УДК 5480; 535.6

О РОЛИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЖЕЛАТИНЫ, В ФОРМИРОВАНИИ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Азизов И.К., Белимготов Б.А., Карданова З.И., Ципинова А.Х., Эржибова Ф.А.
ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, e-mail: kocev.isuf@mail.ru

Является предметом дискуссии вопрос, связанный с природой центров светочувствительности фотографических материалов на основе галогенидов серебра. Для выяснения причин фотографической чувствительности, прежде всего, важно установить химическую природу примесных нарушений кристаллической решетки эмульсионных зерен, а затем их влияние на фотографические свойства эмульсий. Многочисленные исследования указывают на то, что сернистые соединения являются причиной фотографической активности желатин. Целью данной работы является выяснение наличия сернистых соединений в фотографических желатинах в зависимости от фракции и их влияние на чувствительность микрокристаллов галогенидов серебра. Количество сернистых соединений определялось с помощью спектрометра рентгеновского сканирующего кристалл-дифракционного «Спектроскан МАКС – GV». Анализ спектрограмм выявил наличие в желатинах значительного количества серы, повышающей светочувствительность фотоэмульсий. Это связано с химической природой примесных нарушений кристаллической решетки эмульсионных зерен и их влиянием на поверхность микрокристаллов галогенидов серебра. Наблюдаемые различия низкотемпературного свечения объясняются как присутствием активных соединений, так и различной длиной полимерных цепей.

Ключевые слова: галогенид серебра, фотографический желатин, чувствительность микрокристаллов, сернистые соединения

ABOUT THE ROLE OF PHOTOGRAPHIC GELATIN IN FORMING OF PHOTOSENSITIVITY OF SILVER HALOGENIDES MICROCRYSTALS

Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I., Tsipinova A.H., Erzhibova F.A.
Kabardin-Balkar state university named by Kh.M. Berbekov, Nalchik, e-mail: kocev.isuf@mail.ru

It is a discussion subject the question related with the nature of the centers of a photosensitivity of photographic materials on the basis of silver halogenides. For clarification of the reasons of photographic sensitivity, first of all it is important to establish the chemical nature of impurity violations of a crystal lattice of emulsion grains, and then their influence on photographic properties of emulsions. Numerous researches specify that sulphurous connections are the reason of photographic activity of gelatin. The purpose of this work is the clarification of existence of sulphurous connections in photographic gelatin depending on fraction, and their influence on the sensitivity of microcrystals of silver halogenides. The number of sulphurous connections was determined by the x-ray crystal-diffraction scanning Spectrometer «Spekroskan MAX – GV». The analysis of spectrograms revealed the existence in gelatin of significant amount of sulfur raising photosensitivity of photoemulsions. It is connected with the chemical nature of impurity destructions of a crystal lattice of emulsion grains and their influence on a surface of silver halogenides microcrystals. Observed distinctions of a low-temperature luminescence clears both by presence of active connections, and various lengths of polymeric chains.

Keywords: silver halogenide, photographic gelatin, sensitivity of microcrystals, sulphurous connections

При изготовлении всех видов фотографических материалов значительную роль играет желатина [2, 3, 9]. Обладая рядом уникальных свойств, она играет столь сложную и важную роль, что отдельные стороны ее остаются и до настоящего времени не вполне выявленными. Эта среда столь благоприятна и универсальна, что ей пока не найден равноценный синтетический заменитель. К уникальным свойствам желатины можно отнести защитную роль, предотвращающую слипание микрокристаллов галогенидов серебра, возникновение неправильных форм микрокристаллов, возникновение резких различий в размерах между отдельными микрокристаллами, при которых неизбежны существенные различия по светочувствительности.

При химическом созревании, выдерживании образовавшихся взвесей микрокристаллов в желатине в течение определенного времени при повышенной температуре происходит значительное повышение светочувствительности (иногда и вуали)- фотоэмульсии, при ее прогреве, причем только с желатиной. Так выявилась еще одна важнейшая функция желатины, для объяснения которой возникло предположение, что желатина содержит в своем составе микропримеси, способные к реакции с галогенидом серебра. В дальнейшем выяснилось, что различные образцы желатины сильно различаются по активности в реакциях с галогенидом серебра в эмульсиях [1, 4, 5, 10].

Многочисленные исследования [5–7, 12, 12] указывают на особую роль сернистых соединений в фотографической активности желатин. Кроме сернистых соединений, в химическом созревании часто принима-

ют участие некоторые соли золота, а иногда и других металлов, в частности VIII группы периодической системы (иридий, родий, палладий) [6, 11]. При так называемом физическом созревании (выдерживание эмульсии при повышенной температуре) происходит выравнивание микрокристаллов по размерам, в том числе благодаря росту более крупных за счет растворения более мелких.

