

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Z. Staněk; J. Trousil

Vztahy mezi zčernáním vyvolané fotografické vrstvy a koncentrací vyredukovaného stříbra

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 5 (1960), No. 4, 431--437

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137022>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1960

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

1. Linearita proudu nakrátko pro značný obor záření.
2. Statistická chyba počítače $p-n$ je o řád menší nežli u trubice GM.
3. Krystal má značnou absorpční schopnost.
4. Jednoduchost zapojení a spolehlivost v provozu.
5. Nejeví únavu ani během několikaměsíčního provozu.
6. Některé typy lze užít bez ochranných nátěrů a bez jakýchkoliv zvláštních krytů.
7. K utvoření jednoho páru iontů v proporcionálním počítači je potřeba energie 30 eV. Na jeden pár nositelů proudu v GaAs diodě pouze 3 eV a germaniové diodě 2,5 eV.

Při registraci jednotlivých pulsů, za použití záporného předpětí V , vykazuje přechod $p-n$ tyto výhody:

1. Velikostí pulsů se germaniová dioda $p-n$ vyrovná dielektrickému počítači.
2. Má velmi dobré pracovní plató.
3. Lze užít i při pokojové teplotě, na rozdíl od dielektrického počítače, který musí být silně chlazen.
4. Doba narůstání pulsu je asi 2 až 10 μsec .
5. Přechod $p-n$ v germaniu netrpí polarisací.

Vzhledem k intenzivnímu výzkumu a zdokonalování technologie lze očekávat, že v brzké budoucnosti se objeví i na našem trhu polovodičové dosimetry.

Našly by jistě rychlé uplatnění v řadě odvětví našeho výzkumu i průmyslu.

Závěrem práce dovoluji si poděkovat doc. dr. E. Klierovi za mnoho cenných rad a upozornění.

Literatura

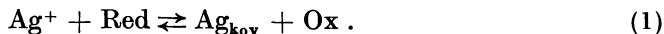
- [1] Ryvkin S. M., ŽTF 25, (1955) 21.
 [2] Pfister H., Zf. Angew. Phys. 11 (1959) 290.
 [3] Arjapetjanc A. V., Ryvkin S. M., ŽTF 27 (1957) 95.

VZTAHY MEZI ZČERNÁNÍM VYVOLANÉ FOTOGRAFICKÉ VRSTVY A KONCENTRACÍ VYREDUKOVANÉHO STŘÍBRA

Z. Staněk, J. Trousil, *Přírodovědecká fakulta KU, Praha*

1. Studium průběhu vyvolávání

Při vyvolávání dochází ke změnám jak v citlivé vrstvě, tak ve vyvolávacím roztoku. Bromid stříbrný, přítomný v citlivé vrstvě, se redukuje na kovové stříbro a redukční látka ve vývojce se oxidyje. Schematicky lze vystihnout průběh vyvolávání takto:



V praxi používané vývojky převádějí stříbrné halogenidy irreversibilně na stříbro. Oxydovaná forma redukční látky v upotřebené vývojce není obvykle

schopna převést vyvolané stříbro na stříbrný halogenid — tj. nemůže působit zpětně jako „bělicí lázeň“. Při dostatečně dlouhém působení redukuje vývojky vrstvu stejně na osvětlených jako neosvětlených místech, to znamená rovnováha mezi stříbrným iontem a redukční látkou leží na straně atomu stříbra a oxydované formy vyvolávací látky. Protože cílem vyvolávání je získat pokud možno největší rozdíl mezi osvětlenými a neosvětlenými místy, je zřejmé, že vyvolávací proces nelze nikdy provádět až k dosažení chemické rovnováhy, nýbrž musí být přerušen v okamžiku, kdy je dosaženo optima. Čas k tomu potřebný se stanovuje pokusně a závisí na koncentraci látek ve vývojce, teplotě roztoků, rychlosti difuze roztoku vývojky vyvolanou vrstvou a v neposlední míře i na vlastnostech citlivé vrstvy. Vyvolávací proces v praktické fotografii není problémem chemické rovnováhy, nýbrž problémem chemické kinetiky.

