
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

VALERIA FATTORI, GUIDO PASINI

**Studio dell'effetto Herschel in due materiali sensibili
fotografici**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 62 (1977), n.1, p. 81–88.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1977_8_62_1_81_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Studio dell'effetto Herschel in due materiali sensibili fotografici.* Nota di VALERIA FATTORI(*) e GUIDO PASINI(**), presentata (***) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — The Herschel effect shown by two commercial photographic emulsions is studied.

Time and kind of development and length of the white exposure are shown to influence the Herschel effect. In some cases, by increasing the development time, first an increase and then a decrease in the effect is observed. A positive Herschel effect is also observed when the white pre-exposure is short.

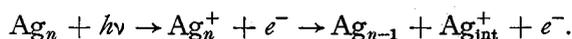
A brief discussion of the results is given.

INTRODUZIONE

Se si espongono strati fotografici sensibili a luce di corta λ (blu e UV), si forma un'immagine latente ben sviluppabile. Quando a questa prima esposizione attinica se ne fa seguire una seconda con luce a λ maggiore (rossa o infrarossa), l'immagine latente formata dalla prima esposizione può essere distrutta o resa inefficace. La distruzione dell'immagine latente formata da un'esposizione attinica mediante una seconda esposizione non attinica viene chiamata effetto Herschel [1].

Il meccanismo con cui avviene questa distruzione, proposto da Gurney e Mott nel 1938 [2] e ancor oggi valido nelle sue linee generali, consiste in una serie di stadi il primo dei quali è l'assorbimento dei fotoni rossi da parte degli agglomerati di argento formati dalla prima esposizione.

Quando un agglomerato assorbe un fotone, un elettrone viene promosso nella banda di conducibilità dell'alogenuro di argento, l'agglomerato assume carica positiva e successivamente elimina uno ione argento che va in posizione interstiziale:



La ripetizione di questo processo in corrispondenza dello stesso centro di immagine latente ne causa la riduzione a dimensioni sub-latenti o addirittura la distruzione.

L'elettrone liberato può combinarsi con una buca positiva o essere assunto da sostanze ossidanti presenti nella gelatina (eventualmente aggiunte a questo scopo) e in tal caso il germe di immagine latente ha perso un atomo di argento

(*) Istituto Chimico «G. Ciamician», Via Selmi, 2. Bologna.

(**) Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni di Alta Energia del C.N.R. Via Castagnoli, 1. Bologna.

(***) Nella seduta dell'8 gennaio 1977.

senza possibilità di recupero, oppure essere intrappolato in un altro sito del cristallo ed ivi raggiunto da uno ione Ag^+ interstiziale e in tal caso l'effetto è la trasposizione di un atomo di argento. Nel primo caso si avrà una vera e propria distruzione dell'immagine latente e quindi una diminuzione della densità sviluppata; nel secondo caso si può avere sia una diminuzione della densità sviluppata a causa della dispersione di centri di argento grandi e ben sviluppabili in centri più piccoli e non sviluppabili, sia un aumento della densità sviluppata per trasferimento di centri interni alla superficie dove sono più facilmente raggiungibili dallo sviluppo o per ingrandimento oltre le dimensioni critiche di germi sub-latenti (effetto Herschel positivo).

Lo scopo del presente lavoro è stato quello di esaminare alcuni materiali sensibili e studiare le condizioni in cui l'effetto Herschel si manifesta e le variabili da cui può essere influenzato: tipo e tempo di sviluppo, durata e caratteristiche delle esposizioni. Successivamente, le conoscenze acquisite in questo studio dovrebbero consentire di prendere in esame l'effetto Herschel anche a intensità di seconda esposizione particolarmente alte (ottenute con laser o altre sorgenti pulsate), in modo da verificare la presenza o meno di errore di reciprocità in queste condizioni.

PARTE SPERIMENTALE

I materiali esaminati fino a questo momento sono stati una carta per riproduzioni al tratto (P 90 AGFA) e una pellicola per arti grafiche (Mino-line, della Soc. Guilleminot).

