

В.В. Свиридов, Г.А. Браницкий, С.К. Рахманов

ФОТОЛИЗ И ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

ВВЕДЕНИЕ

Исследование закономерностей фотолиза и других химических превращений галогенидов серебра представляет интерес не только в связи с тем, что эти вещества являются основными компонентами фотографических слоев, но и по ряду других причин. Во-первых, существенно то, что галогениды серебра — удобные модельные объекты изучения закономерностей начальных и глубоких стадий фотолиза и радиолиза ионных кристаллов. Во-вторых, на их примере можно проследить за закономерностями плохо изученного класса химических реакций восстановления труднорастворимых веществ в водной среде (сведения по этому вопросу в настоящее время, по существу, ограничиваются тем, что известно о закономерностях процессов проявления фотослоев). Многие результаты исследований, накопленные химией фотографических процессов о свойствах галогенидов серебра, имеют непосредственное значение для фотохимии и химии твердого тела, проливая свет на фундаментальные закономерности химических превращений твердых тел под влиянием различных воздействий.

Галогениды серебра — традиционные объекты исследований, выполняемых в БГУ с начала шестидесятых годов. В книге В.В. Свиридова [1], опубликованной в 1964 году, впервые в научной литературе были проанализированы известные из литературы сведения о свойствах галогенидосеребряных фотографических систем под тем углом зрения, в какой мере и каким образом они проливают свет на закономерности фотолиза кристаллов галогенидов серебра, сопоставлены сходство и различия фотолиза и радиолиза галогенидов серебра и других соединений серебра, сформулированы некоторые соображения о природе фотографической чувствительности

ти галогенидосеребряных систем. В развитие анализа представлений о механизме фотохимических и радиационно-химических превращений галогенидов серебра в [2–5] рассмотрен вопрос о роли химической природы твердых соединений металлов в определении направления их фото- и радиационно-химического разложения и механизма этих процессов.

1. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА И ДРУГИХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

В 1960–1973 гг. исследовались в сопоставимых условиях процессы формирования и роста частиц твердой фазы (серебра) при фотолизе галогенидов серебра — хлорида, бромиды и йодида серебра, и фотолизе и радиолизе ряда других его солей — оксалата, роданида и сульфата (диссертации Г.А. Браницкого, 1965; Т.Н. Воробьевой, 1973; Т.М. Пушкаревой, 1973 и публикации [6–16]). Закономерности этих процессов сравнивались с закономерностями процесса термического разложения оксалата серебра (Г.А. Браницкий, Т.Н. Воробьева [17, 18]). Во всех случаях формирование частиц серебра происходит преимущественно на дефектных участках поверхности кристаллов. Образующиеся частицы серебра декорируют ступени роста, границы блочной структуры, участки выхода дислокаций на поверхность кристаллов и области вблизи таких участков. Такая локализация в наибольшей степени проявляется при термическом разложении оксалата серебра и менее выражена при фотолизе галогенидов. Общая концентрация частиц серебра на ранних стадиях разложения кристаллов при фотолизе и термолизе кислородсодержащих солей и термолизе оксалата серебра ($1-2 \cdot 10^3$ тыс./мм²) оказывается в 10–100 раз большей, чем при фотолизе галогенидов. Характерно, что во всех случаях рост частиц серебра прекращается после достижения ими определенного размера — десятков и сотен нанометров для разных случаев и далее становится заметной агрегация частиц, наиболее ярко выраженная при фотолизе галогенидов. Прекращение роста частиц, очевидно, связано с тем, что первоначально растущие частицы находятся в тесном контакте с матрицей — разлагающимся кристаллом, но далее происходит перестройка границы контакта и она перестает быть когерентной.

Фотолиз кристаллов солей серебра, находящихся в контакте с водной средой, протекает с участием гидратированных поверхностных ионов Ag^+ и ионов, перешедших в раствор, и вследствие этого частицы серебра образуются и растут с большей скоростью и достигают больших размеров.

Важной особенностью фотолиза и радиолиза изучавшихся кристаллов солей серебра и термолиза оксалата этого металла является то, что

новые частицы серебра преимущественно образуются вблизи ранее сформировавшихся, как правило, на некотором расстоянии от последних. Этот эффект наиболее ярко выражен в случае термоллиза оксалата серебра. Причина данного явления может быть связана с тем, что образующиеся частицы твердой фазы деформируют ближайшие участки кристалла, вызывая появление в них различных дефектов (возможно, и дислокаций), что повышает вероятность образования новых частиц в этой деформированной зоне.

Полученные результаты пролили свет на природу увеличения скорости термического разложения оксалата серебра после предварительного облучения, вызывающего образование частиц фотолитического серебра. Оказалось, что при прогреве облученных кристаллов не наблюдается простое продолжение роста фотолитических частиц, и, таким образом, их нельзя рассматривать как зародыши новой фазы, увеличивающиеся в размере при термоллизе. Более того, происходит ярко выраженный дрейф фотолитических частиц по поверхности кристаллов и их агрегация. Можно полагать, что причина ускорения термоллиза в результате предварительного облучения заключается в появлении под действием фотолитических частиц большого количества дефектных участков на поверхности кристаллов, где с повышенной вероятностью формируются частицы серебра при термоллизе. Появление дефектных участков вблизи сформировавшихся частиц серебра, как можно полагать, является основной причиной S-образного характера кинетических кривых термоллиза оксалата серебра (как облученного, так и необлученного). Скорость реакции по мере ее протекания увеличивается вследствие того, что при этом увеличивается общее количество частиц серебра, растущих в каждый данный момент времени (до прекращения этого роста) и соответственно увеличивается поверхность границы контакта между растущими частицами и разлагающимся кристаллом соли, на которой реализуется каталитическое действие серебра на реакцию термоллиза.

В работах, выполненных в 1963–1980 гг. (диссертации Н.И. Купцевич, 1968; Г.П. Шевченко, 1971; Т.Н. Воробьевой, 1973; В.Г. Соколова, 1980; Г.А. Рагойши, 1982; обзоры [4, 5, 19–23] и ряд публикаций [24–28]), было показано, что процесс формирования частиц серебра при фотовосстановлении ионов Ag^+ на поверхности твердого сенсibilизатора — диоксида титана характеризуется особенностями, сходными с особенностями процесса формирования фотолитических частиц серебра на поверхности кристаллов оксалата и других кислородсодержащих солей серебра: образуется большое количество частиц серебра, быстро прекращающих свой рост, причем их концентрация намного больше, чем при фотолизе галогенидов. Особенностью фотопревращения ионов Ag^+ , сенсibilизированного

оксидами титана и цинка, является то, что при отсутствии в системе акцепторов радикалов ОН фотовосстановление ионов серебра сопровождается их фотоокислением до Ag(II) , а далее следует фотовосстановление Ag(II) до нерастворимой формы Ag(I) и фотоокисление Ag(0) до Ag(I) .