Целью данной работы является определение количества и качества микропримесей, содержащихся в различных фотографических желатинах, и их влияние на светочувствительность микрокристаллов галогенидов серебра в желатиновой матрице.

Материалы и методы исследования

Для выяснения наличия в инертных желатинах тех или иных примесей нами проведены исследования инертных желатин двух типов: первый тип – инертная желатина, в которой нет определяемых анализами примесей. Второй тип – малоактивная желатина, максимально очищенная от примесей. Исследования проводились с помощью спектрометра рентгеновского сканирующего кристалл – дифракционного «Спектроскан МАКС – GV» (рис. 1), предназначенного для элементного анализа химического состава веществ, в нашем случае – образцов фотографических желатин в зависимости от слива (фракции).

Принцип действия спектрометра основан на последовательном выделении кристаллом характеристических линий флуоресцентного излучения исследуемого образца, возбуждаемого излучением острофокусной рентгеновской трубки, регистрации интенсивности этих линий и пересчете их в концентрации соответствующих элементов.

После загрузки в спектрометр испытуемых проб желатин обоих типов проводилось включение прибора, при котором образцы попадали под первичное излучение рентгеновской трубки. После этого измерялись интенсивности вторичного флуоресцентного излучения образцов желатин на длинах волн, соответствующих определяемым элементам с последующим расчетом массовой доли этих элементов по предварительно построенной градуировочной характеристике, представляющей собой зависимость содержания определяемого элемента от измеренной интенсивности.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2–5 показаны рентгеновские спектрограммы образцов исследуемых желатин, где по вертикальной оси показано количество содержимого вещества в образце в относительных единицах, а по горизонтали – длины волн спектрограмм в миллиангстремах.

Анализ спектрограмм показал, что содержание серы от образца к образцу изменяется. Так, из спектрограмм, показанных на рис. 2 и 3, видно, что содержание серы в инертной и малоактивной желатинах минимально. Как показано на рис. 4 и 5, максимальное содержание серы в обоих образцах приходится на четвертый слив (фракцию). Кроме серы, в желатинах содержится довольно большое количество железа, а также кальций и даже хлор в очень небольших количествах. Также видно, что первый, максимальный пик относится к меди, из которой изготовлен электрод. Следующие пики соответствуют содержанию соединений железа, кальция, хлора и т.д. В отдаленной части спектра просматриваются пики, соответствующие соединениям серы.

Приготовленные фотографические эмульсии на основе желатин с большим содержанием серы действительно обладают большей светочувствительностью, чем фотографические эмульсии с меньшим их содержанием. Результаты эксперимента свидетельствует о том, что сера, содержащаяся в желатинах, эффективно влияет на поверхность микрокристаллов галогенидов серебра.

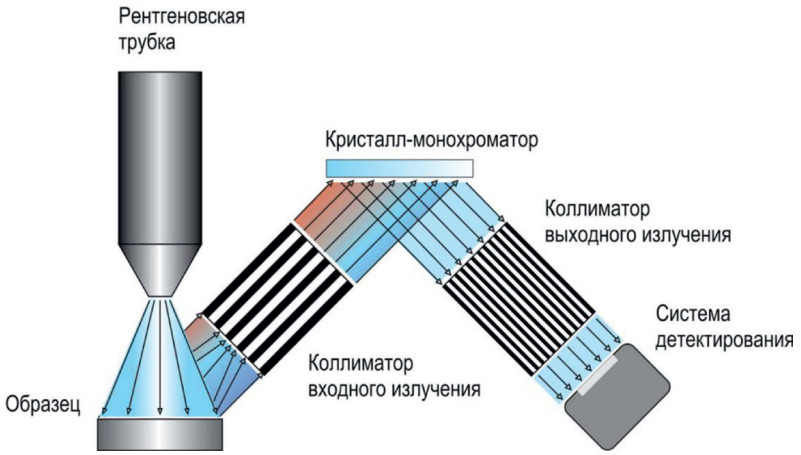

Рис. 1. Блок-схема рентгенооптического сканирующего кристалл-дифракционного спектрометра «Спектроскан МАКС – GV»

