

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Karel Vacek

Fyzika fotografického latentního obrazu

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 36 (1991), No. 3, 149--154

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139174>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1991

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>

Fyzika fotografického latentního obrazu

Karel Vacek, Praha

Úvod

V roce 1989 si světová veřejnost připomenula významné kulturní výročí – 150 let od vynálezu fotografie. V souvislosti s tím se jeví zajímavým krátké zamyšlení nad současným stavem našeho fyzikálního poznání podstaty fotografické citlivosti. Objev fotografické citlivosti v solích stříbrných halogenidů byl ve své době a do značné míry zůstává „malým zázrakem“ přírody. Dnes tuto vysokou citlivost a účinnost fotografických filmů se stříbrnými halogenidy přiřazujeme mezoskopickým kovovým klastrům – malým skupinám stříbrných atomů, které jsou podřízeny kvantovým objemovým jevům a vlivům svého bezprostředního okolí.

Fotografická emulze a latentní obraz

Velmi zjednodušeně řečeno příprava fotografické citlivé emulze zahrnuje dvě významné etapy. V té první (fyzikální nebo Ostwaldovo zrání) dochází při určité teplotě v prostředí ochranného koloidu (želatina, polymer) ke srážení stříbrného halogenidu (např. AgBr, AgI) a tvorbě mikrokystalů s řadou strukturních poruch. Tato etapa je tedy vedle srážení stříbrných halogenidů charakterizována rozpouštěním malých a růstem větších mikrokrystallků halogenidů stříbra do konečné velikosti, která ovlivní kontrast budoucí fotografické emulze. Ve druhé etapě, často zvané chemické zrání, probíhají při dané teplotě (cca 50 °C) pochody, které určují fotochemickou citlivost emulze, to znamená tvorbu zárodků (center citlivosti) budoucího latentního obrazu. Když jsou později mikrokrystallky stříbrných halogenidů uložené v emulzní vrstvě vystaveny účinkům světla, vzniká na jejich povrchu stabilní latentní obraz. Fotografická vývojka pak diferencovaně redukuje stříbrné ionty v mikrokrystalech kolem center citlivosti za vzniku viditelného stříbrného obrazu. Fotografická emulzní vrstva [1] tak představuje kompaktní zobrazovací systém, který zachytí, uloží a zobrazí záznam. V elektronickém zobrazovacím systému naopak každá z těchto funkcí se vykonává odděleným zařízením – polovodičovou soustavou pro zachycení obrazu, magnetickým záznamem pro jeho uložení a obrazovkou nebo tiskárnou pro jeho vynesení.

Výběr bromidu stříbrného jakožto základního materiálu, na němž je vybudována moderní fotografie, se zdá pokud pracujeme s monokrystalu z tohoto materiálu, obzvláště podivný. Bromid stříbrný je u dna Mohsovy stupnice tvrdosti a jeho velké kusy

Prof. RNDr. KAREL VACEK, DrSc. (1930), je pracovníkem katedry chemické fyziky MFF UK, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2

se dají ohnout rukou či poškrábat nehtem. Materiál je účinným oxidantem a spontánně reaguje se všemi běžnými kovy, dostane-li se do kontaktu. Tato vysoká reaktivita je spojena s žádoucí vlastností systému – tvorbou vysoce stabilního produktu buď přímým fotolytickým způsobem, nebo působením organického redukčního činidla (vývojky). Pokud se budeme zabývat pouze klasickými stříbrnými obrazy konvenční černo-bílé fotografie, musí fotografické systémy obsahovat stopy solí zlata nebo platiny nebo rtuti. Není ani nic jedinečného na AgBr jakožto jednoduchém fotovodiči. Dá se srovnat se dvěma dalšími – CdS a TiO₂. Všechny tyto materiály mají podobné pásy zakázaných energií a s vysokou účinností generují fotonositel. Studium fotovodivosti na AgBr potvrdilo, že fotonositel v něm vznikají v oblasti viditelného spektra s vysokou kvantovou účinností – řádově 70 % nebo vyšší. Z obou nositelů je fotoelektron mnohem pohyblivější, takže se ve velkých krystalech obvykle pozoruje jen proud elektronů. Díry se však přesto pohybují, při tom se zachytávají a tepelně se zpětně uvolňují, takže díra vzniklá v mikrokrystalu AgBr obvykle najde způsob, jak proniknout k povrchu mikrokrystalku (hopping proces) a tam pak reaguje s koloidem. AgBr je také iontový vodič, který obsahuje konečnou koncentraci intersticiálních stříbrných iontů. Tyto intersticiály hrají velmi důležitou úlohu při tvorbě latentního obrazu.

