

Sommario

| | |
|---------------------------------------|----|
| Introduzione..... | 2 |
| Struttura cristallina degli AgX | 2 |
| Fotosensibilità degli AgX | 6 |
| Sensibilità spettrale degli AgX | 8 |
| Cromatizzatori | 12 |

Introduzione

In fotografia si impiegano materiali contenenti cristalli di alogenuro d'argento, prodotti dalla combinazione dell'argento con un elemento della famiglia degli alogeni: **bromuro d'argento (AgBr)**, **cloruro d'argento (AgCl)** e **ioduro d'argento (AgI)**. Il fluoruro d'argento (Ag_2F_2) non è invece utilizzato, poiché i suoi cristalli sono solubili nelle sostanze con cui si produce il materiale fotosensibile.

La miscela di cristalli di alogenuri d'argento deve essere dispersa nella gelatina sotto forma di finissime particelle, in modo da formare una sospensione definita, seppure impropriamente, **emulsione fotografica**.

L'emulsione fotografica si ottiene aggiungendo a una soluzione di gelatina fusa nitrato d'argento (AgNO_3) e alogenuri alcalini (bromuro di potassio (KBr), cloruro di sodio (NaCl), ioduro di potassio (KI)) in eccesso, in percentuali variabili e dipendenti dal tipo di emulsione che si intende ottenere.

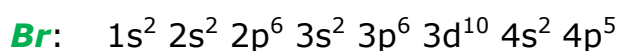
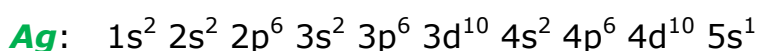
La composizione chimica dei microcristalli può andare dal solo AgBr al solo AgCl con tutte le percentuali intermedie. L'AgI si trova in percentuali variabili con entrambi, ma sempre in quantità relativamente piccole.

Le emulsioni a forte contrasto richiedono, in generale, una composizione mista di bromuro e cloruro d'argento; le pellicole a tono continuo contengono sempre piccole quantità di ioduro d'argento (2 - 6%). L'aggiunta di tiocianato aureo, $\text{Au}(\text{SCN})_3$, aumenta la sensibilità senza dar luogo a granulazione più grossa (effetto aureo).

Struttura cristallina degli AgX

I cristalli di alogenuro d'argento sono costituiti da un reticolo ordinato di ioni Ag^+ e X^- uniti da legami di natura ionica.

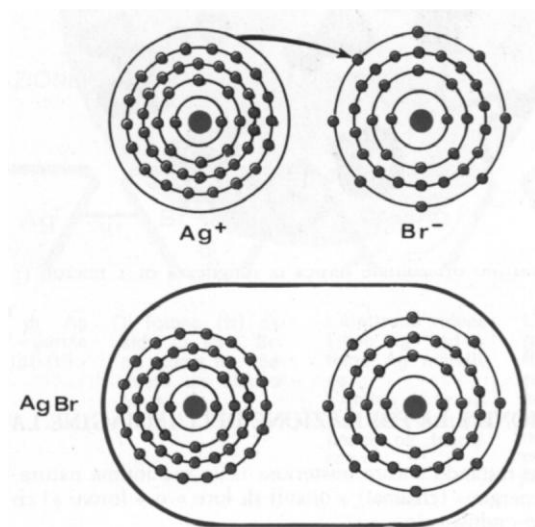
Si consideri per esempio l'AgBr. Le configurazioni elettroniche dei due atomi nel loro stato fondamentale sono rispettivamente:



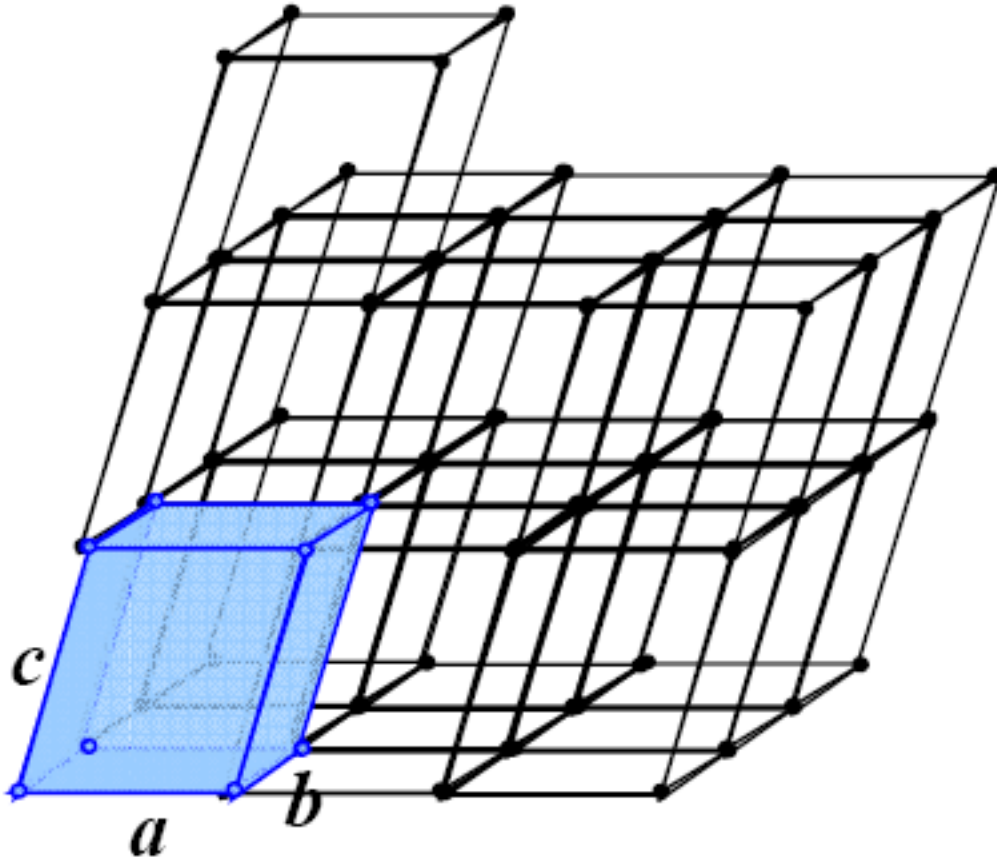
L'argento ha una forte tendenza a perdere l'elettrone $5s^1$, poiché è così in grado di raggiungere la configurazione del gas raro che immediatamente lo precede nel sistema periodico, il cripto (Kr).

Il bromo, viceversa, ha una forte tendenza ad appropriarsi di un elettrone per completare il sottostrato $4p$, assumendo in tal modo la configurazione del gas raro che immediatamente lo segue, il cripto.