Результаты исследований сенсibilизированного фотопревращения ионов Ag^+ были дополнены результатами изучения фотохимических превращений других соединений, протекающих как на поверхности твердых сенсibilизаторов, так и в объеме раствора (диссертации Г.Л.Шукина, Н.И.Кунцевич, Г.П.Шевченко, работы Л.В. Потаниной, 1964–1971).

Значительный интерес представляют результаты исследований фотохимических превращений, протекающих в тонких пленках совместно напыленных галогенидов серебра и меди (I), представляющих собой наногетерогенные системы с размером зерен галогенидов AgCl , AgBr , CuCl , CuBr порядка 30–50 нм (диссертация А.А. Кузьмичева, 1984; публикации [29–31]). Фотолиз в этих системах с образованием наночастиц серебра протекает существенно более эффективно, чем фотолиз пленок AgCl и AgBr , что обусловлено химическим связыванием фотолитического галогена с CuHal с образованием нанофазы CuHal_2 . При нагревании или облучении длинноволновым светом восстанавливается исходное состояние системы в результате взаимодействия CuHal_2 с фотолитическим серебром. Таким образом, как оказалось, пленки AgHal-CuHal обладают фотохромными свойствами. Была показана возможность их использования для записи голограмм.

Рассмотренное исследование фотохромных систем явилось развитием, с одной стороны, работ по фотохимии галогенидов серебра, с другой же стороны, продолжением начатых ранее в БГУ исследований фотохромных свойств систем на основе смешанных халькогенидогалогенидов серебра и ртути (Т.П. Каратаева, 1964–1973) и халькогенидогалогенидов ртути (диссертация Т.М. Леоновой, 1970). В обоих случаях фотохромные свойства обусловлены не глубоким фотолизом с образованием частиц новой твердой фазы, а фотохимическим генерированием центров окраски, возможность накопления которых в большой концентрации связана со специфической особенностью структуры халькогенидогалогенидов.

В дальнейшем (диссертация Н.Н. Григоренко, 1992; работы Т.П. Каратаевой, 1982–1992) подробно исследованы фотохромные свойства, обнаруженные в нашем научном коллективе, наногетерогенных систем $\text{CdHal}_2\text{-CuHal}$, $\text{PbHal}_2\text{-CuHal}$, где Hal-Cl , Br , и ряда других.

К работам по фотохимии систем, содержащих галогенид меди, при-
мыкает исследование фотохимических превращений в системе CuCl_2 – поливинилловый спирт, а также в аналогичной системе, содержащей FeCl_3 (дис-

сертация О.Ф. Сырец, 1987). Это исследование позволило установить, что данные системы можно использовать для получения термопроявляемых фотографических слоев, пригодных, в частности, для записи голограмм.

2. СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОСЛОЕВ

Работам в названном направлении предшествовало исследование свойств желатиновых слоев, в которых функцию светочувствительного вещества выполняет ацетиленид серебра Ag_2C_2 (диссертация В.Д. Сташонка, 1968; публикации [32, 33]). При действии света в них, так же как и в AgHal слоях, образуется скрытое изображение, которое может быть усилено при проявлении. Видимое изображение имеет удовлетворительное качество, но однако светочувствительность слоев невелика, а возможности регулирования фотографических характеристик весьма ограничены. Основная причина этого, как можно полагать, заключается в том, что при действии света на микрокристалл бромида серебра в нем образуется малое количество (один или несколько) центров скрытого изображения (ЦСИ), в то время как в случае ацетиленида серебра формируется гораздо большее количество ЦСИ в одном фотоэмульсионном зерне, что обуславливает снижение эффективности использования световой энергии на образование частиц серебра, достигающих минимальных размеров ЦСИ, способных инициировать процесс проявления.

Одно из направлений исследований галогенидосеребряных фотослоев, с которого были начаты работы, касалось выявления возможности и условий получения несеребряных изображений (изучавшаяся в нашем коллективе проблема получения фотографических изображений с использованием несеребряного проявления рассмотрена в отдельной статье данного сборника [34]) на промышленных галогенидосеребряных слоях, которые изготавливались по используемой в промышленности технологии, но содержали существенно уменьшенное количество галогенида серебра, недостаточное для получения изображения требуемой оптической плотности (докторская диссертация Г.А. Брашицкого, 1987; диссертации Г.К. Левчука, 1981; Г.В. Егоровой, 1984; А.В. Капарихи, 1987; Ю.С. Полякова, 1990; работы Л.П. Рогача, Т.В. Гаевской, Л.И. Степановой, Г.П. Шевченко, Д.Л. Руткевича и др., содержание которых рассмотрено в обзорах [21, 22, 35] и в публикациях [36–48]).

Как оказалось, галогенидосеребряные слои не могут быть непосредственно проявлены в несеребряных проявителях без очень существенной потери светочувствительности, и необходимо вначале получить на них слабое серебряное изображение путем обычного химического проявления, после

чего это изображение дополнительно проявляется (усиливается) в несеребряном физическом проявителе, обеспечивающем осаждение на частицы серебра меди, никеля (возможно и осаждение кобальта), висмута.

В зависимости от того, какой восстановитель используется для осаждения неблагородного металла на поверхность серебра, формирующего слабое изображение в проявленном фотослое, осаждение этого металла происходит либо непосредственно в отфиксированном после проявления слое, либо только после дополнительной операции активирования серебра, которая состоит в его окислительно-восстановительном переосаждении: вначале серебро конвертируется в галогенид путем его окисления в водном растворе (например, $K_3Fe(CN)_6$ в присутствии галогенид-ионов) и затем галогенид серебра восстанавливается вновь. Операция переосаждения серебра необходима в случаях использования наиболее интересных в практическом отношении проявляющих растворов: никель-борогидридного, медь-борогидридного и медь-формальдегидного. Усиление без переосаждения первоначально образующегося серебряного изображения можно проводить при осаждении меди из растворов, содержащих в качестве восстановителя комплексы Fe(II), Ti(III) или аскорбиновую кислоту, и при осаждении висмута из раствора, содержащего комплексы Ti(III).

Опыты с модельными серебряными электродами (они формировались из пленок AgBr) позволили установить причину пассивности серебра изображения в отфиксированном фотослое в реакциях химического осаждения неблагородных металлов. Установлено, что обработка электрода раствором тиосульфата приводит к образованию на нем тонкого слоя Ag_2S в количестве, соответствующем нескольким монослоям, наличие которого и вызывает резкое торможение электрохимического окисления восстановителей, не активных по отношению к серебру после фиксации фотослоя. В то же время комплексы металлов Fe(II) и Ti(III), а также и аскорбиновая кислота окисляются на этом электроде в той области потенциалов, в какой происходит их окисление на чистой поверхности серебра. Без дополнительного перенапряжения происходит также и катодное восстановление ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} на ингибированном электроде. Таким образом необходимость переосаждения серебра, на котором не осаждается никель и медь из растворов, содержащих борогидрид или формальдегид, связана с селективным ингибированием каталитической активности серебра поверхностной пленкой сульфида Ag_2S по отношению только к процессам окисления этих восстановителей. В процессе конвертирования по схеме



происходит освобождение поверхности серебра от адсорбированного сульфида и поэтому появляется каталитическая активность, характерная для чистой поверхности серебра.

