов — необходимое условие успешной работы фотографа в области художественной фотографии, особенно пейзажа.

«Без впечатления пространства — нет пейзажа!» — любил повторять своим ученикам выдающийся русский живописец А. Васнецов. В этом его выражении кратко, но очень точно сформулировано одно из основных требований, предъявляемых к художественным произведениям данного жанра, независимо от того, о чем идет речь: о живописном полотне, рисунке или фотографическом снимке. Если на изображении не чувствуется пространство — оно не обладает необходимой достоверностью, вследствие чего его художественная ценность невысока. О мастерстве автора можно говорить только в том случае, если его работы способны вызвать чувство протяженности изображенной картины в глубину. Не случайно создание на фотоснимке иллюзии глубины пространства считается одним из важных вопросов фотографической эстетики.

Впечатление пространства на плоском изображении называется в изобразительном искусстве *перспективой* (от латинского *perspicere* — ясно, правильно видеть). Поскольку иллюзия большей или меньшей глубины пространства зависит от нескольких причин, вызвать у зрителя необходимое ощущение можно с помощью разных приемов. Некоторые из них являются общими для любых изображений трехмерного пространства на плоскости, а некоторые свойственны только фотографии, так как необходимый эффект в этом случае достигается чисто техническими средствами.

Линейная перспектива

Впечатление глубины пространства на плоском изображении в основном создается за счет того, что все предметы по мере удаления кажутся нам тем меньше, чем дальше от нас они находятся. Это бывает хорошо видно при наблюдении предметов, имеющих одинаковые размеры и уходящих вдаль (фото 1)¹. Типичным примером можно считать ряд телеграфных столбов вдоль дороги, которая как бы уходит в глубину кадра. Каждый последующий столб кажется нам меньше предыдущего, хотя хорошо известно, что все столбы имеют одинаковую высоту. По той же причине уходящие вдоль параллельные линии, например рельсы железной дороги, кажутся нам сходящимися в одной точке, лежащей у горизонта. Визуальное изменение масштабных соотношений в зависимости от расстояния называется *линейной перспективой* и носит характер закона, который давно известен художникам, согласно ему, кажущееся изменение размера предметов пропорционально их расстоянию от точки наблюдения. Если, например, в рисунке нарушить этот закон и изобразить предметы без перспективных сокращений в размерах, то в таком

¹ Все фото автора.



Фото 1. Набережная Мойки. Широкоугольный объектив, диафрагма 8, без светофильтра. Иллюзия глубины пространства, возникающая за счет линейной перспективы, была усилена маскированием заднего плана изображения, в результате чего он стал светлее

рисунке не только не будет чувствоваться пространство, но и может возникнуть ощущение искаженной действительности.

В фотоизображении линейная перспектива не может быть нарушена, так как размер всех предметов на нем предопределен их расстоянием от фотоаппарата. Объясняется это тем, что фотообъектив «рисует» изображения так же, как и глаз человека. Но, несмотря на то что на фотографическом снимке линейная перспектива всегда получается автоматически и геометрически правильна, иллюзия глубины пространства на разных фотоснимках может быть разной, так как характер линейной перспективы на фотографическом изображении зависит от ряда факторов. Воздействуя на эти факторы, фотограф имеет возможность влиять на перспективное построение снимков, т. е. усиливать или ослаблять иллюзию глубины пространства.

Линейная перспектива и точка съемки. Поскольку эффект глубины пространства на изображении прежде всего возникает за счет различия в масштабах изображения отдельных предметов, то он будет выражен более ярко в том случае, когда элементы переднего плана существенно отличаются по своим размерам от аналогичных предметов на заднем плане. В соответствии с законом линейной перспективы при съемке объекта, протяженного в глубину, иллюзия пространства будет тем сильнее, чем ближе к предметам переднего плана выбрана точка съемки. Если один и тот же объект сфотографировать с разных точек, расположенных на разном расстоянии от него, то линейная перспектива на снимках будет выражена неодинаково. Следовательно, фактором, определяющим характер линейной перспективы на фотоснимке, является *точка съемки*. Можно по-разному передавать пространство на фотоснимках путем изменения точки съемки.

Линейная перспектива и объектив. Существует весьма распространенное мнение, что линейная перспектива фотоснимка зависит от величины фокусного расстояния объектива: чем оно короче, тем якобы отчетливее выявляется линейная перспектива. Это

глубочайшее заблуждение. Какого бы фокусного расстояния объектив не применять, снимая с одной и той же точки, мы всегда будем получать снимки хотя и в разном масштабе, но с одинаковым соотношением линейных размеров всех предметов фотографируемого пространства. Данное соотношение определяется *только* расстоянием предметов от фотоаппарата, которое в указанном случае остается неизменным. Кажущаяся зависимость линейной перспективы от величины фокусного расстояния съемочного объектива объясняется тем, что короткофокусные объективы дают возможность включать в кадр близко расположенные предметы, которые вследствие малого расстояния до них от фотоаппарата получаются на снимках преувеличенно крупными. В этом случае мы фактически фотографируем уже несколько другой объект, имеющий большую протяженность в глубину.