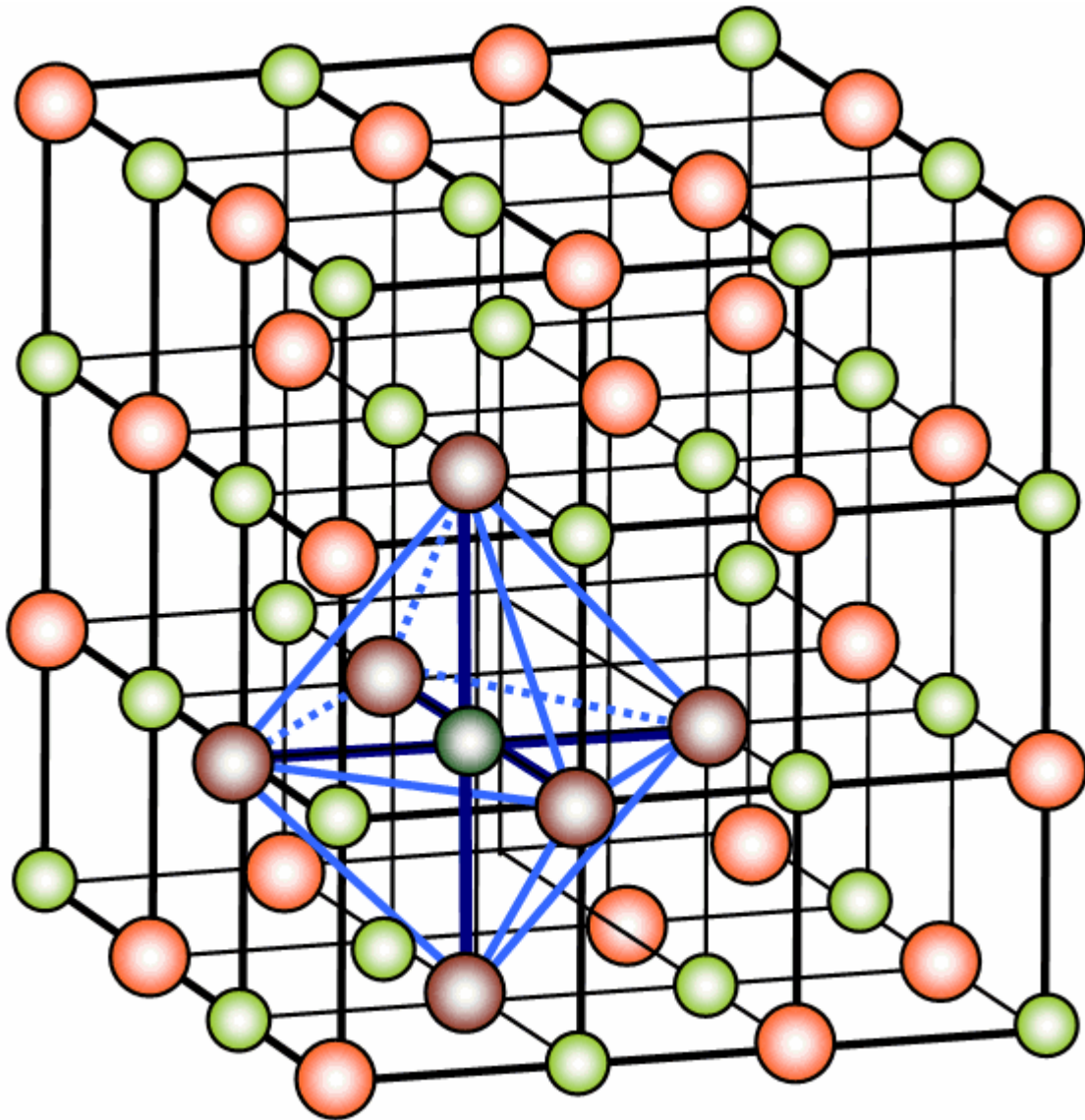
Quando i due elementi vengono a contatto, l'argento tenderà a perdere il suo elettrone periferico, trasformandosi nello ione Ag^+ , e il bromo ad acquistare tale elettrone trasformandosi nello ione Br^- . Gli ioni così formati si attraggono reciprocamente, dando origine al composto $AgBr$.



Un reticolo cristallino è la ripetizione nelle tre dimensioni dello spazio di una cella elementare (o cella unitaria), che costituisce la porzione più piccola del reticolo stesso e ne possiede tutte le proprietà chimico-fisiche.