Использование рассмотренного процесса усиления слабого серебряного изображения позволяет до 10 раз уменьшить содержание серебра в фотослое по сравнению с его содержанием в промышленных фотоматериалах, без заметного уменьшения их фотографической чувствительности (ФЧ) и ухудшения качества изображений. Практическое использование такого усиления, в частности, представляет интерес при получении малоусадочных фотошаблонов, которые при использовании обычных фотографических слоев из-за большой толщины слоя желатины подвергаются заметной усадке при хранении. Наибольшую коррозионную стабильность имеет изображение из висмута, которое в этом отношении не отличается от серебряного и может храниться многие годы без заметного ослабления.

3. ПРОЦЕСС ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА

Оптическая плотность проявленного изображения зависит от количества зерен серебра на пути луча и коэффициента ослабления за счет поглощения одним зерном. В тех случаях, когда размер зерен больше 26 нм, дальнейшее увеличение их размеров не сказывается на оптической плотности, так как внутренний объем зерен не участвует в процессе поглощения. Это означает, что определенная часть серебра, находящаяся внутри больших серебряных зерен, а также в частицах, экранированных от светового луча расположенными выше зернами, не участвует в поглощении света. Отсюда следует, что должна существовать зависимость между оптической плотностью изображения и размером проявленных зерен. Кроме того, на эту величину оказывает влияние форма проявленных зерен и характер (компактность) распределения в них отдельных нитевидных образований, состоящих из нанокристаллов серебра.

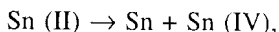
Сравнение экспериментально получаемого и теоретически возможного значения кроющей способности серебра проявленного изображения указывает на существование потенциальной возможности значительно увеличить кроющую способность крупнозернистых фотоэмульсий, если каким-либо образом уменьшить размер зерен проявленного изображения. При этом должна увеличиваться и ФЧ.

Рассматриваемая возможность усиления изображения реализована в нашем научном коллективе посредством химического окислительно-

восстановительного диспергирования серебряных зерен, образующихся при проявлении. Результаты исследования окислительно-восстановительного диспергирования рассмотрены в докторской диссертации С.К. Рахманова, 1997; в диссертациях Г.М. Корзуна, 1989; В.В. Беленкова, 1991; А.В. Врублевского, 1991; а также в публикациях [49–69].

Первая стадия операции усиления проявленных фотослоев представляет собою окисление серебряных частиц в растворе окислителей, обеспечивающих их полное превращение в галогенид серебра. Вторая стадия усиления заключается в восстановлении образовавшихся частиц галогенида при действии сильного восстановителя, способного обеспечить некаталитическое восстановление ионов Ag^+ в среде, в которой происходит частичное растворение галогенида серебра.

Окисление серебра проводится в растворе, содержащем окислитель феррицианид и большую концентрацию галогенид-ионов Br^- , Cl^- или J^- . В этих условиях продуктом реакции является соответствующий галогенид, нанокристаллы которого образуют компактные конгломераты подобно исходному серебру. В качестве восстановителя используется либо борогидрид, либо хлорид олова (II), причем реакция идет в растворе, содержащем определенное количество лигандов – роданид-ионов. Реакция восстановления с участием Sn(II) сопровождается диспропорционированием:



в результате чего олово соосаждается с серебром в количестве до 40 ат. %.

Компоненты восстанавливающего раствора сбалансированы таким образом, чтобы восстановление ионов серебра, перешедших в раствор, происходило на очень небольшом расстоянии от поверхности кристаллов галогенида, но не непосредственно на этой поверхности. При этом происходит формирование не соприкасающихся непосредственно между собою нанокристаллов серебра, размер которых находится в пределах менее 10-40 нм и зависит от состава восстанавливающего раствора. Однако, как правило, первичные зерна, в особенности на поверхности фотослоя, не подвергаются полному диспергированию. Часть восстановленного серебра образует компактные конгломераты нанокристаллов, которые поглощают свет подобно исходным частицам серебра. В конечном итоге в результате диспергирования крупные зерна проявленного серебра, уменьшенные в размере, оказываются окруженными ореолом серебряных наночастиц. Уменьшение доли серебра, входящего в состав крупных его конгломератов, в которых свет полностью поглощается только поверхностным их слоем, с одной стороны, и увеличение общей площади, которую занимают поглощающие свет частицы за счет появления ма-

лых наночастиц, с другой стороны, и обеспечивает повышение кроющей способности и, соответственно, рост ФЧ.

Диспергирование можно проводить и в растворе, содержащем одновременно окислитель — феррицианид и восстановитель — борогидрид, которые медленно реагируют между собою. При этом происходит полное диспергирование с образованием монодисперсных нанокристаллов серебра.

Следует отметить, что диспергирование, приводящее к значительному расширению площади, по которой рассредоточиваются наночастицы диспергированного серебряного агрегата, ухудшает гранулярность изображения и уменьшает разрешающую способность. Это и определяет верхнюю границу коэффициента усиления, которую имеет смысл получать при практическом использовании диспергирующего усиления. Ниже будут приведены данные об изменении количественных параметров фотослоев при диспергирующей их обработке с учетом того, чтобы при достигаемой величине усиления не ухудшалось требуемое для данного типа фотослоя качество изображения.

При разных условиях диспергирования можно получать различные зависимости коэффициента усиления (отношения оптической плотности диспергированного изображения к исходной оптической плотности) от оптической плотности исходного изображения, пропорциональную, когда в широком диапазоне исходных оптических плотностей изображение усиливается равномерно, субпропорциональную, когда сильнее усиливается слабое изображение, и сверхпропорциональную, когда сильнее усиливаются большие оптические плотности исходного изображения. Это имеет значение для регулирования коэффициента контрастности изображения.

Не анализируя подробно вопрос об эффективности диспергирующего усиления, отметим, что коэффициент усиления может варьироваться в широких пределах от 1–1,5 до 8–10, что в значительной мере зависит от размера фотоэмульсионных кристаллов галогенида серебра. Эта эффективность снижается при уменьшении размеров этих кристаллов и в случае ультрадисперсных фотоэмульсий становится незначительной.