Таким образом, «способность» короткофокусных объективов как бы усиливать линейную перспективу объясняется тем, что при широком угле зрения фотограф имеет возможность приблизиться к предметам переднего плана, причем они не выходят за границы кадра. А поскольку расстояния до этих предметов в данном случае существенно сокращаются, они выходят на снимках очень крупными, тогда как размеры более удаленных предметов почти не изменяются. Следовательно, применяя широкоугольный объектив, можно изменять характер линейной перспективы на снимках, но это всегда будет связано с изменением точки съемки.

Известно, что при съемке телеобъективами, которые позволяют получать достаточно крупное изображение при относительно большом удалении объекта от точки съемки, линейная перспектива бывает выражена слабо, а порой вообще не ощущается. Чувство «потери» глубины пространства в данном случае объясняется тем, что расстояние между предметами переднего и заднего планов оказывается намного меньше по сравнению с их расстоянием от фотоаппарата и вследствие этого они получаются на снимках без перспективных изменений в размерах.

Понимание механизма возникновения линейной перспективы дает фотографу возможность «управлять» впечатлением пространства на снимках путем выбора точки съемки и соответствующего ей съемочного объектива.

Воздушная перспектива или пленэр

Зрительное восприятие человеком пространства связано не только с масштабными изменениями предметов по мере их удаления, но и с рядом других явлений. С увеличением расстояния утрачивается четкость контуров всех предметов, их очертания становятся менее резкими, как бы расплывчатыми. Чем дальше, тем меньше заметен контраст света и тени, меркнет и теряет свою яркость блики, в результате чего дальние планы кажутся нам светлее, они словно тают и растворяются в толще воздуха. В изобразительном искусстве данное явление называют воздушной перспективой или пленэром — воспроизведение в картине или на фотоснимке изменений окружающей среды, обусловленных рассеиванием света атмосферой, создание иллюзии видимости самого воздуха, наполненности им пространства. Это один из наиболее эффектных приемов, с помощью которых создается впечатление глубины на плоскости картины. Особый эффект достигается в тех случаях, когда пленэр используется в сочетании с линейной перспективой.

Воздух никогда не бывает абсолютно прозрачным и чем больше в нем водяных паров, пыли, дыма, тем заметнее рассеивание света атмосферой. В тех случаях, когда линейная перспектива на снимках почему-либо выявлена слабо (при отсутствии в изображении четко выраженного переднего плана, при разомкнутой композиции, когда верхняя часть предметов оказывается за границами кадра), воздушная дымка оказывается единственным средством, с помощью которого можно создать иллюзию глубины пространства.

Помимо подчеркивания пространства пленэр на снимках повышает их естественность и художественность. Размытость контуров, снижение контрастов на изображении помогают избавиться от избытка мелких деталей, отвлекающих внимание зрителя от главной идеи фотоснимка. Очевидно, что любой фотопейзаж существенно выигрывает, если даль на нем окутана полупрозрачной воздушной дымкой (фото 2).

Воздушная перспектива в виде дымки может быть создана практически на любом снимке с помощью определенных технических средств или наоборот полностью утрачена, если пользоваться ими недостаточно продуманно. Степень выявления воздушной дымки, ее плотность на окончательном изображении зависят от характера дымки, т. е. ее



Фото 2. В Карпатах. Объектив большого фокусного расстояния, диафрагма 5,6, голубой светофильтр. Благодаря удачно выбранной точке съемки удалось создать стройную композицию с четко выраженным передним планом, что еще больше усиливает эффект глубины пространства, создаваемой воздушной дымкой

происхождения, а также от условий освещения объекта съемки. Многие определяется и мастерством самого фотографа, так как для получения максимально выразительного результата он должен правильно выбрать направление съемки и самое главное установить на объектив нужный в данном случае светофильтр. Сделать это можно только в том случае, если фотографу понятно происхождение имеющейся в момент съемок воздушной дымки, а следовательно, известен ее цвет.

Можно выделить три основных вида воздушной дымки: атмосферную, образованную молекулами самого воздуха; влажную, состоящую из водяных паров, насыщающих воздух, и дымку, образующуюся в результате загрязнения воздуха взвешенными в нем частицами пыли и дыма. Любая дымка, независимо от ее вида, становится заметнее с увеличением расстояния между изображаемыми предметами и фотоаппаратом.