I rivelatori usati sono stati preparati con prodotti commerciali. Le ricette sono le seguenti:

- sviluppo totale (basato sulla ricetta Kodak D 72, con l'aggiunta di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):

acqua	700 ml
EDTA	1 g
metolo	3 g
Na_2SO_3 (an.)	45 g
idrochinone	12 g
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	68 g
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,667 g
KBr	2 g
acqua fino a	1000 ml

- sviluppo superficiale « G.S. » (« glicina »-soda), derivato da una ricetta di Stevens [3]:

« glicina » (<i>p</i> -idrossifenilglicina)	15 g
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26 g
acqua fino a	1000 ml

Le esposizioni attiniche sono state eseguite attraverso un cuneo con due tipi di sorgente: un ingranditore per l'esposizione a tempo lungo (1 minuto) e una lampada-lampo per l'esposizione a tempo breve ($2 \cdot 10^{-3}$ sec).

Le esposizioni rosse sono state fatte con una lampada a tungsteno da 500 W filtrata con filtri Kodak Wratten, attraverso lo stesso cuneo disposto a 90° rispetto all'esposizione attinica. Il filtraggio, diverso per i vari materiali, è stato scelto in base a prove preliminari di sensibilità.

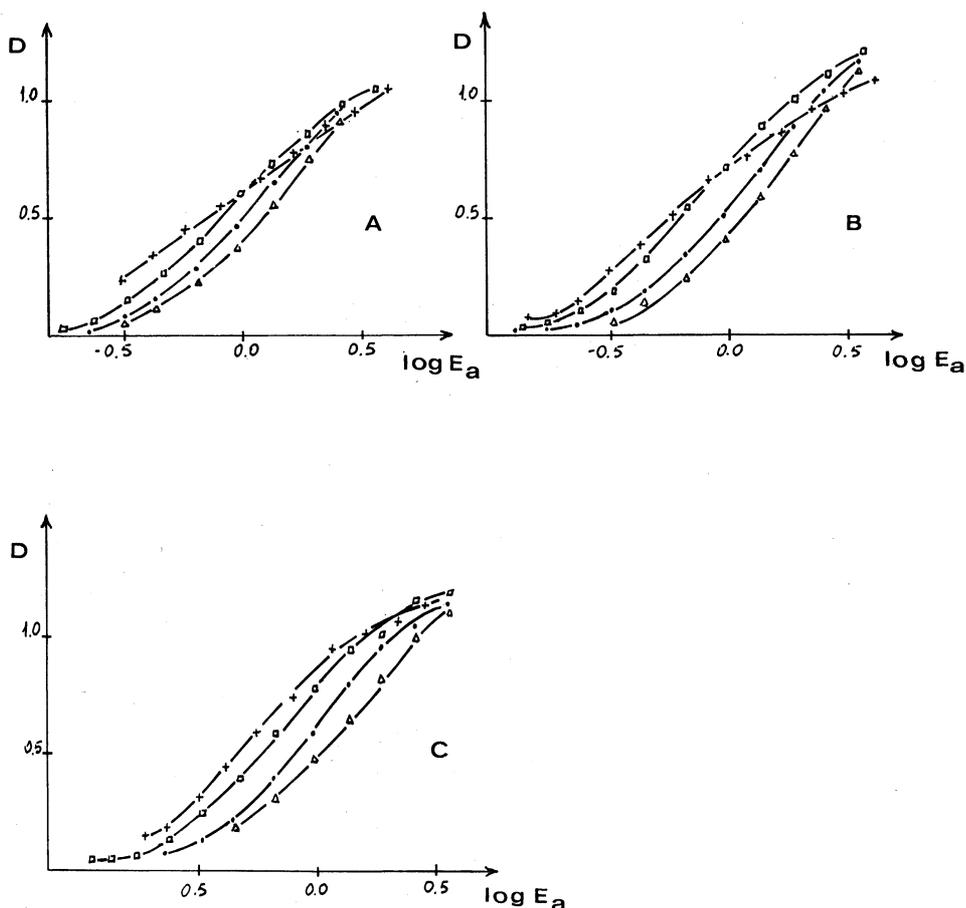


Fig. 1. - Curve caratteristiche della carta P 90.

Sviluppo superficiale G.S.

Tempi di sviluppo: A = 4', B = 8', C = 16'.

Tempo di esposizione attinica: $2 \cdot 10^{-3}$ sec.

+ $E_r = 0$; □ $\log E_r = 5.1$; ● $\log E_r = 5.7$; △ $\log E_r = 6.0$.