Повышение оптической плотности изображения в результате диспергирования обуславливает рост чувствительности фотографических слоев в 2–10 раз для разных типов фотослоев. Возможно эффект усиливающего диспергирования использовать и для снижения содержания серебра в фотослое. Одинаковые фотографические параметры были получены на промышленных фотослоях, содержащих 8–10 г серебра на м², и фотослоях, приготовленных по той же технологии, с уменьшенным до 1 г содержанием серебра. Это открывает перспективу существенного уменьшения расхода серебра в фотоматериалах, предназначенных для технических целей и для использования в медицинской практике.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИХРОМНЫХ (МНОГОЦВЕТНЫХ) ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ЧЕРНО-БЕЛЫХ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ СЛОЯХ

Черно-белые фотографические материалы не предназначены для получения цветных изображений. В отличие от цветных фотоматериалов, в которых изображение формируется из красителей, в черно-белых слоях оно формируется из нитевидных частиц серебра, которые поглощают свет всех длин волн видимого спектра неселективно. Существует большое разнообразие методических приемов трансформирования серебра в окрашенные вещества, но и в этом случае изображение оказывается не цветным, а монохромным.

К моменту начала наших исследований с AgHal-слоями было известно, что коллоидные растворы серебра, получаемые при восстановлении ионов Ag^+ в водной среде или неорганических стеклах, могут иметь различную окраску, зависящую от размеров и формы частиц. Выполненные в нашем научном коллективе исследования (1985г.) показали, что формирование коллоидных частиц серебра с регулируемыми размерами и формой можно осуществить как на обычных промышленных черно-белых AgHal-фотослоях, так и на фотослоях с меньшим до 4–5 раз содержанием серебра. Итогом работы, выполненной в период с 1985 по 1993 годы, явилось создание четырех вариантов ранее неизвестного фотографического процесса получения полихромных изображений на черно-белых фотослоях с регулируемой в широких пределах цветовой гаммой без использования окрашенных пигментов и красителей. Результаты этих исследований рассматриваются в докторской диссертации Г.А. Браницкого, 1987; в диссертациях О.В. Сергеевой, 1988; М.В. Артемьева, 1990; а также в публикациях [70–77].

Результаты рассматриваемых исследований, а также исследований в области создания новых типов фоточувствительных систем с несеребряным физическим проявлением были отмечены в 1990 году Американским фотографическим обществом (SPSE) присуждением Г.А. Браницкому специальной награды — медали Косара.

Из накопленного экспериментального материала следует, что полихромные изображения могут быть сформированы при определенных условиях химико-фотографической обработки как экспонированных черно-белых AgHal-слоев, так и таких же слоев, но проявленных и отфиксированных после экспонирования.

Кратко охарактеризуем разработанные варианты процессов получения полихромных изображений. К ним, прежде всего, относится процесс, в котором ЦСИ трансформируются не в нитевидные, а в коллоид-

ные частицы серебра непосредственно при обработке экспонированного фотослоя в проявляюще-фиксирующем растворе, содержащем в качестве растворителя микрокристаллов (МК) AgHal роданид калия.

Подобный процесс реализуется на фотослоях с тонким эмульсионным слоем, содержащим уменьшенное по сравнению с обычным количество галогенида серебра ($\sim 1 \text{ г/м}^2$) в виде монодисперсных МК с размерами в пределах 100–200 нм. Малое содержание AgHal позволяет уменьшить количество ярусов МК в фотослое и этим уменьшить различие в условиях поглощения света фотоэмульсионными МК, находящимися в поверхностных и глубинных ярусах.

Было установлено, что при определенном образом сбалансированной скорости растворения МК в фотослое и восстановлении переходящих в раствор комплексов серебра, на ЦСИ происходит образование монодисперсных частиц серебра, размеры (в интервале 50–350 нм) и концентрация которых, определяющие окраску изображения, находятся в зависимости от величины экспозиции. Найдены условия, позволяющие в широких пределах регулировать цветовые оттенки различных элементов изображения.

При больших экспозициях на каждом МК образуется в среднем более одного ЦСИ и, соответственно, количество формирующихся частиц серебра превышает количество МК на данном участке слоя. При малых экспозициях ЦСИ образуются только в части кристаллов AgBr. Поэтому в формировании частиц серебра участвуют не только ионы Ag^+ , принадлежащие кристаллу, в котором образовались ЦСИ, но и переходящие в раствор из соседних кристаллов. Растущие частицы серебра имеют, как правило, сферическую форму, хотя, как было показано, существует возможность получать нанокристаллы серебра с выраженной огранкой и не строго изометрические. Исследованы спектры поглощения проявленных данным способом фотослоев и установлена их взаимосвязь с размерами частиц серебра.

Существуют возможности воздействия на вид спектра частиц различного размера путем введения в проявляющий раствор адсорбирующихся на частицах серебра примесей, а также путем предваряющей экспонирование обработки фотослоя раствором, содержащим эффективный акцептор галогена – NaNO_2 . Путем изменения условий проявления и составов растворов удается варьировать цветовые оттенки одного и того же участка изображения, получаемого через один и тот же негатив.

Было проведено систематическое исследование характера взаимосвязи между структурой проявленного фотослоя с различным размером МК и цветовыми характеристиками изображения, которые зависят не

только от размеров частиц серебра, но и от распределения их по размерам, а также формы и наличия на частицах серебра поверхностного слоя иного химического состава.

Наряду с рассмотренным процессом получения полихромных изображений, основанным на регулируемом формировании частиц серебра различного размера при использовании обычных приемов восстановления галогенида серебра, полихромные изображения могут также получаться путем окислительно-восстановительного диспергирования первоначально полученного обычным способом серебряного изображения. Разработано три способа получения таким образом полихромных изображений.

1. Проявленное изображение, состоящее обычно из нитевидного серебра, подвергается окислительной обработке в сильнощелочном растворе $K_3[Fe(CN)_6]$. При этом в зависимости от количества серебра в различных микроучастках изображения образуется ферроцианид с разным содержанием серебра и щелочного металла $Ag_xK_{4-x}[Fe(CN)_6]$, который, кроме того, частично гидролизуется под влиянием щелочи, что влияет на его спектр поглощения. Далее образовавшийся продукт конвертирования галогенида серебра обрабатывается комплексом Fe(II)-цитрат или смешанным цитратно-трилонатным комплексом, способным восстанавливать серебро и реагировать с образовавшимся в слое ферроцианидом. Продукт реакции на участке характеристической кривой с малой оптической плотностью серебряного изображения быстро восстанавливается с образованием монодисперсного серебра, размеры частиц которого заметно различаются для участков фотослоя с различным значением D . На участках фотослоя, соответствующих участку характеристической кривой со средними значениями D , ферроцианид серебра при непродолжительном времени воздействия восстановителя вообще не восстанавливается и на них наблюдается пробел, который, однако, при увеличении времени восстановления постепенно заполняется серебром. При этом на участке характеристической кривой с большими первоначальными значениями D восстановление до ультрадисперсного серебра сопровождается образованием продуктов взаимодействия гидролизованых ферроцианидных ионов с ионами или комплексами Fe(II), что обуславливает появление различных оттенков окраски на разных участках фотослоя.

