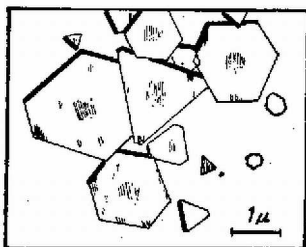


A fényképezés alapfolyamata *

A ma használatos fényképezési eljárást 1871-ben *Maddox* angol orvos találta fel, aki zselatinrétegben elosztatott apró ezüstbromid kristályok diszperzióját alkalmazta. A zselatin állati eredetű fehérje, melyet tisztátalan formájában mint enyvet, tisztábban mint étzselatint (aszpikot) ismerünk. Legtisztább válfaja a fotozselatin. Értékes tulajdonsága, hogy száraz állapotban rugalmas, mechanikailag ellenálló, üveghez, celluloid filmhez jól tapadó réteget alkot, mely vízesen megduzzad és lehetővé teszi különféle vegyszereknek a rétegbe való hatolását. Kiszárítva reverzibilisen az eredeti száraz állapotba tér vissza. Emellett olyan vegyületeket is tartalmaz, melyek a belé ágyazott ezüstbromid kristályok felületével kémiai reakcióba lépnek és megnövelik az ezüstbromid kristályok fényérzékenységét. Az ezüstbromid kristályokat úgy állítják elő, hogy ekvivalens ezüstnitrát és káliumbromid oldatokat csöpögtetnek össze meleg (40 °C hőmérsékletű), kb. 10 %-os zselatin oldatban. A vízben oldhatatlan ezüstbromid apró, egymástól elkülönülő, három- vagy hatszög alakú kristálylemezek alakjában válik ki (1. ábra).



1. ábra

A kicsapás során az egyes kristálygócok az összecsapódás végére (1/2–2 óra) 1–2 mikron nagyságúra növekednek. Az így nyert rendszert helytelenül, bár meg szokottan, *fotoemulzió*nak nevezik, holott a helyes kolloidkémiai nomenklatúra szerint diszperzióknak kellene nevezni.

A nyers fotoemulziót ezután dermesztik, kimossák, majd 1–2 órán át kb. 60 °C hőmérsékleten tartják, *érlelik*. Ez alatt különféle kémiai reakciók játszódnak le a kristályok felületén, ami által az érzékenység nagymértékben növekszik. Végül különböző segédanyagok hozzáadása után a meleg emulzióba hengerre feszített filmet merítenek, melyen vékony bevonat keletkezik. A filmet ezután megszárazítják, feltekerceselik, felvágják és csomagolják.

Egy kereskedelmi negatív emulzió fizikai felépítése a következő: A száraz zselatinréteg vastagsága kb. 10–15 mikron. Duzzadt állapotban ez kb. 6–8-szorosára nő. A benne levő ezüstbromid kristálylemezek átmérője 0,5 és 2,0 mikron közt változik, vastagságuk kb. 0,1 – 0,2 mikron. A kristályok egymástól való távolsága kb. saját átmérőjükkel azonos. A réteg mélységében egymás felett mintegy 20–40 kristály, egy négyzetcentiméter felület alatt összesen 100–1000 milliárd szemcse helyezkedik el. Egy ezüstbromid kristályban pedig több milliárd ($2 - 8 \cdot 10^9$) ezüst és bromid ionpár van.

A fényképezési rendszer hatalmas érzékenysége abban rejlik, hogy a kész kép kialakításának munkáját nem a fényre bízzák, hanem egy, a megvilágítást követő kémiai folyamatra, az *előhívásra*. A közvetlen megvilágítás csak néhány tucat ezüstatomot tesz a kristály felületén szabaddá (1. ábra). Ezek alkotják a szokásos fizikai és kémiai módszerekkel ki nem mutatható, ún. *látens képet*. Jelentőségük abban van, hogy míg a fény nem érte szabályos ezüstbromid kristályok az előhívó oldatban változatlanok maradnak, addig a fény hatására kivált ezüst gócok katalitikus hatást fejtenek ki és jelenlétükben megindul az előhívás folyamata, mely nem más, mint az egész szemcse fém ezüstré válnak. Ezért szokás a látens kép gócait előhívási gócnak is nevezni.