Při chemickém vyvolávání zůstává vyredukované stříbro ve vrstvě a oxydovaná forma vyvolávací substance difunduje z vrstvy do roztoku vývojky stejně jako uvolněné halogenidy. Jde zde obvykle o pseudomolekulární reakci, protože redukční látka je ve značném nadbytku vzhledem ke koncentraci bromidu stříbrného. Při studiu průběhu vyvolávacího procesu sledujeme obvykle růst koncentrace reakčních produktů. V pracích [1, 2, 3], které se tímto studiem zabývají, používají autoři místo analytického stanovení koncentrace kovového stříbra nebo místo stanovení přírůstku oxydované formy redukční látky převážně fotometrického měření množství vyvolaného stříbra.

2. Stanovení koncentrace vyvolaného stříbra

Při praktickém hodnocení citlivých materiálů jsou používána výhradně měření fotometrická, která jsou mnohem snazší a rychlejší než měření analytická. K tomu, aby mohlo být používáno fotometrického stanovení koncentrace vyvolaného stříbra, musí být splněn předpoklad, že hustota fotografické vrstvy je přímo úměrná koncentraci stříbra ve vrstvě. Pro stanovení závislosti mezi množstvím světelné energie dopadlé na vrstvu a zčernáním fotografické citlivé vrstvy je používáno zákonů, které sledují absorpci světla v homogenním prostředí. Předpokládáme tedy, že světelný paprsek při průchodu vyvolanou citlivou vrstvou prochází homogenním prostředím a zanedbáváme rozptyl i odraz světla. Velikost absorpce dopadajícího záření je pak hlavně určena množstvím absorbujících částic ve vrstvě a tloušťkou vrstvy.

Použijeme-li pro hodnocení zčernání fotografické vrstvy Lambertova-Beerova zákona, pak extinkce E_λ

$$E_\lambda = \varepsilon_\lambda c \delta \quad (2)$$

je úměrná koncentraci stříbra c ve vrstvě, protože pro daný materiál je tloušťka vrstvy δ konstantní. Protože u vyvolaného stříbra nedochází k oboru viditelného záření k selektivní absorpci, zůstává hodnota extinkčního koeficientu ε_λ konstantní — proto při fotometrickém měření koncentrace redukováné formy stříbra ve fotografické vrstvě zavádíme místo extinkce pojem fotografické (optické) hustoty D ,

$$D = Kc = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T, \quad (3)$$

kde T značí transparenční vrstvy, I_0 intenzitu dopadajícího a I intenzitu prošlého záření. Fotografická hustota D tedy značí hodnotu extinkce v určitém spektrálním oboru, kde extinkční koeficient má pro vyvolané stříbro konstantní hodnotu.

3. Fotometrický ekvivalent

Ze vztahu (3) vyplývá, že poměr optické hustoty a koncentrace vyvolaného stříbra je konstantní. Pro $D = 1$ udává konstanta K převratnou hodnotu koncentrace stříbra ve vyvolané vrstvě, která zeslabí intenzitu dopadajícího záření na desetinu. První, kdo se zabývali studiem závislosti poměru koncentrace vyvolaného stříbra k celkové světelné absorpci vrstvy byli Hurter a Driffield [3]. Vycházeli z předpokladu, uvedeného již dříve, že optická hustota vyvolané fotografické citlivé vrstvy je přímo úměrná koncentraci stříbra ve vrstvě a položili optickou hustotu D úměrnou množství stříbra M , přepočtenému na plošnou jednotku vrstvy

$$D = \frac{1}{P} M. \quad (4)$$

Konstanta P byla nazvána fotometrickou konstantou a později fotometrickým ekvivalentem. Udává množství stříbra, jehož je zapotřebí k dosažení optické hustoty $D = 1$ a je vlastně převratnou hodnotou absorpční konstanty ze vztahu (3).

Hurter a Driffield [3] experimentálně ověřili, že P je konstantní a mohli proto při studiu fotografických procesů zaměnit množství vyvolaného stříbra za domněle ekvivalentní pojem — optickou hustotu. Při dalším studiu se však zjistilo, že hodnota fotometrického ekvivalentu není konstantní, že závisí na tvaru vyvolaných zrn, na jejich rozdělení podle velikosti, a že je jiná pro stříbro vzniklé dlouhodobým vyvoláváním neosvětlené části vrstvy (pro tzv. závoj) a pro stříbro, vzniklé normálním vyvoláváním na osvětlené části vrstvy.