Атмосферная или молекулярная дымка возникает в результате рассеивания солнечного света молекулами воздуха. Цвет ее голубой, поскольку размер молекул воздуха таков, что ими рассеивается преимущественно коротковолновая часть солнечного спектра. Этим объясняется и голубой цвет безоблачного неба. Голубой цвет принято считать цветом самого воздуха, хотя видим мы, конечно, не воздух, а рассеиваемый им свет.

Очевидно, что все светофильтры желто-оранжевой группы будут эту дымку на изображении ослаблять, вплоть до ее полного уничтожения на снимках, а голубые и синие, наоборот, — усиливать. В связи с тем, что фотографическая эмульсия черно-белых фотоленок имеет максимальную светочувствительность к лучам данной зоны спектра, атмосферная дымка хорошо воспроизводится на снимках даже при съемке без светофильтра.

Влажная дымка. Наиболее часто при натуральных съемках приходится иметь дело с дымкой, образованной в атмосфере водяными парами, так как молекулярная дымка в природе встречается относительно редко — при очень чистом воздухе, например в горах. Интенсивность влажной дымки зависит от характера погоды и может колебаться от едва заметной при низкой влажности воздуха до очень сильной, вплоть до густого тумана, при котором фотосъемка становится невозможной. Слабая дымка такого рода наблюдается почти всегда и обычно существует в сочетании с дымкой молекулярной, благодаря чему имеет бледно-голубой цвет. Воздействие цветных светофильтров на характер воспроизведения этой дымки на снимках такой же, как и в предыдущем случае, однако ее легко полностью уничтожить даже слабым желтым светофильтром. Более плотная влажная дымка, включая туман, имеет белый цвет, вследствие чего усилить или ослабить ее с помощью цветных светофильтров не удастся.

Дымка, образованная твердыми частицами. Пылевая дымка чаще всего наблюдается при сильном ветре в жаркую или сухую погоду, а также вблизи крупных населенных пунктов, промышленных центров, где в основном эта дымка сочетается с дымом. Цвет такой дымки зависит от того, какие частицы рассеяны в атмосфере, но поскольку она всегда достаточно плотная, хорошо воспроизводится на снимках при съемках с любыми светофильтрами или без них.

Разновидностью такой дымки является *изморозь*, появляющаяся в атмосфере в тихие морозные и солнечные дни. В качестве твердых частиц здесь выступают мельчайшие кристаллики льда (так называемая «алмазная пыль»), которые, сверкая на солнце, как бы повисают в неподвижном воздухе. Это явление способствует созданию на снимках великоленного пленэра, так как изморозь имеет очень высокую яркость и хорошо высветляет дальние планы.

Для того чтобы подчеркнуть на снимке эффект воздушной перспективы, не всегда достаточно только наличие в атмосфере какой-либо дымки, необходимы еще и определенные условия освещения. Самый выгодный для этого — встречный световой поток. При контровом солнечном освещении даже самая слабая воздушная дымка становится на снимке хорошо заметной. Особенно эффектно выглядят пейзажи, снятые рано утром при низко стоящем солнце и легком тумане. Съемка против света в этом случае делает воздух почти осязаемым, настолько велика иллюзия наполненности им окружающего пространства. Впечатление глубины усиливается еще за счет того, что при встречном освещении все предметы переднего плана получают темными, поскольку они обращены к объективу теневой стороной.

Наиболее зримо эффект пленэра наблюдается летом в жаркую погоду, когда воздух, струясь, поднимается от сильно нагретой солнцем земной поверхности. В образующемся мареве контуры предметов дальнего плана искажаются и принимают причудливые очертания. Воспроизвести это явление на фотоснимке удастся только при использовании объективов большого фокусного расстояния, поскольку оно хорошо заметно лишь на темном и сильно удаленном фоне. При съемке нормальными объективами предметы дальнего плана получаются очень мелкими, а на фоне светлого неба эффект струящегося воздуха становится почти незаметным.

В тех случаях, когда воздух чист и прозрачен, эффект воздушной перспективы можно



Фото 3. Гроза идет. Широкоугольный объектив, диафрагма 8, светлый желто-зеленый светофильтр. Иллюзия глубины пространства в снимке достигается за счет зонального освещения сюжета. Выглянувшее на мгновение солнце осветило только задний план, тогда как место, откуда велась съемка, оставалось в тени. Лужа на переднем плане, которую удалось включить в кадр благодаря широкоугольному объективу, подчеркивает пространство за счет линейной перспективы

получить чисто техническими средствами или удачным моментом съемки. Получить на снимке нерезкий, размытый задний план несложно путем выбора плоскости наводки на фокус и относительного отверстия объектива. По этой причине даже при наличии дымки никогда не следует сильно диафрагмировать объектив, стремясь получить максимальную резкость всех планов. Даль на снимках лучше воспринимается, если она слегка



Фото 4. На острове Валаам. Объектив нормального фокусного расстояния, диафрагма 5,6, без светофильтра. Глубина пространства на снимке получена благодаря отчетливому делению изображения на планы, которые хорошо различимы, поскольку имеют разную тональность

расплывчата. В некоторых случаях имитацию воздушной дымки может создать пылевое облако от проходящей по проселку автомашины или даже стада коров. Иногда пылевое облако возникает само собой при сильном порыве ветра. Подобных ситуаций порой приходится ожидать довольно долго, но терпение иногда оборачивается выразительными снимками.