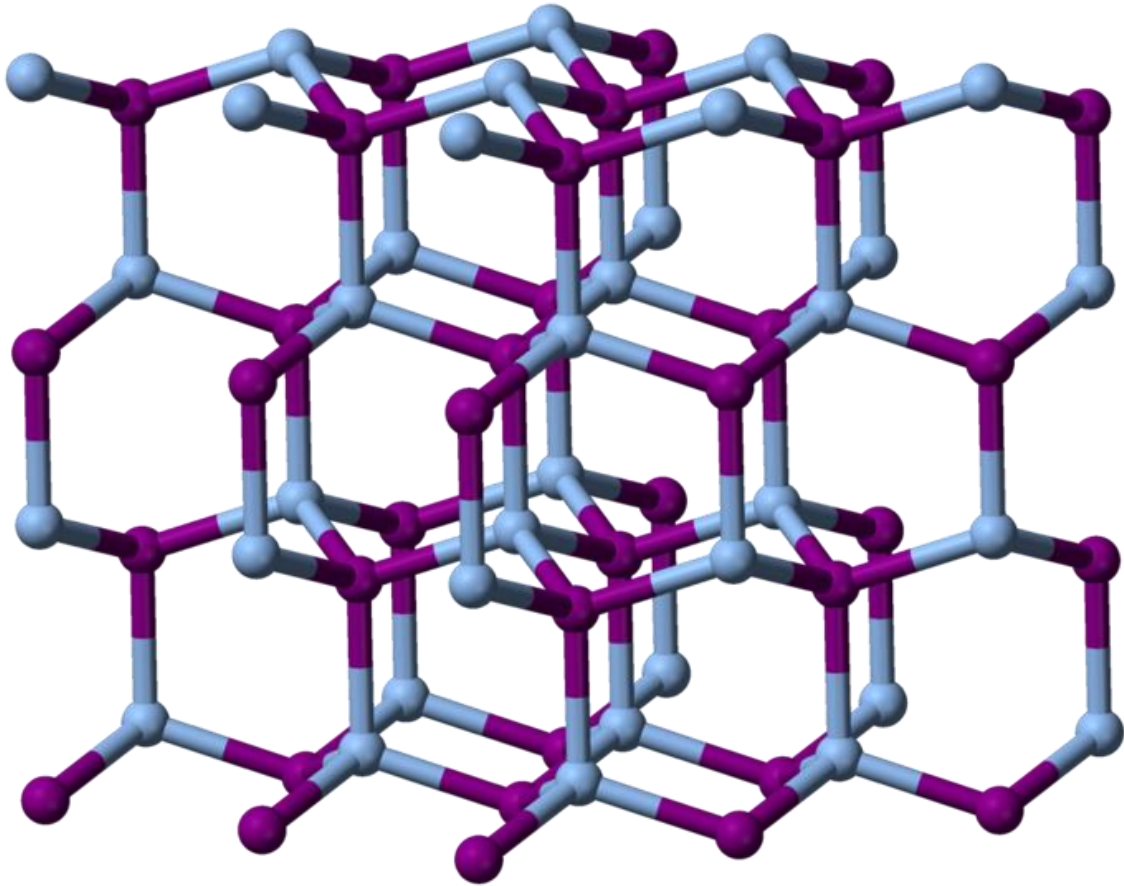


Un cristallo di alogenuro d'argento è dunque formato da un aggregato di ioni Ag^+ e X^- disposti in modo che ognuno di essi, positivo o negativo, sia circondato da sei ioni di segno opposto, situati tutti alla medesima distanza, senza che il primo sia legato in particolare a nessuno degli altri.



Le strutture cristalline dell'AgBr e dell'AgCl consistono entrambe in due reticoli cubici a facce centrate compenetrati l'uno nell'altro, cioè in un semplice reticolo cubico i cui siti reticolari sono occupati alternativamente dagli ioni positivi e da quelli negativi. Le strutture reticolari dei due alogenuri sono tra loro compatibili e permettono di ottenere cristalli misti, nei quali le posizioni dello ione X^- possono essere occupate indifferentemente dal bromo e dal cloro, quindi con percentuali qualsiasi dei due elementi.

La struttura cristallina dell'AgI è invece di tipo esagonale ed è quindi incompatibile con quella degli altri due alogenuri d'argento. È ancora possibile ottenere cristalli misti con AgBr e/o AgCl a reticolo cubico, ma lo iodio deve essere presente in quantità limitata. In caso contrario l'AgI eccedente si separa dal cristallo misto per formare un proprio cristallo con reticolo esagonale.



Grazie alle deformazioni degli orbitali derivanti all'impiego dello ioduro d'argento in percentuali comprese entro l'1 - 2%, i cristalli misti con AgBr e AgCl sono caratterizzati da:

- sensibilità spettrale estesa,
- maggiore rapidità,
- migliore uniformità dimensionale a vantaggio del contrasto.