Tabulka I. Absorpční koeficienty α AgBr podle [2]

λ [nm]	α [cm ⁻¹] při 29 °C	% absorpce na mikronovou dráhu
480	4,7 · 10 ⁰	0,047
470	2,7 · 10 ¹	0,270
460	9,2 · 10 ¹	0,916
450	2,2 · 10 ²	2,18
440	3,9 · 10 ²	3,83
430	6,1 · 10 ²	5,92
420	9,0 · 10 ²	8,61
410	13,0 · 10 ²	12,9

Optická absorpce AgBr má daleko k žádoucí hodnotě. V podstatě úplná absorpce světla by měla nastat pro tloušťku řádově mikronu, avšak silný excitonový pás AgBr leží hluboko v UV oblasti u asi 290 nm, a absorpční chvost, který se protahuje do viditelné oblasti je relativně slabý. Některé absorpční koeficienty jsou uvedeny v Tabulce I. Z ní je vidět, že čistý AgBr nelze zásadně použít v praktickém fotografickém systému, a přidání několika molprocent jodidu zlepší tvorbu latentního obrazu a posune hranu absorpce k delším vlnovým délkám [3]. Tím relativně nízký absorpční koeficient v modré části spektra umožňuje přebytečnému záření v želatinové vrstvě rozptýl.

I s optimálním přídatkem jodidu má AgBr jen zbytkovou absorpci a citlivost nad 500 nm. Moderní fotografie ve viditelné a blízké IČ oblasti by nebyla možná bez přidání senzibilizačních barviv. Senzibilizace barvivo byla objevena Vogelem; je to velmi obecný jev a poloovodiče typu AgBr, CdS a TiO₂ mají všechny fotoodezvu pro podobná barviva. V typickém případě se přidá rozpuštěné senzibilizační barvivo k fotografické emulzi a při tom dojde k chemické adsorpci barviva na povrchu mikrokrystalků. Studium fotovodi-

vosti na zbarvených krystalech a fotocitlivosti na fotografických filmech ukázalo pro vybraná barviva, že výtěžek fotovodivosti či fotografického záznamu vztažené na absorbovaný foton jsou totožné jak pro fotony absorbované v barvivo nebo přímo v absorpčním pásu AgBr [4]. Z toho plyne, že senzibilační barviva téměř bezztrátově přenášejí energii absorbovaných dlouhovlnných fotonů. Ovšem existuje přísné omezení senzibilačního pochodu. Nejvyšší odezva pro senzibilační barvivo se získá při nebo pod úplným pokrytím mikrokristalu těsně uspořádanou monovrstvou barviva [5]. Čím více barviva se dostane na povrch mikrokristalu nad uvedené množství, tím více se sníží senzibilační schopnost vlivem ztrátového mechanismu, vyvolaného agregací barviva. Cyaninová barviva jsou nejsilnější a nejkompaktnější známé chromofory, ale i ty dávají špičkovou absorpci v těsně uspořádané monovrstvě barviva jen 6–7 %.