В кинематографии эффект пленэра часто получают с помощью дымовых шашек, но фотограф такой возможности обычно лишен. Но развести в соответствующем месте костер, набросать в него побольше травы или сырых веток, чтобы дыма от него было побольше, вполне в его силах. В безветренную погоду с помощью такого приема можно добиться великолепных результатов, которые трудно получить, снимая в естественных условиях.

Тональная перспектива

Помимо линейной и воздушной перспективы восприятие пространства у нас связано с тональным соотношением ближнего и дальнего планов. Даль всегда кажется нам светлее за счет более толстого слоя воздуха, рассеивающего свет, а передний план — темнее. Такое тональное разделение планов называют тональной перспективой, а она может создавать иллюзию пространства даже при полном отсутствии воздушной дымки. При построении композиции кадра на передний план стараются поместить такие предметы, которые на снимке окажутся темнее второго и заднего планов. Если при этом задний план воспроизвести слегка нерезким, то впечатление глубины пространства на фотоснимке

получается вполне приемлемым (фото 3). Такой результат легче всего достигается при зональном освещении пейзажа: необходимо дождаться момента, когда передний план окажется в тени набежавшего облака, а задний будет хорошо освещен солнцем. В безоблачную погоду в качестве переднего плана можно выбрать участок, на который падает тень от стоящего рядом дерева, строения и т. п.

Поскольку тональное различие планов тоже носит характер закона перспективы, следует быть очень внимательным при построении кадра и избегать таких композиций, где передний план может оказаться светлее заднего. Пренебрежение этим правилом обычно приводит к неудовлетворительным результатам, так как светлый передний план на снимках вступает в противоречие с нашим восприятием пространства.

Многоплановое построение кадра

Хороший, правильно построенный с точки зрения композиции снимок всегда имеет несколько четко различимых планов. Это одно из необходимых условий возникновения у зрителей чувства глубины пространства изображений. Наличие в картине нескольких планов дает возможность подчеркнуть пространство за счет линейной перспективы, которая в одноплановом снимке не может быть выявлена, поскольку все предметы находятся на одинаковом расстоянии от фотоаппарата. Как уже отмечалось, такие результаты нередко получаются при съемках длиннофокусными объективами, поэтому использовать их в пейзажной фотографии нужно предельно осторожно.

Деление фотоснимка на планы должно быть по возможности более отчетливым: чем яснее на нем просматриваются отдельные планы, тем сильнее он вызывает чувство пространства. Достигается это хорошо продуманным размещением элементов изображения на картинной плоскости, а также различием их тональности (фото 4). Чередую в кадре различающиеся по тону предметы, можно ритмически разделить изображение на несколько планов и усилить чувство пространства даже в том случае, когда объект съемки имеет небольшую протяженность в глубину.

Неудачи при воспроизведении иллюзии пространства на фотоснимках чаще всего вызваны либо незнанием приемов, с помощью которых это достигается, либо слабым владением техникой фотографии. Злоупотребление светофильтрами, ошибки в определении экспозиции или неаккуратно проведенный негативный процесс могут привести к тому, что эффект глубины пространства, который в данной ситуации вполне мог быть получен, не достигается. Иногда исправить положение удается в ходе позитивного процесса путем маскировки дальних планов изображения, которые в результате этого получают на отпечатке намного светлее. Еще более лучший результат можно получить при использовании в процессе фотопечати вазелиновой маски (см. Журн. науч. и прикл. фотографии. № 3. 1994 г.), так как данный метод позволяет передать на снимке задние планы не только более светлыми, но и сделать их менее резкими, с расплывчатыми контурами.