В зависимости от концентрации компонентов окисляющего раствора и раствора восстановителя, а также от времени той или другой обработки можно получать на отдельных участках фотослоя с различными значениями D исходного проявленного изображения наборы наночастиц серебра различного размера (2–20 нм) и не только сферической, но и несферической формы, что отражается на спектре поглощения таких частиц в составе фотослоя.

Различные размеров частиц серебра, образующихся на участках изображения с разной первоначальной D , можно приписать тому, что этот размер уменьшается при увеличении локальной концентрации серебра в отдельных участках фотослоя, так как это обуславливает повышение концентрации ионов серебра в растворе вблизи кристаллов восстанавливаемого ферроцианида серебра.

2. Полихромное изображение можно получить также путем обработки первоначально полученного серебряного изображения раствором, содержащим одновременно окислитель $Fe(CN)_6^{3-}$ и восстановитель VH_4^+ , медленно реагирующий с окислителем в гомогенной среде. В этом случае первоначально образуется бесцветный продукт, представляющий комплекс цианидного соединения серебра с борогидридом, который при контакте с водой разлагается с образованием частиц серебра с размерами, как и в предыдущем случае, зависящими от локального содержания серебра в различных участках проявленного изображения.

3. Третий способ получения полихромного изображения основан на диспергировании первоначально образующегося серебра и предусматривает конвертирование серебра изображения в фотослое, проявленном обычным методом, в иодид. Это достигается обработкой проявленных фотослоев раствором йода в KI. Далее иодид серебра восстанавливается до серебра в обычных фотографических проявителях. Такое восстановление, приводящее к образованию полихромного изображения, протекает только при освещении образца конвертируемого изображения лампой накаливания, что обуславливает появление фотолитического серебра, катализирующего этот процесс.

Рассмотренные примеры формирования полихромных изображений на AgHal-слоях представляют интерес, выходящий за рамки практической фотографии, способствуя накоплению сведений о путях и условиях получения ультрадисперсного серебра с заданным размером, формой и структурой поверхности зерен и характеризующегося различными целенаправленно регулируемые оптическими свойствами.

5. МОДИФИЦИРОВАННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОСЛОЕВ

Уровень дискриминации экспонированных и неэкспонированных участков галогенидосеребряных фотослоев при каталитическом химическом восстановлении содержащихся в желатиновой матрице микрокристаллов AgHal определяется не только природой образующихся при химической сенсibilизации и последующем экспонировании ЦСИ, но и

условиями проведения самого процесса химического восстановления. Последнее определяется сущностью фотографического эффекта на галогенидах серебра, для реализации которого необходимо формирование светочувствительного слоя, его селективное экспонирование и химическое проявление. Отсутствие баланса названных стадий во многих случаях определяет нереализуемость потенциальной предельной чувствительности фотослоев, характеризующейся числом эмульсионных микрокристаллов AgHal , содержащих ЦСИ с размером, не уступающим минимальному. Наиболее распространенная причина нарушения указанного баланса, имеющего место даже в случае современных фотослоев, выпускаемых ведущими фирмами, заключается в недостаточной эффективности процесса селективного химического восстановления галогенида серебра в желатиновой матрице.

В результате исследования, выполненного в нашем научном коллективе в 1990–1997 гг. (докторская диссертация С.К.Рахманова, 1997; диссертации А.В. Врублевского, Д.С. Коктыша, 1997; публикации [78–85]), установлено, что за счет направленного изменения составов восстанавливающих растворов может быть обеспечено повышение ФЧ галогенидосеребряных фотослоев (рентгеновских материалов медицинского и технического назначения, фототехнических и любительских пленок) до 10 и более раз по сравнению с соответствующей величиной, достигаемой при использовании стандартных проявителей. Показано, что указанный эффект, величина которого не имеет известных аналогов, определяется повышением эффективности процесса химического восстановления микрокристаллов AgHal на экспонированных участках фотослоя за счет облегчения переноса электронов от молекул (ионов) восстанавливающего агента в зону реакции восстановления галогенида серебра и снижения, благодаря этому, энергии активации названной реакции.

Повышение ФЧ галогенидосеребряных фотослоев в рамках выполненных экспериментов достигнуто за счет использования в составах восстанавливающих растворов следующих основных функциональных добавок: 1) дополнительного восстанавливающего агента, обеспечивающего реализацию суперрадикального эффекта при химическом восстановлении AgHal ; 2) лигандов ионов Ag^+ , способствующих частичному переводу этих ионов с поверхности микрокристаллов галогенидов серебра в раствор; 3) азотсодержащих соединений, частично ингибирующих процесс химического восстановления AgHal на неэкспонированных участках фотослоя и ускоряющих его на экспонированных; 4) полимеров, способных эффективно взаимодействовать с поверхностью микрокристаллов галогенида серебра и содержащимися на этой поверхности ЦСИ и центрами вуали, катализирующими процесс химического восстановления AgHal . Бла-

годаря наличию в составе восстанавливающих растворов комплекса названных добавок, обеспечивается вовлечение в процесс формирования видимого изображения дополнительного числа микрокристаллов галогенида серебра, содержащих малоатомные ЦСИ, не катализирующие химическое восстановление AgHal в условиях стандартного проявления фотослоев. При этом соответствующее активирование данных центров достигается при их расположении как на поверхности, так и в глубине микрокристаллов галогенида серебра.

В силу универсальности рассматриваемого подхода к модифицированию процессов химического проявления галогенидосеребряных фотослоев, физическая сущность которого заключается, как это следует из сказанного выше, в увеличении массы формирующего изображение серебра при фиксированной экспозиционной дозе, он нашел реальное применение при проведении в целом ряде клиник республики медицинской рентгенодиагностики в условиях снижения в несколько раз лучевой нагрузки на пациентов и медперсонал, а также при регистрации излучения содержащих радиоактивные изотопы т.п. "горячих частиц". В последнем случае максимальный эффект повышения ФЧ галогенидосеребряных слоев, составляющий более 30 раз, достигнут при одновременной реализации процессов модифицированного химического проявления и рассмотренных выше процессов окислительно-восстановительного диспергирования серебра в желатиновой матрице.

6. МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ФОТОГРАФИЧЕСКОМ ПРОЯВЛЕНИИ

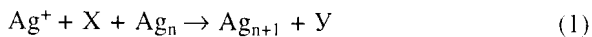
Хотя природа ЦСИ изучалась в большом количестве работ, однако они не внесли полной ясности в вопросы о природе этих центров, о факторах, определяющих их устойчивость и каталитическую активность.