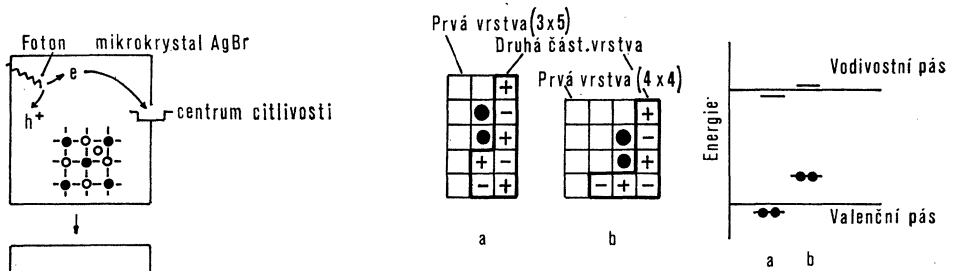
Růst fotografického stabilního obrazu zahrnuje z fyzikálního pohledu několik kroků. Prvním je tvorba předzárodku, skládajícího se z jediného atomu stříbra, toto centrum není ani stabilní, ani vyvolatelné. Druhým krokem je tvorba subzárodku latentního obrazu, převážně Ag₂; toto centrum je stabilní, ale není vyvolatelné. Konečně centrum latentního obrazu se tvoří vznikem klastru čtyř nebo více atomů stříbra; toto centrum je stabilní i vyvolatelné. Jediný 1 μm velký fotografický mikrokristal (tzv. zrno) obsahuje asi 20 miliard iontů stříbra. Když stabilní centrum latentního obrazu, které se skládá z klastru čtyř atomů stříbra, katalyzuje během vyvolávání redukci iontů stříbra v mikrokristalu, potom zisk při tomto zesílení činí asi 5 miliard.

Vývoj názorů na tvorbu latentního obrazu

Naše současné poznatky o mechanismu tvorby latentního obrazu vycházejí z teorie, kterou v roce 1938 formulovali R. W. Guerny a N. F. Mott [6]. Podle této teorie vyvolá pohlčené světelné kvantum ve stříbrném halogenidu vznik fotoelektronu a elektronové díry. Fotoelektron se zachytí na elektronové pasti, jakou na příklad může být centrum citlivosti složené ze sirníku stříbra. Zachycený elektron potom může rekombinovat s pohyblivým intersticiálním iontem stříbra za vzniku atomu stříbra. Postupným opakováním elektronového a iontového pochodu ve stejném místě vznikají centra latentního obrazu. Schematicky jsou tyto pochody zobrazeny na obr. 1.

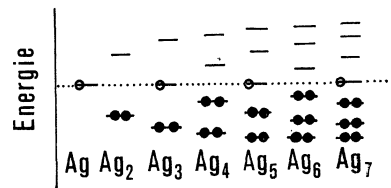
Po válce v roce 1959 J. W. Mitchell [7] vyšel z toho, že pochopení mechanismu tvorby latentního obrazu je třeba odvozovat ze znalosti fyzikálních vlastností velkých krystalů halogenidů stříbra. Při tom vyzdvihl úlohu poruch krystalů, hlavně dislokací. Tato myšlenka pak byla v šedesátých letech rozvinuta Z. Matyášem [8] a K. Vackem [9]. Mitchell poukázal i na poměrně velkou pohyblivost děr, a tím i na možnost zpětné rekombinace vzniklých fotoelektronů. V souvislosti s tím upozornil na význam sirníku stříbra jako centra citlivosti a dále na nutnost zachycení elektronové díry v ochranném koloidu. I když fyzikální měření na velkých monokrystalech halogenidů stříbra přinesla řadu nových pohledů do mechanismu tvorby fotolytického stříbra v těchto krystalech, zůstávala nezodpovězená námitka, že pochody v emulzních mikrokristalech bohatých na poruchy mají na rozdíl od dokonalých velkých monokrystalů řadu specifík.

V roce 1959 se proto J. F. Hamilton a L. E. Brody [10] z laboratoří Eastman Kodak a někteří další znovu navracejí ke studiu stříbrných mikrokrystalů. Dospívají k závažným zjištěním, že totiž koncentrace stříbrných intersticiálů je v mikrokrystalech asi stokrát vyšší než ve velkých krystalech, a je tedy dostatečně velká k tomu, aby iontové pochody mohly konkurovat rekombinaci zachycených fotoelektronů a děr. Měření ukázala, že tyto intersticiály přednostně vznikají na přeskokcích (kink) na povrchu mikrokrystalu, kde je stříbrný ion obklopen jen třemi halogenovými ionty a nese náboj $+1/2$ (viz obr. 2).