Le misure di esposizione sono state fatte con un fotometro U.D.T. mod. 40 X, il cui fotorivelatore era dotato di filtro radiometrico per misure di intensità in μW e di esposizione in $\mu\text{W} \cdot \text{sec}$.; le misure di densità sono state fatte con un densitometro Macbeth TD 504 (trasmissione) e un densitometro Kodak RT 230 (riflessione).

Per valutare l'entità dell'effetto sono state costruite e riportate in grafico le curve caratteristiche (densità fotografica D contro logaritmo dell'esposizione E) relative all'esposizione attinica (E_a) e corrispondenti a diversi valori dell'esposizione rossa (E_r). Per ogni tipo di rivelatore si sono fatte prove a tre diversi tempi di sviluppo scelti in base a curve γ -tempo di sviluppo ricavate in precedenza.

Un esempio del tipo di informazioni raccolte è fornito dalla fig. 1. Per semplificazione, nella presente Nota sono usate tabelle che mostrano l'andamento della differenza di densità ΔD fra le curve della esposizione rossa di valore zero e massimo (differenze prese in corrispondenza di 3 valori della esposizione attinica), in funzione del tempo di sviluppo. Si ha così un'idea immediata dell'andamento dell'effetto Herschel.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Un'osservazione preliminare che riguarda i materiali sensibili studiati è che l'effetto Herschel si rivela sia con sviluppi totali che con sviluppi superficiali. Si dovrebbe quindi ammettere che si tratti, in questi casi, di un effetto

TABELLA I

Andamento dell'effetto Herschel (espresso come diminuzione di densità sviluppata causata da una esposizione rossa di $1,6 \cdot 10^6 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}$) secondo il tempo di sviluppo, in corrispondenza di diversi valori dell'esposizione attinica (E_a): carta P 90:

Sviluppo totale. Durata dell'esposizione attinica, 1 min.

$\Delta D_{\log E_a}$	t di sviluppo		
	2'	4'	8'
$\Delta D_{0,6}$	0,78	0,75	0,75
$\Delta D_{0,8}$	0,65	0,70	0,45
$\Delta D_{1,0}$	0,35	0,30	0,10

Sviluppo superficiale G.S. Esp. attinica di 1 min.

$\Delta D_{\log E_a}$	t di sviluppo		
	2'	4'	8'
$\Delta D_{0,6}$	0,47	0,70	0,68
$\Delta D_{0,8}$	0,39	0,72	0,66
$\Delta D_{1,0}$	0,15	0,44	0,37

TABELLA II

Andamento dell'effetto Herschel (espresso come diminuzione di densità sviluppata causata da una esposizione rossa di $1,6 \cdot 10^6 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}$) secondo il tempo di sviluppo, in corrispondenza di vari valori dell'esposizione attinica (E_a); carta P 90:

Sviluppo totale. Durata dell'esposizione attinica, $2 \cdot 10^{-3}$ sec.

$\Delta D_{\log E_a}$	t di sviluppo		
	4'	8'	16'
$\Delta D_{-0,2}$	0,60	0,53	0,48
$\Delta D_{0,0}$	0,62	0,35	0,19
$\Delta D_{0,2}$	0,45	0,15	0,06

Sviluppo superficiale G.S. Esp. attinica di $2 \cdot 10^{-3}$ sec.

$\Delta D_{\log E_a}$	t di sviluppo		
	4'	8'	16'
$\Delta D_{-0,2}$	0,25	0,39	0,36
$\Delta D_{0,2}$	0,22	0,28	0,38
$\Delta D_{0,2}$	0,12	0,20	0,28
(*) $\Delta D_{0,2}$	-0,04	-0,08	0,03

(*) Esp. rossa di $1,2 \cdot 10^5 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}$.

Herschel sensibilizzato, cioè una distruzione di germi d'immagine latente ad opera di sostanze ossidanti presenti nel substrato. Non si può, d'altra parte, escludere che si abbia talvolta una semplice riduzione di dimensioni, ad opera della luce rossa, dei germi d'immagine latente i quali vengono però rivelati da un tempo di sviluppo sufficientemente lungo.

Dall'esame dei risultati è evidente che ciascuna delle variabili di trattamento considerate interviene in modo complesso nel determinare l'andamento dell'effetto osservato.

Il comportamento della carta P 90 è riassunto nelle Tabelle I e II.