Не вызывает сомнения, что в состав ЦСИ входит лишь несколько атомов серебра. Эти центры образуются либо в результате непосредственного фотолиза галогенида серебра, либо (в случае химически сенсibilизированных фотослоев) в результате фотоагрегации кластеров меньшего размера, образующихся в процессе приготовления фотослоя, не обладающих активностью и устойчивостью в проявляющих растворах. Однако открытым остается вопрос о том, является ли ЦСИ просто малым серебряным кластером, или же этот кластер представляет собой составную часть более сложного образования. Если считать, как это обычно делают, что ЦСИ — это малоатомный кластер, содержащий не менее четырех атомов серебра, то в таком случае открытым остается вопрос о том, каким

образом малоатомный кластер может сохраняться длительное время после экспонирования в фотоэмульсионном зерне и — главное — каким образом он сохраняется при приведении в контакт экспонированного фотоэмульсионного слоя с раствором проявителя, несмотря на малый размер. Закономерность такого вопроса определяется тем, что изолированные малоатомные кластеры серебра в водной среде очень быстро окисляются кислородом воздуха, а кластеры Ag_n самого малого размера, состоящие из нескольких атомов, кроме того, быстро химически взаимодействуют с водой.

В нашем научном коллективе были выполнены квантово-химические расчеты (В.С. Гурин, А.Л. Рогач, 1995–1997), проливающие свет на специфику строения кластеров в составе ЦСИ. Расчеты полуэмпирическими и неэмпирическими методами молекулярных орбиталей малых кластеров серебра (Ag_n , $n \leq 13$) с присоединенными атомами серы и кислорода разных геометрических конфигураций, которые могут моделировать малоатомные центры чувствительности фотослоя и ЦСИ, показали, что кластеры с гетероатомами O и S характеризуются большей стабильностью и более значительной электроноакцепторной способностью по сравнению с изолированными кластерами Ag_n . Этот результат вместе с результатами, рассмотренными в литературе о роли сернистосеребряных центров в химически сенсибилизированных микрокристаллах фотослоя, в формировании ЦСИ, позволяет предполагать, что ЦСИ — это кластер на поверхности фотоэмульсионного кристалла, стабилизированный за счет компонентов контактирующей с ним среды, а также галогенидосеребряной матрицы. Существенный вклад в стабилизацию ЦСИ вносит и хемосорбированная желатина. Таким образом, ЦСИ — это не просто кластер серебра, а более сложное образование, в состав которого входит кластер Ag_n .

При рассмотрении характера функционирования ЦСИ в каталитических реакциях химического восстановления галогенидов серебра имеет смысл учитывать как термодинамический фактор, влияющий на стабильность модифицированных серебряных кластеров, так и кинетический. Анализ особенностей процессов проявления галогенидосеребряных слоев и реакций химического осаждения серебра из водного раствора, катализируемых малыми частицами серебра, позволил сделать вывод (Г.А. Рагойша, В.В. Свиридов, 1989 [86–87]) о том, что восстановление ионов металла (серебра и других ионов при фотографическом проявлении и химическом осаждении различных металлов) может протекать в неравновесных условиях. Прежде всего обратим внимание на то, что малые частицы металла, его ионы, способные восстанавливаться, и восстановитель обычно находятся в термодинамически неизолированной системе, в которой термодинамический запрет на протекание реакции



не может реализоваться в полной мере. Наряду с реакцией (1) в реальных условиях могут протекать и, как правило, протекают другие процессы, сопряженные с (1). Нас прежде всего интересуют процессы окисления малых частиц металла (более химически активных, чем центры проявления), в которых могут участвовать молекулы кислорода, воды и лиганды, содержащиеся в растворе. В общем виде можно записать:

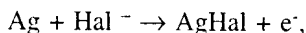


Повышение локальной концентрации ионов или частиц первичного продукта окисления восстановителя за счет реакций (2) и (3) в нанобъемах среды, в которой находятся частицы Ag_n , делает возможным протекание реакции (1). Таким образом, незапланированному протеканию реакции (1) может способствовать (хотя это на первый взгляд может показаться странным) протекание реакции окисления части малых наиболее активных частиц серебра. В данном случае наличие условий для протекания нескольких сопряженных реакций обеспечивает, по существу, появление источника энергии, вносящего вклад в увеличение свободной энергии продуктов начальной стадии реакции (1).

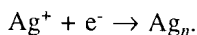
Таким образом, с учетом сказанного можно заключить, что роль ЦСИ могут выполнять и частицы, не достигшие размера, который обеспечивает их термодинамическую стабильность в системе, в которой идет реакция. Важно, чтобы эти частицы могли достаточно долго существовать и успели выполнить роль катализатора реакции восстановления, идущей при проявлении.

Заслуживают специального обсуждения результаты исследований (А.Л. Рогач, Г.А. Рагойша, 1994 [88–89]), свидетельствующие о том, что галогенид-ионы могут не только не ингибировать каталитическую активность поверхности частиц серебра, но в определенных условиях вызывать активирование малых серебряных частиц. Этот последний эффект наблюдался при изучении каталитической активности наночастиц серебра, нанесенных в малом количестве (10^{14} ат·см⁻²) на стекло и электропроводящую подложку пленочного SnO_2 -электрода, в реакции восстановления ионов серебра метолом. Адсорбция галогенид-ионов приводила к уменьшению каталитической активности частиц серебра, нанесенных на поверхность стекла. Что же касается наночастиц серебра на поверхности электропроводящих пленок, то при малой концентрации растворов, из которых производилась адсорбция ионов NaI , наблюдалось не ингибирование, а заметное увеличение каталитической активности серебра. Характерно, что усилению эффекта активирования способствует электрическое соединение двух одинаковых электропроводящих пленок, одна

из которых содержит активированные ионами Hal^- частицы серебра, другая же — неактивированные, причем в этих условиях активность неактивированного серебра становится меньшей. Данный эффект можно объяснить тем, что активированные частицы, редокс-потенциал которых при адсорбции становится более отрицательным, частично окисляются (растворяются) по реакции:



и в результате этого происходит формирование каталитически активных кластеров серебра:



Частицы с адсорбированными ионами Hal^- и не содержащие на поверхности эти ионы, находящиеся на электропроводящей подложке, образуют своеобразные наногаальванические пары, способствующие переносу серебра от одних частиц к другим.

Рассмотренные результаты представляют интерес для понимания особенностей механизма реакций, идущих не только при химическом восстановлении галогенидов серебра, но и при химическом осаждении серебра из водных растворов и других реакций химического осаждения, особенности которых рассматриваются в специальной статье данного сборника [34]. Кроме того, они представляют интерес и для понимания общих закономерностей катализа низкотемпературных реакций с помощью кластеров и малых частиц металлов.

Заключение

В связи с бурным развитием новых электронных систем записи и хранения информации области практического использования галогенидо-серебряной фотографии будут сужаться и, соответственно, будет сужаться круг научных задач, ставящих целью создавать новые системы фотографической регистрации информации. Тем не менее в ближайшие десятилетия заслуживают продолжения и углубления выполняемые в Институте физико-химических проблем работы по совершенствованию технологий проявления фотографических слоев технического и медицинского назначения.