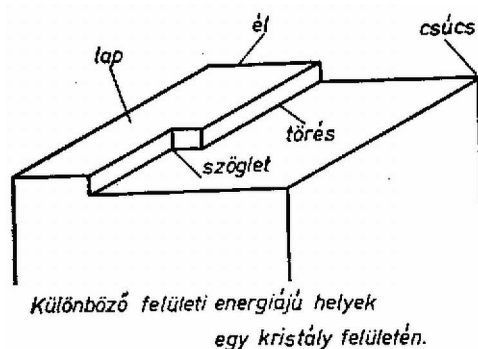
A becslések szerint az előhívási gócok kb. 20–50 ezüstatomot tartalmaznak. Az előhívásnál a kristály ezüstionjai teljes egészükben fém ezüstré alakulnak, vagyis a fény hatására kiváló ezüst mennyisége kb. 10–100 milliószeresére növekszik. Az ilyen mértékű erősítésben rejlik a mai fotográfiai eljárások nagy érzékenysége.

A fotográfiai folyamat alapjelenségeinek megértése szempontjából döntő fontosságú volt *Sheppard* 1925-ből származó megfigyelése, mely szerint a fotoemulzió érlelésében lényeges szerep jut a zselatin bizonyos kénvegyületeinek. Kimutatta, hogy a nagy érzékenység azzal függ össze, hogy az ezüstbromid kristály felületén ezüst-szulfid csoportok alakulnak ki. Később kiderült, hogy minden olyan kémiai vagy geometriai rendellenesség, mely megbontja a kristályrács szimmetriáját, érzékenységnövelő hatású. Így pl. a zselatinban levő redukáló hatású csoportok (aldehidek, cukrok) fém ezüstré választanak ki, és ez épp úgy érzékenységnövelő hatású, mint az ezüst-szulfid. Ugyanez mondható a *Koslowsky* által 1938-ban felfedezett aranyérzékenyítésről is. Ha a fotoemulziót redukáló anyagok jelenlétében arany komplexsókkal melegítjük, a kristály felületén fém arany válik ki, ami szintén jelentős érzékenységnövelő hatású. Ugyanakkor zselatinmentes körülmények között növesztett, teljesen szabályos geometriai felépítésű, idegen atomok nélküli ezüstbromid kristályok alig mutatnak fényérzékenységet.

A kristályrácsba vagy annak felületére beépülő idegen atomokat vagy atomcsoportokat *kémiai hibahelyeknek* nevezük. Ezekon kívül léteznek még az ún. *geometriai hibahelyek*: ide sorolunk minden olyan elváltozást, mely megbontja a kristály felépítésének geometriai rendjét. Ilyenek a kristályrácsban eltolódott rácspontsorok és síkok, esetleg az egyenes elrendezéstől eltérő görbült, csavarodott rácssorok; összefoglaló nevükön *diszlokációk*. Ezenkívül eltérést okoznak a

* Felhívjuk olvasóink figyelmét a cikk végén hirdetett pályázatra!

kristály szabályos geometriai felépítésétől a kristály felületén kialakuló bemélyedések, repedések, lépcsők, töréshelyek stb. és általában az élek és a csúcsok (2. ábra),

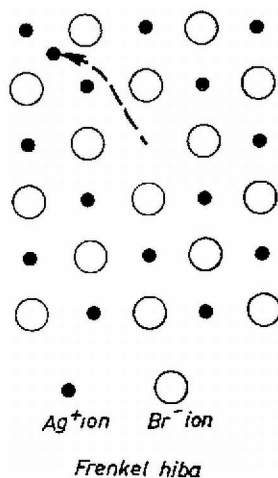


2. ábra

mert az ilyen helyeken a rácspontokban levő ionok terének egy részét nem semlegesítik a szomszédos ellentétes töltésű ionok.

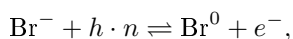
Diszlokációk kialakulására első sorban az ad lehetőséget, hogy a rácsba a szabályosnál nagyobb átmérőjű ion kerül. Ez méreteinél fogva szétfeszíti a rácsot és eltorzítja a körülötte levő ionsorok egyeneseit. A fotográfiai gyakorlatban ezt úgy érik el, hogy az ezüstbromid kicsapásánál néhány százalék káliumjodidot is adagolnak. Ekkor először a rosszabbul oldódó ezüstjodid válik ki, és az apró ezüstjodid magokra rakódnak le a továbbiakban az ezüstbromid szemcsék. Ugyancsak geometriai hibahelyek találhatók a kristály felületén, ahol a repedések, karcok, letöredezők, ki nem egészült ionélek vagy csúcsok vannak. Elektronmikroszkópos felvételek valóban megerősítik, hogy az előhívási csírák épp ezeken a helyeken, elsősorban a kristály felületén, másodsorban pedig közepe táján keletkeznek. A kristály felülete és közepe közötti gyűrűben, ahol a kristály felépítése a legszabályosabb, viszonylag kevés előhívási góc alakul ki.