4. Význam fotometrického ekvivalentu a vztahy mezi zčernáním a velikostí vyvolaných stříbrných zrn

První úvahy o významu fotometrického ekvivalentu pocházejí od Nuttinga a Higsona [3]. Nutting při odvození vztahu pro fotometrický ekvivalent si představoval fotografickou citlivou vrstvu složenou z m vrstev, jejichž tloušťka je rovna průměru jednoho zrna. Průmět všech zčernalých zrn na ploše 1 cm^2 v takovéto elementární vrstvě označil A_1 . Výrazy A_1 a $(1 - A_1)$ určují absorpci a průchod světelného paprsku uvažovanou plochou — výraz

$$(1 - A_1)(1 - A_2) \dots (1 - A_m) = T_m$$

pak udává transparenční celé vrstvy. Předpokládáme-li, že ve všech vrstvách jsou zrna stejného tvaru — tzn.

$$A_1 = A_2 = \dots A_m,$$

pak pro T_m platí

$$T_m = (1 - A)^m, \quad (5)$$

což je obdoba Beerova zákona. Dosadíme-li výraz (5) do vztahu pro D , pak

$$D = -\frac{1}{2,3} \ln (1 - A)^m = \frac{m \ln A}{2,3} \quad (6)$$

a pro malá A platí

$$D = \frac{mA}{2,3} \quad (7)$$

Označíme-li projekční plochu vyvolaného zrna a a průměrný počet zrn na téže ploše n , pak $A = na$. Dosazením do výrazu pro D získáme výraz

$$D = \frac{mna}{2,3} \quad (8)$$

Vyjádríme-li množství stříbra M v celé vrstvě pomocí počtu zrn n středního objemu v a efektivní specifické hustoty ρ , pak $M = mnv\rho$.

Pro fotometrický ekvivalent pak dostáváme použitím vztahu (4)

$$P = \frac{M}{D} = 2,3 \frac{v\rho}{a} \quad (9)$$

Ke stejnému výsledku došel i Higson [3].

V pozdějších pracích se snažili autoři vyjádřit vliv tvaru vyvolaného zrna na velikost fotometrického ekvivalentu. Arens, Eggert a Heisenberg [5] vyjádřili ve svém vztahu závislost mezi zčernáním, množstvím stříbra a středním průměrem zrna. Vycházeli ze závislosti

$$D = \frac{mna}{2,3} = \frac{Na}{2,3} \quad (10)$$

Projekční plochu zrna a vyjádřili jako funkci hmoty μ a efektivní specifické hustoty ρ . Pro optickou hustotu pak získali výraz

$$D = \frac{N}{2,3} f \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (11)$$

kde f je numerická konstanta závislá na tvaru zrn v emulsi. Na základě experimentálních měření zjistili, že pro krychlové částice je $f = 1,0$, pro kruhové $f = 1,21$, pro čtvercové destičky, jejichž síla je osminou délky strany je $f = 4,0$.

Převratnou hodnotu fotometrického ekvivalentu $\frac{1}{P}$, kterou nazýváme krycí síla, je pak možno vyjádřit takto:

$$\frac{1}{P} = \frac{f}{2,3} \mu^{-\frac{1}{3}} \rho^{-\frac{2}{3}} \quad (12)$$

Při odvození výrazu (9) $P = 2,3 \frac{v\rho}{a}$ autoři předpokládali, že projekční plocha zrna je konstantní. Ve skutečnosti tomu tak není. Sama velikost vyvolaného zrna se mění. Rozdělení vyvolaných zrn podle velikosti je dáno křivkou čet-

nosti, která odpovídá Gaussově křivce. Vlivem rozdělení zrn podle velikosti na fotometrický ekvivalent se zabýval Silberstein [3]. Zjistil, že v případě zrn různé velikosti místo zrn téhož tvaru je třeba zavést do rovnice (9) korekční numerický faktor. V případě kruhových zrn a exponenciálního rozdělení zrn podle velikosti je hodnota faktoru rovna 1,33 — pak

$$P = 3,06 \frac{v\rho}{a}, \quad (13)$$

kde a je průměrná projekční plocha zrna.