Obr. 2. Modely dimerových klastrů Ag_2 v místě kladného přeskoku (kink) (a) a na neutrálním místě (b) plochy krystalu AgBr. Odpovídající energetické hladiny jsou znázorněny na pravé straně obrázku (upraveno podle [11]).

Obr. 1. Tvorba latentního obrazu. Foton (nahore) pohlcený ve stříbrném halogenidu uvolní elektron-děrový pár. Fotoelektron je pak zachycen centrem citlivosti. Nakonec zachycený elektron se spojí s intersticiálním iontem stříbra a vznikne atom kovového stříbra. Hromadění atomů stříbra vytváří latentní obraz (podle [1]).



Obr. 3. Molekulární orbitály lineárních stříbrných klastrů (podle [1]).

I když v současné době neznáme analytickou metodu, jíž by bylo možné přímo určit velikost center latentního obrazu, přesto řada měření naznačuje, že nejmenší centrum latentního obrazu se skládá ze tří či čtyř kovových atomů. Nejúčinnější tvorba center latentního obrazu zahrnuje malé mikrokrystalky AgBr senzibilované sírou nebo zlatem a hypersenzibilované vodíkem, které absorbují méně než tři fotony na zrno. Nejmenší vyvolatelný stříbrný klastr byl identifikován jako Ag_4^+ .

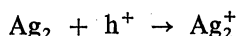
Mezoskopické kovové klastry a současný stav poznání podstaty fotografického latentního obrazu

Oxidační a redukční měření se zatím podařilo provést na stříbrných klastrech, jejichž velikost se měnila v rozmezí 25–200 Å. Ovšem centra latentního obrazu jsou podstatně menší. Proto můžeme použít jen jednoduchých modelů k určení vlastností tak malých kovových klastrů, jaká jsou centra latentního obrazu. Z úvah o molekulárních orbitálech stříbrných klastrů (obr. 3) se dají očekávat vlastnosti a chování takovýchto center latentního obrazu jako mezoskopických útvarů. Na rozdíl od makroskopických kovových klastrů to znamená, že

- mezoskopické klastry nejsou přímo pozorovatelné nebo měřitelné jakoukoli současnou experimentální technikou,
- mezoskopické klastry mají diskretní elektronové energetické hladiny podobné hladinám molekul,
- energie nejvýše obsazených molekulárních orbitálů mezoskopických klastrů se sudým počtem kovových atomů roste s velikostí klastru,
- mezoskopické klastry vykazují „sудо-liché“ změny, při nichž energie nejvýše obsazených molekulárních orbitálů klastrů a nejnižších neobsazených se střídavě mění s rostoucím počtem kovových atomů v klastru o jeden (viz obr. 3),
- mezoskopické klastry jsou dostatečně malé, aby jejich vlastnosti a chování byly ovlivňovány okolím v místech, kde vznikají.

Mezi nedávné pokroky při chápání podstaty center latentního obrazu spadá i objasnění podivné lokální závislosti v chování dimerových klastrů Ag_2 . Na jednom typu místa, známém jako P centrum (fotolyticky vytvořené centrum subzárodku Ag_2) se může zachytit fotoelektron a vyrůst během světelné expozice do centra latentního obrazu. V jiném typu místa, zvaném R centrum, dimerový klastr Ag_2 je během světelné expozice zničen reakcí s elektronovou dírou. Existence těchto dvou konfigurací dimerů byla zjištěna měřeními fotovodivosti a fotografické citlivosti u mikrokrystalů stříbrných halogenidů [12]. Navržené vysvětlení, že P centrum se tvoří na kladně nabitém místě, zatímco R centrum vzniká na neutrálním místě bylo již podpořeno několika měřeními [13], [11].

W. G. Lowe [14] navrhl, že reakce Ag_2 R centra s kladně nabitou dírou (h^+) postupuje za předpokladu, že Ag_2^+ a Ag jsou nestálé, takto:



Tato hypotéza tedy naznačuje, že jeden absorbovaný foton v mikrokrystalu stříbrného halogenidu může dát vznik v přítomnosti R centra dvěma volným elektronům. Měření R. K. Hailstona se spolupracovníky [15] naznačila, že absorbovaný foton skutečně může v určitých případech dát vznik více než jednomu elektronu, což je v soulase s Loweho hypotézou.