А. И. БАКАНОВ
Член Союза фотохудожников России

SELECTED TITLES AND ABSTRACTS*(the foreign journals)***РЕФЕРАТЫ И НАЗВАНИЯ СТАТЕЙ***(по зарубежным журналам)***The Journal of Photographic Science
1993. V. 41. No. 1**

Bi-xian Peng, Rong-gin Wang, Zhen-xing Li, Hong Zhang, Xiao-hong Zhou. A COMPARATIVE STUDY OF THE MAXWELL — WAGNER EFFECT IN TABULAR OCTAHEDRAL AND TRUNCATED CUBIC EMULSION MICROCRYSTALS WITH DOUBLE STRUCTURE (Сравнительное исследование эффекта Максвелла — Вагнера в таблитчатых, октаэдрических и кубических со скругленными углами эмульсионных микрокристаллах двойной структуры). С. 2—5.

Изучена связь между ионной проводимостью эмульсионных микрокристаллов двойной структуры с таблитчатой, октаэдрической и кубической со скругленными углами огранкой и их структурой и составом. Показано, что по мере роста содержания иодида в микрокристаллах ионная проводимость повышается; наиболее высокая проводимость наблюдается у таблитчатых кристаллов во всем диапазоне концентраций иодида.

Rong-gin Wang, Bi-xian Peng. Photographic effects of electron and positive hole traps in AgBrI core-shell emulsion (Фотографические эффекты ловушек электронов и положительных дырок в эмульсиях AgBrI типа «ядро — оболочка»). С. 6—8.

Для пяти «ядровых» и пяти эмульсий типа «ядро — оболочка» с различной глубиной и поверхностной сенсбилизацией изучены микроволновая проводимость и фотоотклик. Установлено, что восстановительная сенсбилизация ядровой эмульсии в мягких условиях приводит к росту как поверхностной, так и глубокой сенсбилизации; дополнительный рост центров глубокой чувствительности в таких условиях дает увеличение срока жизни фотоэлектронов. В жестких условиях сенсбилизации глубокая чувствительность падает, а время жизни фотоэлектронов снижается. Эмульсии типа «ядро — оболочка» только с глубокой восстановительной сенсбилизацией показывают рост только глубокой чувствительности. Обнаружен значительный рост как глубокой, так и поверхностной чувствительности для эмульсий с глубокой восстановительной и поверхностной сернистой + золотой сенсбилизацией. Предполагается, что восстановительные центры, сформированные в мягких условиях созревания, являются эффективными ловушками фотодырок. Улучшение разделения зарядов и рост вероятности рекомбинации, возможно, приводит к росту времени жизни фотоэлектронов и, следовательно, к увеличению квантового выхода во время экспонирования.

H. Hermel, H.-J. Wepler. A NEW CONSIDERATION OF THE MOLECULAR MASS — VISCOSITY CORRELATION OF GELATIN (Новый подход к корреляции молекулярной массы и вязкости желатины). С. 9—10.

Получены сведения о молекулярной структуре экстрагированных желатин на основе легко измеряемых вязкостей растворов и средней молекулярной массы. Объяснены различия отношений молекулярной массы к вязкости для различных образцов.

G. G. Attridge, M. R. Pointer, R. E. Jacobson, A.- M. Noft. THE APPLICATION OF A COLOUR REPRODUCTION INDEX TO PHOTOGRAPHIC TRANSPARENCIES (Приложение цветowych репродукционных индексов к фотографическим диапозитивам). С. 11—17.

Исследовано влияние непланковских источников света на цветовоспроизведение с использованием обращаемой цветной пленки, сбалансированной к дневному свету. Установлена связь субъективной оценки приемлемости отпечатка с объективными колориметрическими измерениями. Субъективное ранжирование проекций диапозитивов соотносено с цветовыми репродукционными индексами, вычисленными на основе модели восприятия цвета Ханта. Представлены результаты, которые идентифицируют большинство нейтральных тонов при определении приемлемости проекций. Ширина категорий ранжирования оценена в единицах рассчитанных индексов цветовоспроизведения.

J. Honour. A DIGITAL READOUT FOR IMAGE CONVERTER CAMERAS (Цифровое считывающее устройство для камер с преобразователем изображения). С. 18—20.

P. Hodges. VICAL — A VIDEO CALIBRATION SYSTEM USING A STANDART PICTURE MONITOR (ВИКАЛ — система видеокалибровки с использованием стандартного монитора). С. 21—24.

The Journal of Photographic Science. 1993. v. 41. No. 2.

Chun-yan Liu, Zhen-zong Zhang, Xin-min Ren. THE INTERACTION BETWEEN THIOLIC ANTIFOGGANT AND SILVER SUBCOLLOID ON THE INTERFACE (Взаимодействие тиоловых антивуалентов и субколлоидных частиц серебра на поверхности раздела). С. 30—34.