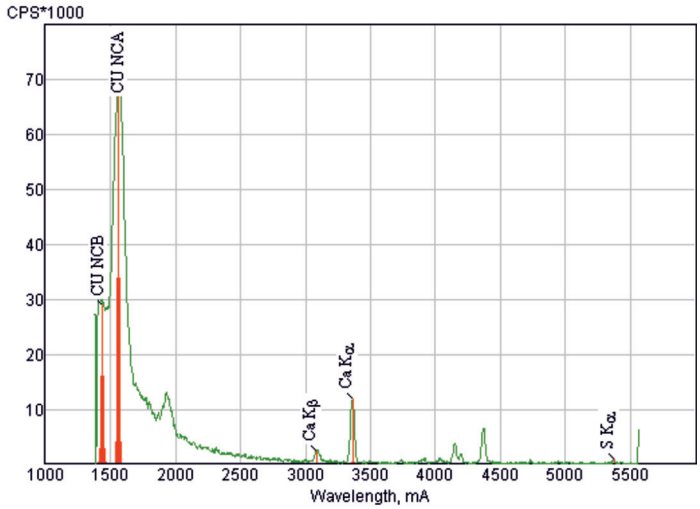

Рис. 2. Результаты анализа инертной желатины. Образец № 3 (слив 3)

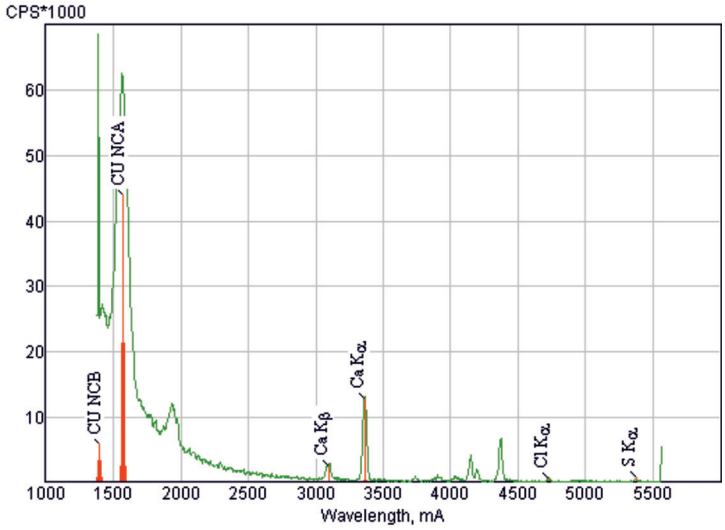

Рис. 3. Результаты анализа малоактивной желатины. Образец № 8 (фракция 3)

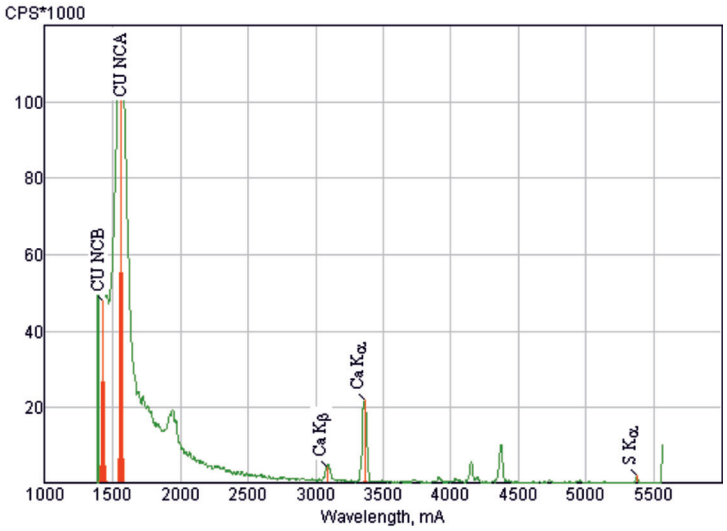

Рис. 4. Результаты анализа инертной желатины. Образец № 4 (слив 4)

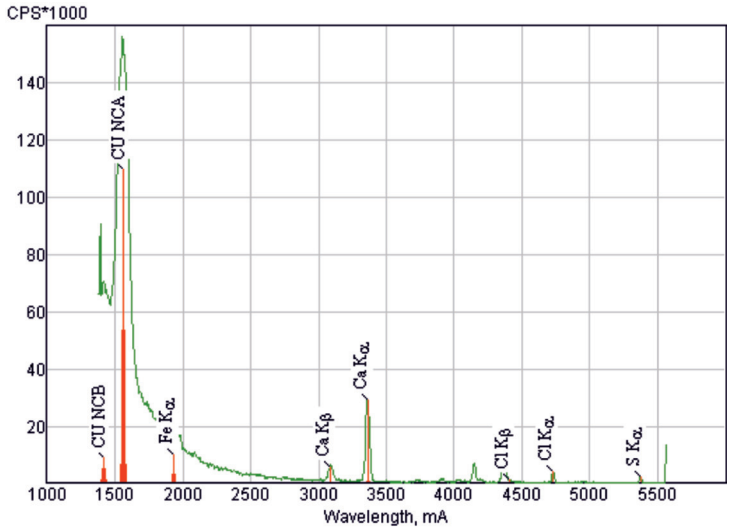

Рис. 5. Результаты анализа малоактивной желатины (фракция 4)

Говоря о природе центров светочувствительности, важно установить химическую природу примесных нарушений кристаллической решетки эмульсионных зерен, а затем их влияние на фотографические свойства эмульсий. При этом можно назвать две основные причины появления мелких уровней, суть которых состоит в следующем.