Что касается научных аспектов проблемы фотохимии и химического восстановления галогенидов серебра, то они заслуживают дальнейшего развития как составная часть исследования фотохимии ультрадисперсных (квантоворазмерных) систем, механизма, структуры и свойств кластеров серебра, образующихся в твердотельной матрице и в растворе, а также механизма трансформации этих кластеров в нанокристаллы ме-

талла. Галогениды серебра заслуживают дальнейшего исследования как модельные твердые тела с ионной структурой, механизм фотолиза которых до настоящего времени находится в начальной стадии изучения, что делает затруднительным прогнозирование характера структурных превращений твердых веществ при действии мощных потоков излучения. Изучение процесса восстановления галогенидов серебра в водной среде целесообразно продолжить также и с учетом того, что эти реакции относятся к классу плохо изученных реакций восстановления труднорастворимых веществ, когда могут параллельно протекать процессы твердотельного восстановления и реакции с участием ионов металла, перешедших из твердого вещества в раствор.

Исследование последовательного трансформирования в системах серебро \rightarrow галогенид серебра \rightarrow серебро целесообразно расширить за счет использования других объектов исследования, сходных по характеру структурно-химических превращений. Это позволит получить сведения о закономерностях химического превращения наночастиц одной твердой фазы в наночастицы фазы другого состава, что имеет значение для развития научных основ нанотехнологии, и, кроме того, будет способствовать расширению сведений о возможности химического диспергирования твердых веществ различного химического состава без перевода их в раствор.

Заслуживает дальнейших исследований и вопрос о закономерностях формирования малых частиц серебра в полимерных матрицах. При этом будут получены сведения о возможности и путях управления оптическими свойствами ультрадисперсного серебра и других сходных металлов путем регулирования размеров и формы частиц а также химического модифицирования их поверхности.

До настоящего времени в БГУ не проводились исследования особенностей формирования и роста микрокристаллов галогенида серебра при получении фотоэмульсий. Однако большое внимание, которое уделяется в последние годы на кафедре неорганической химии и НИИ ФХП развитию методов синтеза твердых неорганических веществ с регулируемой структурой, делает актуальным для нашего научного коллектива развитие исследований по обобщению рассмотренных в литературе закономерностей формирования кристаллов галогенидов серебра в фотоэмульсиях и передачи опыта синтеза галогенидов серебра в область синтеза в водных растворах других твердых тел с регулируемой структурой и морфологией. Смысл постановки таких исследований определяется тем, что химии галогенидосеребряных систем удалось продвинуться гораздо дальше, чем другим областям синтеза неорганических твердых веществ, по пути разработки приемов регулирования размеров и формы нано- и микрокристаллов нерастворимых неорганических соединений — продуктов реакций, протекающих в водной среде, регулирования однородности твер-

дых растворов, создания научных принципов эпитаксиального наращивания в растворе одних кристаллов на поверхность других, разработки методик синтеза твердотельных структур типа ядро-оболочка и многослойных структур такого рода.

Таким образом, несмотря на уменьшение в последние годы актуальности исследований по собственно фотографической тематике, исследования по различным проблемам фотохимии и неорганической химии галогенидов серебра, а также кинетики и механизма реакций с их участием заслуживают дальнейшего развития и продолжения, что позволит решить большой ряд важных задач фотохимии, химии твердого тела и неорганического синтеза.

Литература

1. Свиридов В.В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Мн., 1964. 390 с.
2. Свиридов В.В. // Фотохимические и радиационнохимические процессы в водных растворах и твердых телах. Мн., 1970. С. 5–31.
3. Свиридов В.В. // Festkörpсrchemie. Leipzig, 1973. P. 442–458.
4. Свиридов В.В. // Изв. СО. АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. Вып. 5. С. 24–39.
5. Свиридов В.В. // Химические реакции в твердой фазе. Черногловка, 1980. С. 123.
6. Свиридов В.В., Браницкий Г.А. // Докл. АН БССР. 1963. Т. 7, № 6. С. 387.
7. Свиридов В.В., Браницкий Г.А. // Гетерогенные химические реакции. Мн., 1961. С. 146.
8. Браницкий Г.А., Свиридов В.В., Лесникович А.И. // Гетерогенные реакции и реакционная способность. Мн., 1964. С. 149.
9. Браницкий Г.А., Свиридов В.В. // Гетерогенные реакции и реакционная способность. Мн., 1964. С. 166.
10. Потапович А.К., Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Магатун В.Н. // Докл. АН БССР. 1966. Т. 10, №1. С. 11.
11. Потапович А.К., Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Магатун В.Н. // Теор. и эксперим. химия. 1967. Т.3, № 3. С. 375.
12. Пушкарева Т.М., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Браницкий Г.А. // Фотохимические и радиационнохимические процессы в водных растворах и твердых телах. Мн., 1970. С.24.
13. Свиридов В.В., Пушкарева Т.М., Браницкий Г.А. // Изв. Томского политехн. ин-та. 1970. Т. 251. С. 86.
14. Свиридов В.В., Пушкарева Т.М. // Third Symp. on Radiation Chem. Tihany. Hungary, 1971. Preprint.
15. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н. // Деп. ВИНТИ. № 1744. (1974).
16. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н. // Докл. АН БССР. 1975. Т. 19, № 6. С. 526.
17. Воробьева Т.Н., Браницкий Г.А., Свиридов В.В., Кожушков Г.А. // Ж. физ. химии. 1972. Т. 46, № 3. С. 811; Деп. ВИНТИ. № 3762. (1971).
18. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Браницкий Г.А. // Ж. физ. химии. 1973. Т. 47, № 8. С. 2149; Деп. ВИНТИ. № 6056. (1973).
19. Свиридов В.В., Кондратьев В.А. // Успехи науч. фотогр. 1978. Т. 18. С. 43.
20. Свиридов В.В. // Успехи науч. фотогр. 1982. Т. 21. С. 167.
21. Свиридов В.В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242–305.
22. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
23. Нечепуренко Ю.В., Соколов В.Г. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1993. Т.38, № 6. С. 61.