Установлено, что спектральное поглощение в видимой области спектра прозрачного субколлоида серебра слегка сдвигается от 390 до 510—550 нм вследствие поглощения фенилмеркаптотетразола (ФМТ) или меркаптобензтиазола (МБТ), которые дают усиленный поверхностью рамановский эффект рассеяния. Обсуждены и сравнены обычные рамановские спектры твердых ФМТ и МБТ и их рамановские спектры, усиленные поверхностью субколлоидного серебра. Показано, что поглощение галогенид-ионов конкурирует с поглощением ФМТ и МБТ, однако галогенид-ионы совершенно иначе влияют на спектральное поглощение золья серебра.

K. Töpfer, R. E. Jacobson. A COMPARISON BETWEEN IMAGE QUALITY PARAMETERS OF TABULAR GRAIN AND CONVENTIONAL BLACK-AND-WHITE FILMS (Сравнение параметров качества изображения для пленок с таблитчатыми зернами и обычных черно-белых пленок). С. 35—42.

Исследованы три промышленные черно-белые пленки, одна из которых (с EI 400) изготовлена по обычной технологии, а две другие (с EI 400 и 3200) содержат Т-кристаллы. Для определения структурных различий между материалами и их влияния на отношение сигнал/шум как общий критерий качества скомбинированы основные сенситометрические и гранулометрические измерения и исследования спектров мощности шума, массы проявленного серебра на единицу площади, а также качественные и количественные наблюдения и микрофотографии.

A. A. Nekrasov, V. F. Ivanov, A. V. Vannikov. SEMICONDUCTOR PHOTOELECTROCHEMICAL PHOTOGRAPHIC DEVICE BASED ON CADMIUM SELENIDE (Полупроводниковое фотоэлектрохимическое фотографическое устройство, основанное на селениде кадмия). С. 43—47.

Разработано полупроводниковое фотоэлектрохимическое устройство с чувствительностью на уровне 10^7 — 10^8 см²/Дж с применением напыленных в вакууме тонких пленок CdSe на подложке из SnO₂-стекла в качестве фотоэлектродов и пленок полиакриламидного геля, содержащего электрохромные элементы (регистрирующий слой). Исследованы фотографические характеристики этого устройства при катодной и анодной поляризации фотоэлектрода с различными электрохромными и модельными фотографическими слоями. Оценено влияние коррозии фотоэлектрода на эти характеристики.

M. P. Tyrrell, R. E. Jacobson, M. R. Pointer, G. G. Attridge. A STUDY OF COLOUR-FILM GRANULARITY AND PRINT-IMAGE GRAININESS (Исследование гранулярности цветной пленки и зернистости отпечатка). С. 48—55.

Обсуждены связь между объективной гранулярностью и субъективной зернистостью и новые связи, основанные на реальной (в отличие от искусственной) структуре цветного изображения. Гранулярность цветной негативной пленки рассчитана из спектра мощности шума Винера, гранулярность цветного отпечатка — с применением уравнения Дернера, зернистость отпечатка получена с использованием методики ранжирования. Полученные уравнения использованы для определения минимальной гранулярности цветной негативной пленки, которая еще воспринимается на отпечатке при заданном увеличении. Получена мера едва уловимых различий в зернистости отпечатков.

M. Todorova, I. Markov, M. Pancheva. HYPERSENSITIZATION OF SILVER HALIDE EMULSION LAYERS WITH SODIUM SULFITE AND ZINC (II) IONS (Гиперсенситизация галогенсеребряных фотоэмульсионных слоев сульфитом натрия и ионами цинка (II)). С. 56—58.

Описан способ гиперсенситизации (увеличения чувствительности неэкспонированных слоев галогенида серебра) и улучшения других фотографических параметров путем последовательной обработки фотоматериала в растворах сульфита натрия и Zn (II), содержащих галогенид и желатину. Установлено наличие сильного гиперсенситизирующего эффекта для слоев кристаллов хлоробромоиодистого серебра в промытых эмульсиях и слоев хлоробромистого серебра в непромытых эмульсиях. Проведены сравнительные эксперименты с ионами Zn (II) при оптимальных концентрациях желатины и галогенида; при этом получен менее сильный гиперсенситизирующий эффект.

Y. Ozaki, H. Kubota, M. Matsumoto, H. Kanamori. FREQUENCY DEPENDENCE OF MINIMUM PERCEPTIBLE CONTRASTS AND OPTIMUM FILM DENSITIES OF RADIOGRAPHS (Частотная зависимость минимальных различных контрастов и оптимальных плотностей радиограмм). С. 59—62.