Závěr

Z našich současných znalostí fotografického procesu lze usuzovat na několik méně efektivních oblastí, jejichž odstranění by nepochybně vedlo k vyšší fotografické citlivosti. Předně optická absorpce je ve fotografických emulzích stále nízká a zvláště účinnost tvorby latentního obrazu je zatím podstatně nižší než její možná mezní hodnota. Tím tedy přesné a kvantitativní znalosti mechanismu tvorby latentního obrazu nevyhnutelně vedou ke hledání cest ke zlepšení fotografického záznamu. Klíčovým problémem je tedy studium center latentního obrazu jako mezoskopických kovových klastrů, protože mezoskopické vlastnosti jsou základními pro fotocitlivost halogen-stříbrných materiálů. Tento názor je nový a žádá si dalších přímých měření velikosti a vlastností obrazových center v mikrokrystalech stříbrných halogenidů.

Literatura

- [1] TANI T.: *Physics today*, September 1989, 36.
- [2] JAMES T. H.: *The Theory of the Photographic Process*. New York, Macmillan Co., 1966.
- [3] MOSER F., URBACH F.: *Phys. Rev.* 102 (1956), 1519.
- [4] BIRD G. R., ZUCKERMAN B., AMES A. E.: *Photochem. Photobiol.* 8 (1968), 393.
- [5] ZUCKERMAN B., MINGACE H.: *Jl. Chem. Phys.* 50 (1969), 3432.
- [6] GURNEY R. W., MOTT N. F.: *Proc. Royal Soc. (A)*, 164 (1938), 249.
- [7] MITCHELL J. W.: *Rep. Progr. Phys.* 20, (1957), 433.
- [8] MATYÁŠ Z.: *Halbleiter und Phosphore*. Braunschweig, Vieweg, 1958, 426.
- [9] VACEK K., BENEŠ J.: *Science et Ind. Phot.*, 33 (1962), No. 11, 353.
- [10] HAMILTON J. F., BRADY L. E.: *Jl. Appl. Phys.* 30 (1959), No. 1893, 1902.
- [11] HAMILTON J. F., BAETZOLD R. C.: *Phot. Sci. Eng.* 25 (1981), 189.
- [12] SPENCER H. E., BRADY L. E., HAMILTON J. F.: *Jl. Opt. Soc. Am.* 57 (1967), 1020.
- [13] TANI T.: *Phot. Sci. Eng.* 15 (1971), 181.
- [14] LOWE W. G., in: HARBISON J. M., SPENCER H. E.: *The Theory of Photographic Process*. 4th ed., New York, Macmillan, 1977, 152.
- [15] HAILSTONE R. K., LEIBERT N. B., LEVY M., MCCLEARY R. T., GIROLM S. R., JEANMAIRE D. L., BODA C. R.: *Jl. Imag. Sci.* 32 (1988), 113.

Vo všetkých ľudských aktivitách a vo všetkých formách ľudskej kultúry nachádzame „jednotu v rozmanitom“. Umenie nám poskytuje jednotu nazerania, veda nám dáva jednotu myslenia, náboženstvo a mýtus nám dávajú jednotu cítenia.

Matematický rozum je putom medzi človekom a svetom; umožňuje nám voľný prechod od jedného k druhému. Je kľúčom k pravdivému pochopeniu kozmického a morálneho poriadku.

Číslo je nástrojom nášho prenikania do prírody a skutočnosti ... Ak chceme fyzikálne myslenie vybaviť všetkými duchovnými nástrojmi, potrebujeme na to úplnú voľnosť pri tvorbe svojho matematického symbolizmu. Príroda je nevyčerpateľná — nikdy nám neprestane klásť nové a neočakávané problémy. Nemôžeme predvídať fakty, ale môžeme sa pripravovať na ich interpretáciu, opierajúc sa pritom o silu symbolického myslenia.

E. CASSIRER.