24. Кунцевич Н.И., Свиридов В.В., Шевченко Г.П. // Гетерогенные химические реакции. Мн., 1965. С. 162.
25. Кунцевич Н.И., Свиридов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1966. Т.9, № 6. С. 854.
26. Кунцевич Н.И., Свиридов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1967. Т. 10, № 1. С. 8.
27. Свиридов В.В., Кунцевич Н.И., Браницкий Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1971. Т. 14, № 8. С. 1133.
28. Свиридов В.В., Соколов В.Г., Браницкий Г.А., Воробьева Т.Н. // Ж. физ. химии. 1980. Т. 54, № 10. С. 2570.
29. Кузьмичев А.А., Поликанин А.М., Свиридов В.В. и др. // Письма в Ж. техн. физики. 1978. Т. 4. Вып. 16. С. 950.
30. Кузьмичев А.А., Свиридов В.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 9. С. 1576.
31. Кузьмичев А.А., Свиридов В.В. // Ж. физ. химии. 1980. Вып. 10. С. 2561.
32. Сташенок В.Д., Свиридов В.В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1961. Т. 6, № 3. С. 186.
33. Сташенок В.Д., Мурашко В.С. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1967. Т. 12, № 6. С. 436.
34. Свиридов В.В. // Данный сборник. С. 323.
35. Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Рогач Л.П. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1986. Т. 31, № 1. С. 43.
36. Капариха А.В., Рогач Л.П., Браницкий Г.А., Свиридов В.В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1976. № 2. С. 9.
37. Sviridov V.V., Branitsky G.A., Stashonok V.D. et al. // Papers from the 2-nd Intern. Symp. on Model Investigations on the Photogr. Process. Varna, 1980. Vol. 1. P. 112.
38. Свиридов В.В., Сташенок В.Д., Браницкий Г.А. и др. // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24, № 2. С. 151.
39. Биктимиров Р.С., Браницкий Г.А., Капариха А.В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1980. Т. 25, № 4. С. 282.
40. Левчук Г.К., Свиридов В.В., Кулак А.И. // Докл. АН БССР. 1981. Т.25, № 10. С. 922.
41. Левчук Г.К., Свиридов В.В., Кулак А.И. // Ж. прикл. химии. 1982. Т.55, № 1. С. 95.
42. Левчук Г.К., Свиридов В.В. // ЖПХ 1982. Т. 55, № 1. С. 196.
43. Ажар Г.В., Гаевская Т.В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1983. Т. 28, № 1. С. 38.
44. Ажар Г.В., Гаевская Т.В., Свиридов В.В., Кулак А.И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1983. № 3. С. 34.
45. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Бонгард С.А. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1987. Т. 32, № 2. С. 97.
46. Поляков Ю.С., Капариха А.В., Браницкий Г.А., Рогач Л.П. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1987. Т. 32, № 2. С. 128.
47. Поляков Ю.С., Браницкий Г.А., Корчевская И.В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1989. Т. 34, № 3. С. 200.
48. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Руткевич Д.Л. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 92.
49. Браницкий Г.А., Корзун Г.М., Рахманов С.К. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 1. С. 102.
50. Branitsky G.A., Korzun G.M., Rakhmanov S.K. et al. // Intern. Congress of Photogr. Science. Proceedings. Köln. 1986. P. 481.
51. Корзун Г.М., Рахманов С.К., Григоренко В.И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1988. № 1. С. 20.
52. Rakhmanov S.K., Branitsky G.A., Stashonok V.D. // SPSE 41-st Annual Conference. Virginia, 1988. P. 21.
53. Корзун Г.М., Рахманов С.К., Кузьмичев А.А., Свиридов В.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1988. № 6. С. 96.
54. Врублевский А.А., Хвалюк В.Н., Рахманов С.К. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1989. № 1. С. 3.
55. Branitsky G.A., Korzun G.M., Rakhmanov S.K., Rogach L.P. et al. // J. Inf. Rec. Mater. 1989. Vol. 17, № 3. P. 197.
56. Корзун Г.М., Степанова Л.И., Рахманов С.К. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1990. № 1. С. 15.

57. Корзун Г.М., Рахманов С.К., Кузьмичев А.А., Хвалюк В.Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1990. № 2. С. 19.
58. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Рахманов С.К. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 93.
59. Sviridov V.V., Korzun G.M., Rakhmanov S.K. et al. // Proc. Intern. Congress of Photogr. Sci. Papers. Beijing, 1990. P. 280.
60. Рахманов С.К. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1991. Т. 36, № 2. С. 131.
61. Корзун Г.М., Рахманов С.К., Беленков В.В. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1991. Т. 36, № 5. С. 366.
62. Корзун Г.М., Беленков В.В., Гурин В.С., Рахманов С.К. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 2. С. 14.
63. Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Рахманов С.К. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 3. С. 3.
64. Belenkov V.V., Gurin V.S., Rakhmanov S.K. // J. Inf. Rec. Mater. 1992. Vol. 20. P. 287.
65. Belenkov V.V., Gurin V.S., Rakhmanov S.K. // J. Inf. Rec. Mater. 1992. Vol. 20. P. 389.
66. Branitsky G.A., Sviridov V.V., Rakhmanov S.K. et al. // ISTs 46th Annual Conference. Massachusetts, 1993. P. 261.
67. Сташюнок В.Д., Лапшина В.В., Рахманов С.К., Рогач Л.П. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1993. Т. 38, № 2. С. 32.
68. Свиридов В.В., Сергеева О.В., Рахманов С.К. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1993. Т. 38, № 3. С. 13.
69. Корзун Г.М., Рахманов С.К., Коктыш Д.С. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1995. №3. С.48.
70. Свиридов В.В., Сташюнок В.Д., Браницкий Г.А. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 82.
71. Сташюнок В.Д., Свиридов В.В., Браницкий Г.А. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 5. С. 79.
72. Сташюнок В.Д., Сергеева О.В., Браницкий Г.А. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 94.
73. Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Сергеева О.В. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1988. Т. 33, № 1. С. 71.
74. Stashonok V.D., Branitsky G.A., Rogach L.P., et al. // Proceedings Intern. Congress of Photogr. Science. Beijing, 1990. P. 244.
75. Сташюнок В.Д., Сергеева О.В., Рогач Л.П., Свиридов В.В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1992. Т. 37, № 3. С. 182.
76. Sviridov V.V., Branitsky G.A., Sergeeva O.V. et al. // J. Inf. Rec. Mater. 1993. Vol. 20. P. 345.
77. Артемьев М.В., Сташюнок В.Д. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1993. Т. 38, № 4. С. 48.
78. Врублевский А.В., Кисель Л.Ф., Хвалюк В.Н., Рахманов С.К. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1992. Т. 37, № 1. С. 8.
79. Кисель Л.Ф., Врублевский А.В., Рахманов С.К. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1993. Т. 38, № 1. С. 3.
80. Коктыш Д.С., Рогач А.Л., Рахманов С.К. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 2. С. 11.
81. Коктыш Д.С., Корзун Г.М., Рахманов С.К., Беленков В.В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 3. С. 16.
82. Коктыш Д.С., Беленков В.В., Рахманов С.К., Мамедов А.А. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1995. № 2. С. 94.
83. Коктыш Д.С., Рогач А.Л., Рахманов С.К. и др. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1995. № 4. С. 64.
84. Коктыш Д.С., Рогач А.Л., Беленков В.В. и др. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1996. № 2. С. 60.
85. Коктыш Д.С., Мамедов А.А., Корзун Г.М. и др. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1996. № 3. С. 108.
86. Рагойша Г.А., Свиридов В.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1989. № 6. С. 44.
87. Рагойша Г.А., Свиридов В.В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1990. Т. 34, № 2. С. 129.
88. Рогач А.Л., Рагойша Г.А., Свиридов В.В. // Докл. АН Беларуси. 1994. Т. 38, № 5. С. 57.
89. Рагойша Г.А., Рогач А.Л., Свиридов В.В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1995. Т. 40, № 1. С. 19.