Определена частотная зависимость минимальных различных контрастов радиограмм для нескольких значений яркостей просмотрового устройства. Для каждой частоты контраст легче воспринимается при росте яркости просмотра и снижении средней плотности. В наилучших условиях воспринимается контраст 0,0043. Лучшее восприятие достигается при частотах 0,8—1,0 мм⁻¹. Оптимальные плотности, при которых восприятие и разрешение были наилучшими, определяли из максимумов психофизически модифицированного градиента, как это было определено Канамори в 1964 г. Установлено, что оптимальные плотности уменьшаются при снижении яркости просмотра и росте частоты; для типичной медицинской рентгенографической пленки оптимальные плотности ниже 1,3, а для промышленной рентгеновской пленки ниже 2,4.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Каныгин Н. И., Андреев Ю. С.</i> Моделирование процесса преобразования координат полиграфического изображения СМΥΚ в координаты видеопробы NTSC-RGB	3
<i>Михаленко И. И., Самуйлова О. К., Ягдовский В. Д., Красный-Адмони Л. В.</i> Влияние двухвалентных металлов на электропоакцепторные свойства поверхности родийсодержащего бромида серебра	7
<i>Коршак О. Я., Панасюк Л. М., Ротарь В. К.</i> Особенности формирования электростатического изображения на слоях системы As — S — Se — Sn при последовательном и одновременном способах записи	15
<i>Рогач А. Л., Рагойша Г. А., Свиридов В. В.</i> О роли микрогальванических пар в процессе фотографического проявления	19
<i>Гороховский В. М., Воробьева Г. С.</i> Электрохимические датчики с использованием веществ, применяемых в фотографической технологии	25
<i>Харитонов А. Г.</i> Градация изображений на прозрачной подложке	31
<i>Карташова О. А., Андреев Ю. С., Заруба Н. В., Двойнишникова Т. А., Калентьев В. К.</i> Возможности улучшения свойств высокочувствительного многослойного формного материала для прямого фотографирования	40
<i>Ахрамович И. Л.</i> Взаимосвязь параметров качества электрофотографического изображения с характеристиками микрофильмируемых оригиналов	44

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

<i>Завлин П. М., Дьяконов А. Н., Кузнецов Л. Л., Ефремов Д. А.</i> Целенаправленный синтез органических соединений для производства и обработки кинофото-материалов	51
<i>Завлин П. М., Дьяконов А. Н., Кузнецов Л. Л., Москинов В. А., Казакин Е. И., Ларичев Т. А., Спирина Ю. Р.</i> Влияние процесса мацерации в производстве желатин на свойства фотографических эмульсий на их основе	57
<i>Латышев А. Н., Леонова Л. Ю.</i> Проблема процесса концентрирования и фотостимулированная нестабильность адсорбированных Ag ₂ S и других кластеров	60

Обзоры

<i>Дружко А. Б.</i> Возможности использования бактериородопсина для обработки и хранения оптической информации	64
--	----

Техника и практика фотографии

<i>Баканов А. И.</i> Фотоснимок и чувство пространства	82
Рефераты и названия статей (по зарубежным журналам)	90

CONTENTS

<i>Kanygin N. I. and Andreev Yu. S.</i> Modeling of the transformation process of the coordinates of a CMYK polygraphic image in the coordinates of a NTSC-RGB video image	3
<i>Mikhaleiko I. I., Samuilova O. K., Yagodovskii V. D., and Krasnyi-Admoni L. V.</i> The effect of bivalent metals on the electron-accepting properties of the surface of a rhodium-containing silver bromide	7
<i>Korshak O. Ya., Panasyuk L. M., and Rotar V. K.</i> Features of formation of electrostatic image on the layers of an As — S — Se — Sn system on consecutive and synchronous recording	15
<i>Rogach A. L., Ragoisha G. A., and Sviridov V. V.</i> On the role of microgalvanic pairs in the process of photographic development	19
<i>Gorokhovskii V. M. and Vorob'eva G. S.</i> Electrochemical gages based on compounds used in photographic technology	25
<i>Kharitonov A. G.</i> Gradation of images on a transparent support	31
<i>Kartashova O. A., Andreev Yu. S., Zaruba N. V., Dvoynishnikova T. A., and Kalent'ev V. K.</i> Potentialities of improving the properties of a high-sensitive multilayer material for direct photographing	40
<i>Akhramovich I. L.</i> The interrelation between the quality parameters of an electrophotographic image and characteristics of microfilmed originals	44

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

<i>Zavlin P. M., D'yakonov A. N., Kuznetsov L. L., and Efremov D. A.</i> Purposeful synthesis of organic compounds for production and processing of motion picture photomaterials	51
<i>Zavlin P. M., D'yakonov A. N., Kuznetsov L. L., Moskinov V. A., Kagakin E. I., Larichev T. A., and Spirina Yu. P.</i> The effect of the maceration process in production of gelatins on the properties of photographic emulsions based on them	57
<i>Latyshev A. N. and Leonova L. Yu.</i> Problem of the concentration process and photoinduced instability of adsorbed Ag ₂ S and other clusters	60