A sötétben tartott ezüstbromid a szigetelők közé tartozik, de a mérések szerint vezetőképessége nem zérus, hanem bár alacsony, de véges érték. Ennek oka, hogy egyes ezüstionok elhagyják helyüket a rácspontokban és szabadon mozoghatnak a kristályrácsban belül. Ezen szabadon mozgó ezüstionokat felfedezőjükről *Frenkel-hibáknak* nevezik (3. ábra).



3. ábra

Megváltozik a helyzet, ha a kristályt megvilágítjuk. A vezetőképesség ilyenkor erősen megnövekszik. A behatóbb vizsgálata kimutatta, hogy belső fotoelektromos hatás lép fel. Minden elnyelt fénykvantum gerjeszt egy elektront, mely elszabadul a rácsban lekötött bromidion teréből és szabadon mozgóvá válik:



ahol Br^- rácspontban álló bromidiont, $h \cdot n$ fénykvantumot, Br^0 semleges brómatomot, e^- pedig fotoelektront jelent.

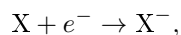
Minden fotoelektronnal egyenértékben egy semleges brómatom is keletkezik. Ez is elhagyja helyét a rácsban és diffundálni képes a kristály felülete felé.

Ezen kísérleti tapasztalatok alapján lássuk most a látens kép keletkezésének mechanizmusát.

A megvilágításkor az első szakaszban fotoelektronok és velük egyenértékben brómatomok keletkeznek. A fotoelektronok sorsa a következő lehet:

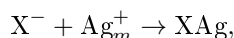
1. Bizonyos ideig tartó gerjesztett állapot után visszakerülnek a szabályos rácsba; elnyelt energiájukat pedig fluoreszcenciasugárzás alakjában kibocsátják (rekombináció).

2. Valamely hibahely potenciál-völgyében befogódnak és ott részt vesznek a látens kép kialakulásában:



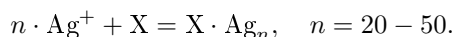
ahol X valamely hibahely: diszlokáció, Ag, Ag₂S vagy Au. Ilyenek lehetnek nem érlelt emulzióknál a belső diszlokációk vagy a felületi rendellenességek, kémiailag érzékenyített rendszerekben pedig a kémiai hibahelyek. Ezek sokkal hatásosabb elektronbefogók, mint a diszlokációk és ezért a rekombináció valószínűsége sokkal kisebb, vagyis a kémiailag érzékenyített emulziók érzékenyebbek. Az elektronbefogástól a hibahelyek negatív töltésűek lesznek.

A második szakaszban a rácsban szabadon mozgó ezüstionok (Frenkel-hibák) a negatív töltésű helyek felé vándorolnak és ott az elektronokkal egyesülve semleges ezüstatomokká válnak:



ahol Ag_m⁺ a rácsban szabadon mozgó ezüstion (Frenkel hiba).

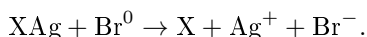
Ezen folyamat következtében a geometriai hibahelyek mentén ezüst válik ki, a kémiai hibahelyekben pedig szaporodik a fémezüst mennyisége. Az érzékenységi hibahelyek méretének növekedésével azonban elektronbefogó képességük is növekszik, úgy hogy egyre alkalmasabbak lesznek további fotoelektronok befogására. Ezek Frenkel-hibákkal semlegesítődnak, ami további fémezüst kiválását jelenti, míg végül az érzékenységi góc mérete eléri az előhívási góc méretét és ezzel a látens kép kialakulása befejeződik:



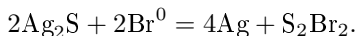
(X · Ag_n az X hibahelyen befogott n db ezüstatom jelképe.)