Sheppard a Ballard [4] se zabývali závislostí fotometrického ekvivalentu na logaritmu expozice a na druhu použité vývojky. Zjistili také, že krycí síla $\frac{1}{P}$ stejného množství stříbra ve vrstvě může se značně lišit.

Vztah mezi průměrem zrn a fotometrickým ekvivalentem u různých emulzí při různých podmínkách vyvolávání sledovali Eggert a Küster [3], kteří zjistili, že vztah

$$P = 1,53d\rho, \quad (14)$$

odvozený Nuttingem (kde d je průměr vyvolaného zrna stříbra a ρ efektivní specifická hustota), pro kulová zrna platí přesně. Calier [3] ukázal, že poměr optické hustoty, měřené ve světle rovnoběžném D'' a optické hustoty, měřené ve světle difusním $D^\#$ je v úzkém vztahu k velikosti zrn a roste s ním.

$$\frac{D''}{D^\#} = Q; \quad Q = \text{Calierův kvocient.}$$

Měření Eggerta a Küstera ukázalo, že vztah pro d je

$$d = 6,8 \log Q. \quad (15)$$

Dosadíme-li tuto hodnotu do vztahu (14) dostáváme

$$P = 10,4\rho \log Q. \quad (16)$$

Klein [5] se zabýval vlivem rozdělení zrn podle velikosti na velikost zčernání. Vychází ze vztahu, odvozeného Eggertem, Arensem a Heisenbergem [5], u něhož kvantitativní teoretický význam nebyl možný pro chybějící znalost struktury vyvolaného stříbra. (Autoři předpokládali, že vzniklé stříbrné zrno je tvořeno kompaktním stříbrem.) Na základě přesných studií o formě vyvolaného stříbra, prováděným pomocí elektronového mikroskopu, byl tento vztah v Kleinově práci rozšířen a zpřesněn.

Rozdělení zrn podle velikosti můžeme vztahovat k jejich objemu v , projekční ploše a nebo průměru d těch zrn, u nichž projekční plocha je totožná s plošným obsahem. Při prakticky se vyskytujících emulsních krystalech všechny závislosti mezi d , v , a lze vztahovat na kulové částice. Nejčastěji se vyskytující rozdělovací funkce jsou funkce Gaussovy [5], vztažené na logaritmus průměru nebo na sám průměr. Označíme-li relativní četnost H , pak pro rozdělovací funkce dostaneme vztah:

$$\frac{\partial H}{\partial \log d} = \frac{h_a}{\sqrt{\pi}} e^{-h_a^2 \left(\log \frac{d}{a}\right)^2}, \quad (17)$$

$$\frac{\partial H}{\partial d} = \frac{h_a}{\sqrt{\pi}} e^{-h_a^2(d-\tilde{d})^2}, \quad (18)$$

h_a značí míru přesnosti, \tilde{d} v rovnici (18) je nejčastěji se vyskytující hodnota průměrů v intervalu ∂d , v rovnici (17) nejčastěji logaritmus průměrů, který se vyskytuje v určeném intervalu.

Pro D jsme našli dříve (10)

$$D = \frac{Na}{2,3},$$

platí-li pro množství stříbra M

$$M = NS_{Ag}\bar{v},$$

kde \bar{v} je střední objem, S_{Ag} specifická hustota a N počet vyvolaných zrn, pak dosazením do (10) získáme vztah

$$D = \frac{1}{2,3 \cdot S_{Ag}} M \frac{\bar{a}}{\bar{v}}. \quad (19)$$

Tento výraz předpokládá kompaktní strukturu vyvolaných zrn objemu v . Pokud vyvolané stříbro není kompaktní, musíme dosadit do uvedeného vztahu jinou specifickou hustotu stříbra S_{Ag} .