В процессе вываривания бульона желатина экстрагируется в несколько приемов, причем каждый последующий экстракт (слив, фракция) уступает предыдущему по активности, т.е. по содержанию соединений лабильной серы. При этом, однако, различия желатин в последовательных экстрактах состоят не только в концентрации активных соединений, но и в степени деструкции полимерных цепей, так как каждый следующий экстракт отличается от предыдущего также временем нахождения при высокой температуре.

Поэтому наблюдаемые различия низкотемпературного свечения [5] можно приписать как присутствию активных соединений, так и различной длине полимерных цепей. Если наблюдаемое нами свечение относится к радикалолюминесценции, то роль серосодержащих соединений, вероятно, сводится к взаимодействию с радикалами, в результате которого часть из них прекращает свое существование и не участвует в фосфоресценции.

Если же предполагать в желатине зонную энергетическую структуру [7, 8, 12–15], то мелкие уровни можно относить как за счет особенностей строения самой макромолекулы желатины, так и за счет следовых количеств Fe, Cu, и Mn, а возможно, и других микроэлементов, преимущественно – из числа переходных металлов. Тогда соединениям двухвалентной серы следует приписать создание электронодонорных уровней, облегчающих переход электрона к Ag Hal, поскольку в силу изложенного выше уровни самой желатины или ее микропримеси должны быть электроноакцепторными.

Список литературы

1. Абазехов М.М., Азизов И.К., Картужанский А.Л., Лиев А.Х. О собственных полосах фотолюминесценции микрокристаллов AgBr фотографических эмульсий // Оптика и спектроскопия. – 1982. – Т. 52, № 2. – С. 286.

2. Азизов И.К., Картужинский А.Л., Лиев А.Х. О структуре ИК-полосы свечения сульфидосеребряных центров на микрокристаллах AgBr // Оптика и спектроскопия. – 1984. – Т. 57, № 5. – С. 938–939.

3. Азизов И.К., Лиев А.Х., Хоконов Х.Б. Оптические явления в плоских микрокристаллах галогенидов серебра AgBr // Кристаллография. – 2003. – Т. 48, № 2. – С. 346.

4. Азизов И.К., Лиев А.Х.. Хоконов Х.Б. Оптические явления в плоских МК галогенидов серебра // Кристаллография. – 2002. – № 6. – С. 346.

5. Азизов И.К., Белимготов Б.А. Люминесценция галогенидов серебра при комнатной температуре // Вестник Дагестанкого научного центра РАН. – 2001. – № 12. – С. 42.

6. Азизов И.К., Ципинова А.Х. Механизм фотолиза в микрокристаллах галогенида серебра // Вестник Дагестанского научного центра РАН. – 2002. – № 1. – С. 37.

7. Азизов И.К. Особенности люминесценции галогенидосеребряных эмульсий с фотографически активными добавками // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Нальчик, 2002.

8. Азизов И.К., Белимготов Б.А., Карданова З.И., Ципинова А.Х. Наноразмерные эффекты в фоточувствительных кристаллах галогенидов серебра // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. 1, № 3. – С. 9–12.

9. Картужанский А.Л., Азизов И.К. Спектральные и кинетические различия люминесценции фотографических же-

латин разных типов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1973. – Т. 19, № 5. – С. 872.

10. Лиев А.Х., Картужанский А.Л., Азизов И.К. О структуре ИК-полосы свечения сульфидосеребряных центров на микрокристаллах AgBr // Оптика и спектроскопия. – 1984. – Т. 57. – С. 938.

11. Лиев А.Х., Ципинова А.Х., Пачев О.М., Азизов И.К. Люминесцентные исследования механизма спектральной сенсибилизации галогенидов серебра красителями // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. – 1996. – № 1. – С. 201.

12. Ципинова А.Х., Азизов И.К., Карданова З.И. Потери энергии фотоэлектронов на возбуждение фотонных степеней свободы в кристаллах галогенида серебра // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2013. – Т. 3, № 1. – С. 13–15.

13. Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I., Khokonov Kh.B. Mechanical Deformation of Flat Silver Bromide Microcrystals under Illumination // Crystallography Reports. – 2012. – Т. 57, № 7. – P. 920–922.

14. Kartuzhanskii A.L., Azizov I.K. Spectral and Kinetic Differences in the Luminescence of Photographic Gelatins of Different Types // Journal of Applied Spectroscopy. – 1973. – Т. 19, № 5. – P. 1466.

15. Liev A.Kh., Kartuzhanskii A.L., Azizov I.K. Structure of the IR Emission Band of Silver Sulfide Centers in Ag Br Microcrystals // Optics and Spectroscopy. – 1984. – Т. 57, № 5. – P. 572.

References

1. Abazehov M.M., Azizov I.K., Kartuzhanskij A.L., Liev A.H. O sobstvennyh polosah fotoljuminescencii mikrokristallov AgBr fotograficheskih jemulsij // Optika i spektroskopija. 1982. T. 52, no. 2. pp. 286.

2. Azizov I.K., Kartuzhinskij A.L., Liev A.H. O strukture IK-polosy svechenija sulfidoserebrjanyh centrov na mikrokristallah AgBr // Optika i spektroskopija. 1984. T. 57, no. 5. pp. 938–939.

3. Azizov I.K., Liev A.H., Hokonov H.B. Opticheskie javlenija v ploskih mikrokristallah galogenidov serebra AgBr // Kristallografija. 2003. T. 48, no. 2. pp. 346.

4. Azizov I.K., Liev A.H.. Hokonov H.B. Opticheskie javlenija v ploskih MK galogenidov serebra // Kristallografija. 2002. no. 6. pp. 346.

5. Azizov I.K., Belimgotov B.A. Ljuminescencija galogenidov serebra pri komnatnoj temperature // Vestnik Dagestankogo nauchnogo centra RAN. 2001. no. 12. pp. 42.

6. Azizov I.K., Cipinova A.H. Mehanizm fotoliza v mikrokristallah galogenida serebra // Vestnik Dagestanskogo nauchnogo centra RAN. 2002. no. 1. pp. 37.

7. Azizov I.K. Osobennosti ljuminescencii galogenidoserebrjanyh jemulsij s fotograficheski aktivnymi dobavkami // Dissertacija na soiskanie uchenoj stepeni doktora fiziko-matematicheskih nauk. Nalchik, 2002.

8. Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I., Cipinova A.H. Nanorazmernye jeffekty v fotochuvstvitelnyh kristallah galogenidov serebra // Izvestija Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. 2011. T. 1, no. 3. pp. 9–12.

9. Kartuzhanskij A.L., Azizov I.K. Spektralnye i kineticheskie razlichija ljuminescencii fotograficheskih zhelatin raznyh tipov // Zhurnal prikladnoj spektroskopii. 1973. T. 19, no. 5. pp. 872.

10. Liev A.H., Kartuzhanskij A.L., Azizov I.K. O strukture IK-polosy svechenija sulfidoserebrjanyh centrov na mikrokristallah AgBr // Optika i spektroskopija. 1984. T. 57. pp. 938.

11. Liev A.H., Cipinova A.H., Pachev O.M., Azizov I.K. Ljuminescentnye issledovanija mehanizma spektralnoj sensibilizacii galogenidov serebra krasiteljami // Vestnik Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. 1996. no. 1. pp. 201.

12. Cipinova A.H., Azizov I.K., Kardanova Z.I. Poteri jenergii fotojelektronov na vozbuzhdenie fotonnyh stepenej svobody v kristallah galogenida serebra // Izvestija Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. 2013. T. 3, no. 1. pp. 13–15.

13. Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I., Khokonov Kh.B. Mechanical Deformation of Flat Silver Bromide Microcrystals under Illumination // Crystallography Reports. 2012. T. 57, no. 7. pp. 920–922.

14. Kartuzhanskii A.L., Azizov I.K. Spectral and Kinetic Differences in the Luminescence of Photographic Gelatins of Different Types // Journal of Applied Spectroscopy. 1973. T. 19, no. 5. pp. 1466.

15. Liev A.Kh., Kartuzhanskii A.L., Azizov I.K. Structure of the IR Emission Band of Silver Sulfide Centers in Ag Br Microcrystals // Optics and Spectroscopy. 1984. T. 57, no. 5. pp. 572.

Рецензенты:

Ахкубеков А.А., д.ф.-м.н., профессор, ученый секретарь Совета по защите диссертаций ФБГОУ КБГУ, г. Нальчик;

Мустафаев Г.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой компьютерных технологий и интегральных схем ФБГОУ КБГУ, г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 15.04.2015.