Review

<i>Druzhko A. B.</i> Potentialities of using bacteriorhodopsin for processing and storage of optical information	64
--	----

Technique and practice of photography

<i>Bakanov A. I.</i> Photograph and sense of space	82
Selected titles and abstracts (from foreign journals)	90

Технический редактор *Т. И. Радина*

Сдано в набор 09.10.94 Подписано к печати 14.12.94 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
 Офсетная печать Усл. печ. л. 7,8 Усл. кр.-отт. 3,2 тыс. Уч.-изд. л. 9,0 Бум. л. 3,0
 Тираж 403 экз. Зак. 1910

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

Журнал публикует: статьи объемом не более 12-ти страниц машинописного текста и пяти рисунков (включая а, б, в и т. д.), краткие сообщения — до 4-х страниц (не более 2-х рисунков), обзорные статьи — до 25 страниц (не более 8-ми рисунков), а также хронику научной жизни, библиографию и персоналии. В объем текста входят таблицы, список литературы и подписи к рисункам.

Рукописи, подписанные всеми авторами, представляют в редакцию в 2-х экземплярах отпечатанными на машинке через два интервала с полями не менее 3-х см.

Перед началом текста в статье должна быть аннотация (не более 0,5 стр. машинописного текста; отчеркнуть ее слева прямой скобкой простым карандашом). Страницы статьи, в том числе таблицы, список литературы и подписи к рисункам, должны иметь сквозную нумерацию.

Авторам следует обратить особое внимание на тщательность подготовки рукописи и вычитки текста.

Формулы вписывать четко черными чернилами с малой плотностью знаков для разметки их авторами, чтобы можно было легко отличить прописные буквы от строчных, множитель от подстрочного и надстрочного показателей, греческие буквы от латинских и русских.

Особенно должны различаться буквы, символы и знаки сходного начертания U и u, V и v, W и w, K и k (буква O и цифра 0; буквы латинские подчеркивать двумя черточками, ноль — прямой скобкой снизу), I — римская цифра и I — буква, I — «и» лат. и J — «йот» лат., C и c, P и p, n — «эн» и u — «у» лат., г и v. При первом упоминании их нужно вынести на поля, помечая «русск.» или «лат.». Разметку букв и символов на строчные, прописные, индексы (A_c^2), степени (A^2) и т. п. автор выполняет простым карандашом. Прописные буквы подчеркивают двумя черточками снизу ($\underline{\underline{C}}$, $\underline{\underline{O}}$), строчные — двумя сверху ($\overline{\overline{c}}$, $\overline{\overline{o}}$), греческие буквы — снизу одной чертой красным карандашом (ω). Индексы и показатели степени отчеркивать дужками вниз или вверх $\underbrace{\quad}$, $\overbrace{\quad}$.

Оригинал статьи, вычитанный и размеченный авторами, служит основным материалом, по которому проводят все последующие рабочие процессы: научное и литературное редактирование, контрольное редактирование, техническое редактирование, первую и вторую корректуры, снятие вопросов в процессе издания, правку, подпись в печать.

Рисунки к рукописи следует подавать: чертежи — на кальке или бумаге (в двух), фотографии — на глянцевой бумаге (в трех) экземплярах. Подписи к рисункам печатать на отдельном листе. На обороте каждого рисунка указать фамилию автора, название статьи, номер рисунка (карандашом). В рукописи номера рисунков вынести на поля с левой стороны. На графиках, чертежах, схемах наносят лишь самые необходимые буквенные и цифровые обозначения, а все подробности и расчеты помещают в тексте или в подписях к рисункам. На ординатах и абсциссах указывают единицы измерений.

Ссылки на литературу в тексте следует писать в порядке упоминания их в списке литературы (в квадратных скобках). Иностранные фамилии в тексте писать по-русски. Список литературы подавать на отдельном листе в конце статьи (правила по оформлению литературы см. в № 6 нашего Журнала на обложке). Авторам просим пользоваться принятыми сокращенными названиями журналов и др. изданий: например, Журн. науч. и прикл. фотографии, J. Photogr. Sci., J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs. Photogr. Sci. Eng и т. п.

С целью сокращения текста можно применять аббревиатуры, раскрывая обязательно их смысл полностью при первом упоминании в тексте.

Редакция оставляет за собой право при научном и литературном редактировании устранить повторы, сократить длинноты. Редакция отправляет авторам статью или корректуру для проверки перед набором ее в типографии.

Тщательно проверенная статья должна быть получена редакцией не позже указанного срока (небольшие исправления допускаются только простым карандашом, исправления объемом более слова — печатать на машинке и вклеивать).

К статье необходимо приложить документы.

Неправильно оформленные рукописи и документы будут возвращены авторам.

11110

2750 р.
каталожная цена

1350 р.
Индекс 70290