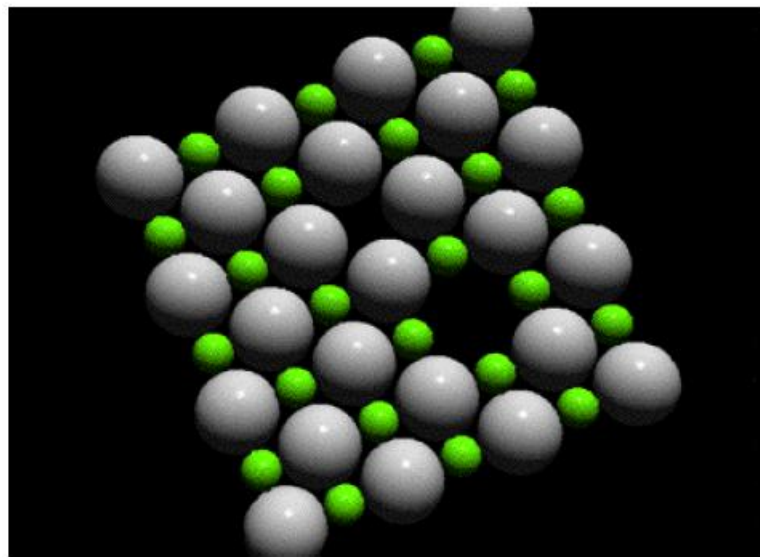
Fotosensibilità degli AgX

La sensibilità alla luce dei granuli cristalli di AgX è conseguente e proporzionale alla presenza di difetti nel reticolo cristallino, che inducono tensioni negli orbitali e favoriscono quindi la fotoconduzione e la conducibilità ionica che portano alla formazione dell'immagine latente.

Le imperfezioni del reticolo fondamentali dal punto di vista del processo fotografico sono quelle puntiformi e particolare rilevanza assumono il difetto di Schottky e quello di Frenkel.

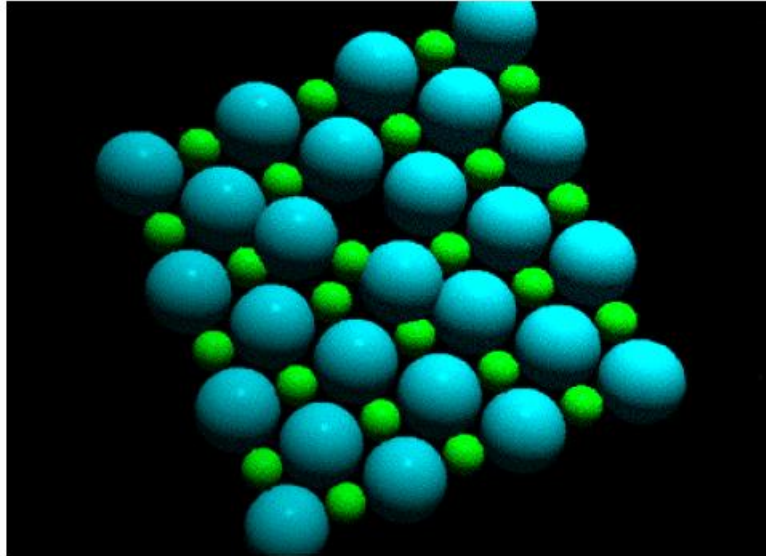
Difetto di Schottky

Consiste in un **nodo libero del reticolo**, non occupato, come di norma, da uno ione. Si creano posti vacanti trasferendo ioni dai siti reticolari alla superficie del cristallo; il loro ruolo è fondamentale nei processi di diffusione e di conducibilità ionica.