K výpočtu hodnoty $\frac{\bar{a}}{\bar{v}}$ ve výrazu (19) používáme těchto vztahů. Předpokládejme logaritmické rozdělení podle \tilde{d} (17), pak platí pro rozdělení podle v a a vedlejší podmínky:

$$h_a = 3h_v = 2h_a$$

a

$$\tilde{a} = \frac{\pi}{4} \tilde{d}^2; \quad \tilde{v} = \frac{\pi}{6} \tilde{d}^3.$$

Vypočteme-li střední hodnoty dostaneme

$$\frac{\bar{a}}{\bar{v}} = \frac{\tilde{a}}{\tilde{v}} \cdot e^{-\frac{6,6}{h_a^2}} = \frac{3}{2\tilde{d}} \cdot e^{-\frac{6,6}{h_a^2}} = \frac{3}{2\bar{d}} \cdot e^{-\frac{5,3}{h_a^2}}.$$

Pro zčernání dostaneme

$$D = \frac{1}{2,3 \cdot S_{Ag}} M \frac{3}{2\tilde{d}} e^{-\frac{6,6}{h_a^2}} = \frac{1}{2,3 \cdot S_{Ag}} M \frac{3}{2\bar{d}} e^{-\frac{5,3}{h_a^2}}, \quad (20)$$

je-li $\bar{d} = \tilde{d}$, pak

$$\frac{\bar{a}}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{d}} \frac{0,391}{h_a^2} + \frac{\pi}{4} \cdot \bar{d}^2}{\frac{0,786}{h_a^2} + \frac{\pi}{6} \cdot \bar{d}^2}$$

a pro D získáme vztah

$$D = \frac{1}{2,3 \cdot S_{Ag}} \cdot \frac{M}{\bar{d}} \cdot \frac{\frac{0,391}{h_d^2} + \frac{\pi}{4} \cdot \bar{d}^2}{\frac{0,786}{h_d^2} + \frac{\pi}{6} \cdot \bar{d}^2} \quad (21)$$

Z uvedeného vidíme, že mezi fotografickou hustotou a množstvím stříbra existuje složitý vztah a nikoli lineární závislost, jak předpokládali dříve autoři při sledování kinetiky vyvolávání. Je proto vhodné při přesných měřeních průběhu vyvolávání místo určování optické hustoty měřit množství stříbra analyticky.

Literatura

- [1] James T. H., *PSA Journal* 16 B, 83 (1950).
- [2] James T. H., *J. Phys. Chem.* 47, 597 (1943).
- [3] Mees C. E. K., *Theory of the Photographic Process*, Macmillan, New York 1954.
- [4] Sheppard S. E., Ballard A., *J. Frank. Inst.* 205, 659 (1928).
- [5] *Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa Leverkusen-München*, Bd II. Springer, Berlin 1958.

SLABÉ INTERAKCE¹⁾

S. B. Treiman (USA)

Obrovské síly, které udržují stabilním atomové jádro, nejsou ještě prozkoumány. Jedním z typů těchto sil, které se dostaly dnes — patrně dočasně — do popředí zájmu fyziků, jsou malé síly, spjaté se spontánním rozpadem a přeměnou elementárních částic.

Síly ovšem nemůžeme pozorovat. To, co pozorujeme, jsou jejich projevy, interakce. Fysikové se začali zabývat slabými interakcemi před dvanácti lety, kdy „katalog“ elementárních částic dosáhl povážlivého objemu. Dnes známe těchto částic kolem třiceti.²⁾

Ani jedna z nově objevených částic nemá nějakou úlohu ve stavbě látky v obvyklém smyslu slova. Všechny jsou nestabilní. Většina z nich se rozpadá v důsledku slabých interakcí. A právě objev slabých interakcí byl prvním ukazatelem pro systemisaci elementárních částic.³⁾

V roce 1956 objevili čínští fyzikové, působící v USA, T. D. Lee a C. N. Yang porušení zákona zachování parity.⁴⁾ Můžeme si představit, co znamená pro fyzika pád symetrie. Můžeme však najít cestu, jak se dostat z této situace,

¹⁾ С. Б. Трейман, *Слабые взаимодействия*, *Природа*, 1960, č. 1. Original v *Scientific American*, 1959, č. 3, do ruštiny přeložil Д. А. Франк-Каменецкий.

²⁾ Následující tabulka je převzata z článku Przemysław Zieliński, *Gell-mannův a Paisův pokus o systemisaci elementárních částic*, v tomto časopise, II (1957), č. 2. *Pozn. překl.*

³⁾ Viz na příklad článek, citovaný v pozn. 2). *Pozn. překl.*

⁴⁾ Viz na příklad článek *K otázce zachování parity*, v tomto časopise, III (1958), č. 5. *Pozn. překl.*