A primer fotoeffektus nyomán képződő brómatomok sorsa szintén kétféle lehet:

1. Diffúziójuk során a kristály felületére jutnak és ott a zselatin nyeli el őket.
2. A kristályban kialakult ezüstgócokkal reagálnak és azokat visszaalakítják ezüstbromiddá:



Ebben az esetben hatásuk a látens kép lebontásának felel meg. *Mitchell* és *Hickmann* szerint ezt akadályozza meg az ezüstsulfid. Szerintük az ezüstsulfid hibahelyek gyorsabban reagálnak a brómatomokkal, mint az ezüstgócok és így mentesítik őket a pusztulástól:



A fotográfiai alapfolyamat kristályfizikai jelenségeit egyszerű kísérletekben magunk is tanulmányozhatjuk. Leírunk néhány egyszerű kísérletet ezüstbromid egykristályok növesztésére és vizsgálatára. A kristályok elég nagyok ahhoz, hogy már kisebb nagyítású mikroszkópokkal jól tanulmányozhatók legyenek. Környezetükbe különböző vegyszereket adagolva tanulmányozhatjuk a kémiai érzékenyítés folyamatát.

1,70 g ezüstnitrátot, ill. 1,19 g káliumbromidot 100–100 ml deszt. vízben oldunk (0,1 normál oldatok). Ezután az ezüstoldatot erős keverés közben a bromidoldatba öntjük. A csapadékot leszűrjük és deszt. vízzel addig mossuk, míg a szűrletben pár csepp 10%-os sósavval már nem mutatkozik zavarosodás. A kimosott ezüstbromidot tömény ammóniában oldjuk, de ügyeljünk, hogy egy kevés szilárd ezüstbromid még maradjon oldatlanul (telített oldat). Az ammóniás oldatot ezután azonos térfogatú deszt. vízzel hígítjuk. Az oldatból egy cseppet tárgylemezre ejtünk és mikroszkóp alatt megfigyelhetjük a lapos hatszögletű egykristályok növekedését. Méretük 0,1 – 1,0 mm.

Más eljárás szerint 15%-os ammóniában telítésig oldunk ezüstbromidot, majd ezt az oldatot négyszeres deszt. vízzel hígítjuk. Mikroszkóplemezre cseppentve, amint az ammónia elpárolog, szép nagy hat- és háromszögletű kristályok nőnek. A megfigyeléshez 100–300 közötti nagyítást használhatunk. Ha a tárgylemezt 0,1%-os zselatinoldattal előre leöntjük és megszárítjuk, a kristályok megtapadnak és nem csúsznak el.

Még nagyobb kristályokat kaphatunk, ha a telített ammóniás ezüstbromid oldatot ötszörös térfogatú 0,5%-os zselatinoldattal hígítjuk és utána az oldatot tíz percig keverjük.

Az ilyen egykristályokon számos kísérletet végezhetünk. Adagolhatunk az oldathoz pár csepp ezüstnitrátot, káliumbromidot, káliumjodidot, nátriumtiosulfátot, nátriumsulfidot, tiokarbamidot, szőlőcukrot, zselatint stb. Elő is hívhatjuk őket 50-szeresre hígított előhívóval, pl. a Kodak D72-vel. Így tanulmányozhatjuk az előhívás folyamatát. Ha a kristályokat sötétkamrában vörös fényben állítjuk elő, a mikroszkóp tükre keresztül különböző időközönként megvilágíthatjuk őket. Így az egyes kristályformákat és a különböző adalékoknak a fényérzékenységre gyakorolt hatását is vizsgálhatjuk. Különösen érdekes, ha eltérő kristályformát, pl. kocka alakút vagy összenőtt, ún. ikerkristályokat sikerül előállítanunk. Megfigyeléseinkről készítsünk mikrofotogramokat. Tág tere nyílik az ötletességnek és a szorgalomnak.

Lapunk szerkesztősege *pályázatot* hirdet beszámolóra az ajánlott kísérletekről. Határidő: 1974. jún. 1. A pályázatok a következő címre küldendők: **Középiskolai Matematikai Lapok szerkesztősege, Fizika Rovat. 1146 Budapest XIV., Thököly út 82.** Szaktanácsot szívesen ad a cikk szerzője, *dr. Szimán Oszkár* (címe: Vác, Forte Laboratórium). A legsikerültebb dolgozatokat a Forte gyár igazgatósága *jutalomban* részesíti.