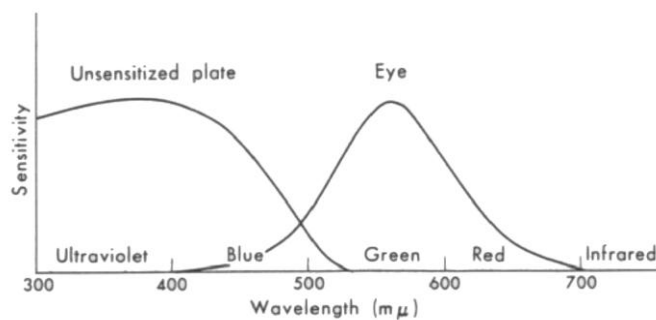
Difetto di Frenkel

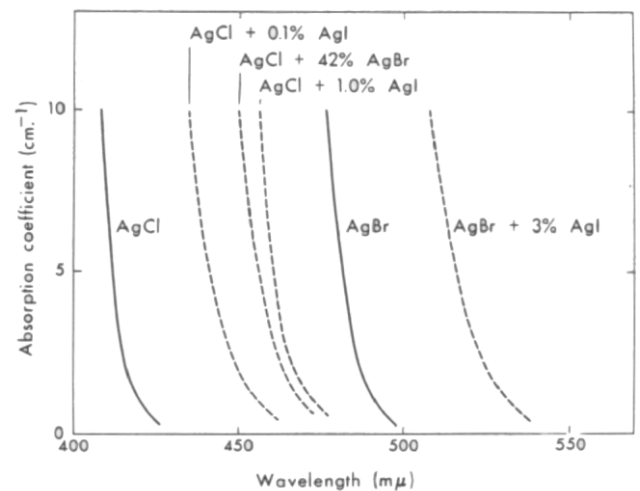
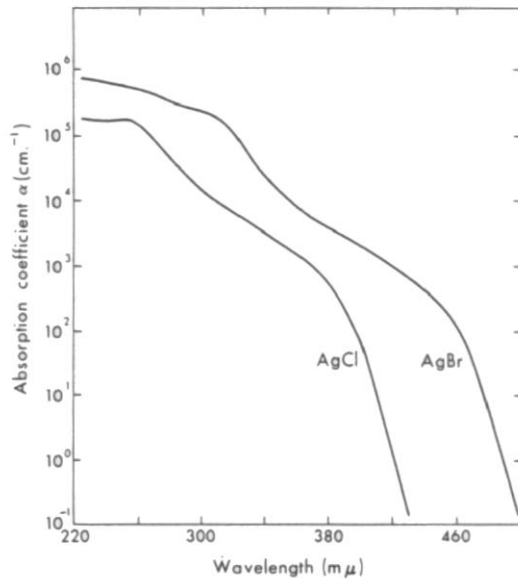
Consiste in una coppia **posto vacante - difetto interstiziale**. La presenza di questo tipo di imperfezione del reticolo è di primaria importanza nel processo fotografico, in quanto gli Ag^+ interstiziali sono alla base della conducibilità ionica durante la formazione dell'immagine latente.



Sensibilità spettrale degli AgX

Un'emulsione fotografica ad alogenuri d'argento, che non sia stata sottoposta a trattamenti di cromatizzazione, è per sua natura sensibile solo all'ultravioletto e alle radiazioni luminose aventi lunghezza d'onda inferiore a 450 - 500 nm, cioè al violetto ed al blu.





Nel 1873, H.W. Vogel scoprì la possibilità della sensibilizzazione spettrale dell'emulsione, detta comunemente **sensibilizzazione cromatica** o **cromatizzazione**: i cristalli di alogenuro d'argento si possono colorare in superficie e, in questo modo, si può conferire loro una sensibilità aggiuntiva per l'intervallo spettrale nel quale le sostanze coloranti presentano un assorbimento.

L'assorbimento di luce e la conseguente sensibilità spettrale dipendono, infatti, dai coloranti (detti anche **cromatizzatori**), impiegati per la cromatizzazione, che assorbono le componenti verdi e rosse.

Le curve di sensibilità spettrale si ottengono esponendo un campione di materiale fotosensibile allo spettro visibile attraverso un cuneo di grigi neutri. Si costruisce un diagramma che riporta in ordinata la quantità di radiazione richiesta per ottenere una certa densità (annerimento) e in ascissa la lunghezza d'onda della radiazione stessa.

Con opportune tecniche di produzione si può allargare il campo di assorbimento dei coloranti; il limite pratico si trova a circa 1300 nm (IR).

In funzione della loro sensibilità spettrale, le emulsioni fotografiche sono così classificate:

Sensibili all'ultravioletto

Sono utilizzate nei materiali per luce ambiente poiché, essendo sensibili solo agli UV, reagiscono in modo non apprezzabile all'esposizione alla normale luce bianca; sono utilizzate per tutti i lavori di copiatura a contatto effettuati in ambienti con illuminazione esente da UV (diagramma A).

Acromatiche

Rispondono alle esposizioni agli UV ed alla luce blu; sono normalmente dotate di curva caratteristica molto ripida che ne favorisce le applicazioni nei lavori a contatto (diagramma B).

Sensibili al blu-verde

Reagiscono alla luce blu-verde tipica dei laser utilizzati per la retinatura elettronica con plotter (diagramma C).

Ortometriche

Hanno sensibilità cromatica simile a quella dei materiali appartenenti al gruppo precedente, ma più estesa nella regione del verde; sono utilizzate per la stampa di negativi e per lavorazioni repromeccaniche essendo facilmente manipolabili alla luce rossa di sicurezza della camera oscura (diagramma D).

Pancromatiche

Hanno sensibilità estesa all'intero spettro, dall'ultravioletto al rosso, e sono utilizzate in ripresa e per lavori di selezione e retinatura; si suddividono ulteriormente in ortopancromatiche, pancromatiche, superpancromatiche, in funzione dell'estensione e della collocazione della banda di lunghezze d'onda alla quale reagiscono (diagramma E).

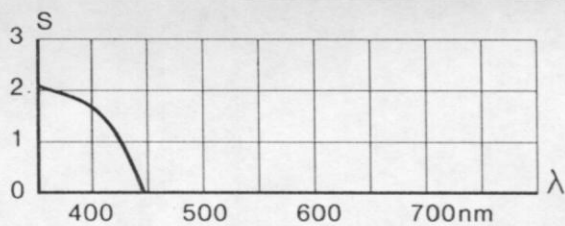
Sensibili al rosso

Consentono l'uso di sistemi di esposizione basati su laser a luce rossa; il picco di sensibilità a 633 nm le rende idonee all'impiego con qualsiasi tipo di sorgente che emette nella banda del rosso (diagramma F).

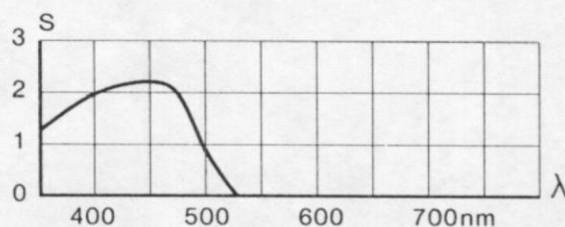
Sensibili all'infrarosso

L'introduzione di sistemi di esposizione a bassa potenza, basati su diodi laser che emettono nella banda dell'infrarosso, ha richiesto l'introduzione di questi materiali utilizzati nelle fotounità (diagramma G).

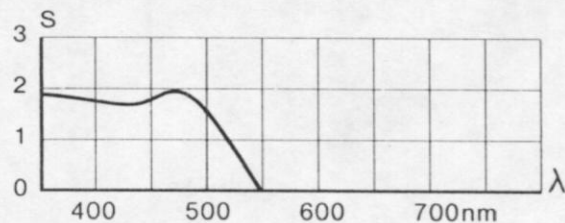
a. Materiali sensibili all'ultravioletto



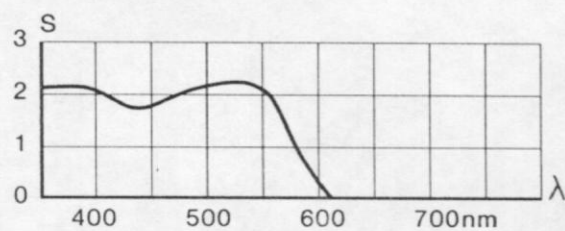
b. Materiali sensibili al blu



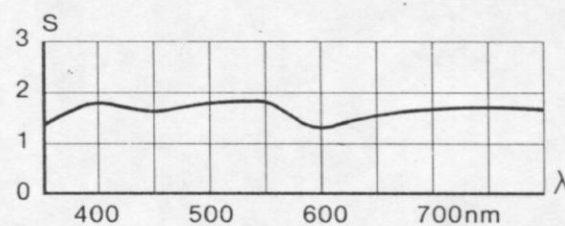
c. Materiali sensibili al blu-verde



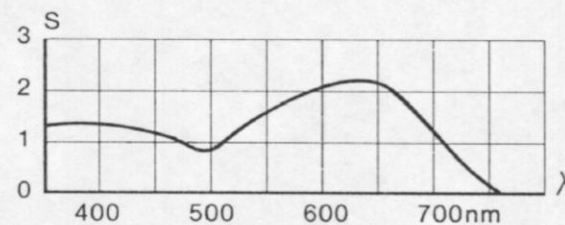
d. Materiali ortocromatici



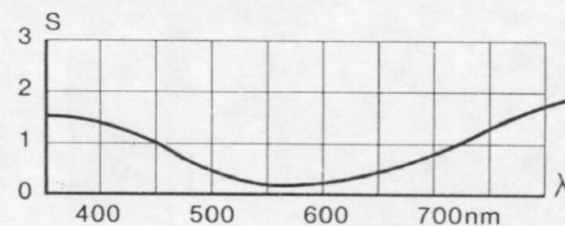
e. Materiali pancromatici



f. Materiali sensibili al rosso



g. Materiali sensibili all'infrarosso



È interessante notare come le sensibilità spettrali dei materiali fotografici indicate nei vari gruppi si differenzino per estensione, coprendo parti diverse dello spettro luminoso, e per andamento: presentano, infatti, picchi e avvallamenti che ne definiscono l'applicazione.

Inoltre lo sfruttamento delle caratteristiche di ciascun tipo di materiale è strettamente dipendente dal processo di sviluppo-fissaggio che può modificarle o esaltarle.

Le luci di sicurezza sono differenziate in funzione dei diversi materiali e corrispondono alla zona di minore sensibilità (un avvallamento nella curva di sensibilità) secondo il seguente schema:

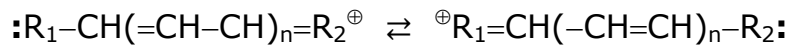
| Emulsione fotografica | Filtro di sicurezza |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Sensibile all'ultravioletto | UV sulle lampade fluorescenti |
| Acromatica | Rosso chiaro |
| Sensibile al blu-verde | Ambra |
| Ortocromatica | Rosso scuro |
| Pancromatica | Verde molto scuro |
| Sensibile al rosso | Ciano |
| Sensibile all'infrarosso | Ciano |

Cromatizzatori

I cromatizzatori sono molecole a struttura lineare insatura capaci di assorbire fotoni con lunghezze d'onda appartenenti a bande spettrali diverse da quella di sensibilità naturale dei granuli di alogenuro d'argento. Affinché un colorante possa essere usato come sensibilizzatore, cioè possa mettere i cristalli di AgX in condizione di formare l'immagine latente, occorre che:

- si ionizzi nell'emulsione,
- sia adsorbito sul granulo,
- abbia uno spettro di assorbimento corrispondente alla banda di sensibilità da aggiungere a quella naturale del granulo,
- ceda al granulo l'energia assorbita durante l'esposizione con perdite minime.

Più in dettaglio, i cromatizzatori consistono in **catene dieniche** coniugate terminanti con gruppi funzionali in grado di scambiare doppietti elettronici di legame sotto l'azione della luce:



dove: $n = 0, 1, 2, 3, \text{ecc.},$

R_1 e R_2 = gruppi comprendenti anelli eterociclici.

La catena ha quindi una struttura risonante dalla quale dipende la lunghezza d'onda dei fotoni assorbiti. Il periodo di risonanza, cioè il tempo necessario alla molecola per compiere un ciclo completo di oscillazione tra le due configurazioni elettroniche, è proporzionale alla lunghezza della catena. A sua volta, il periodo delle onde elettromagnetiche assorbite è proporzionale al suddetto periodo di risonanza della catena. Pertanto, vi è **proporzionalità tra la lunghezza della catena dei cromatizzatori e la lunghezza d'onda dei fotoni assorbiti**. Non è possibile stabilire una corrispondenza univoca tra le due lunghezze, poiché l'assorbimento spettrale della molecola è influenzato dalle proprietà chimico-fisiche dei gruppi terminali.

Se si desidera estendere la sensibilità dei cristalli di AgX a tutto lo spettro visibile, è necessario utilizzare più tipi di cromatizzatori, in quanto una determinata lunghezza della catena permette di assorbire una banda spettrale limitata.

Affinché un cristallo risulti sensibilizzato, è sufficiente che i cromatizzatori siano adsorbiti fino a ricoprire un terzo circa della sua superficie.