Il filtraggio per l'esposizione rossa è stato ottenuto combinando 3 filtri Kodak Wratten, cioè uno n. 25 e due n. 87.

L'influenza del tempo di sviluppo totale sull'effetto Herschel risulta di una diminuzione, con l'aumento del tempo di sviluppo, dell'entità dell'effetto.

Per lo sviluppo superficiale G.S. si ha (con esposizione attinica lunga) prima un aumento dell'effetto, poi una diminuzione.

L'andamento dell'effetto quando l'esposizione attinica è breve è rappresentato anche in fig. 1. Si nota che il γ della curva relativa alla sola esposizione bianca cresce al crescere del tempo di sviluppo, mentre il γ delle curve con esposizione bianca+rossa resta più o meno costante; inoltre, ai tempi di sviluppo più brevi e per i valori più elevati della prima esposizione, le curve con esposizione bianca+rossa raggiungono valori di densità più alti della curva relativa alla sola esposizione bianca; si tratta quindi di un effetto Herschel « positivo ».

TABELLA III

Andamento dell'effetto Herschel (espresso come diminuzione di densità sviluppata causata da una esposizione rossa di $6,3 \cdot 10^6 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}$) secondo il tempo di sviluppo, in corrispondenza di diversi valori dell'esposizione attinica (E_a); pellicola Minoline:

Sviluppo totale. Esp. attinica di 1 min.

$\Delta D_{\log E_a}$	t di sviluppo		
	2'	4'	8'
$\Delta D_{1,0}$	0,56	0,58	0,65
$\Delta D_{1,2}$	0,53	0,34	0,40
$\Delta D_{1,4}$	0,54	0,30	0,08

Sviluppo superficiale G.S. Esp. attinica di 1 min.

$\Delta D_{\log E_a}$	t di sviluppo		
	2'	4'	8'
$\Delta D_{1,0}$	0,46	0,40	0,40
$\Delta D_{1,2}$	0,83	0,65	0,60
$\Delta D_{1,4}$	0,89	0,75	0,69

L'andamento dell'effetto Herschel per la pellicola Minoline è indicato dalle Tabelle III e IV.

Il filtraggio per l'esposizione rossa è stato ottenuto combinando i filtri Kodak Wratten nn. 25 e 87.

Con sviluppo totale si ha anche in questo caso una diminuzione dell'effetto al crescere del tempo di sviluppo, specie nelle zone di elevata esposizione attinica; tale diminuzione sembra più marcata quando il tempo di pre-espo-

sizione è breve. Con sviluppo superficiale si ha pure diminuzione dell'effetto e, per tempi di esposizione attinica breve, comparsa di un effetto positivo.

La causa della diminuzione dell'effetto Herschel, che si nota nella quasi totalità dei casi, per tempi di sviluppo sufficientemente lunghi, può essere sia una lenta penetrazione del rivelatore nei granuli per cui si ha il procedere, col tempo, dello sviluppo di germi interni formati per azione della luce rossa, sia (e forse prevalentemente) uno sviluppo graduale di germi che la luce rossa ha ridotto nelle loro dimensioni e che vengono sviluppati in un tempo più lungo.

TABELLA IV

Andamento dell'effetto Herschel (espresso come diminuzione di densità sviluppata causata da una esposizione rossa di $6,3 \cdot 10^6 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}$) secondo il tempo di sviluppo, in corrispondenza di diversi valori dell'esposizione attinica (E_a); pellicola Minoline:

Sviluppo totale. Esp. attinica di $2 \cdot 10^{-3}$ sec.

$\Delta D_{\log E_a}$	t di sviluppo		
	2'	4'	8'
$\Delta D_{0,4}$	0,18	0,65	0,25
$\Delta D_{0,7}$	0,40	0,80	0,10
$\Delta D_{1,0}$	0,45	0,74	0,08

Sviluppo superficiale G. S. Esp. attinica di $2 \cdot 10^{-3}$ sec.

$\Delta D_{\log E_a}$	t di sviluppo		
	2'	4'	8'
$\Delta D_{0,4}$	0,12	0,01	0,15
$\Delta D_{0,7}$	0,18	0,13	0,12
$\Delta D_{1,0}$	0,28	0,17	0,11

L'ipotesi che la luce rossa riduca le dimensioni di germi d'immagine latente sembra spiegare anche l'aumento dell'effetto col tempo di sviluppo che si nota in alcuni casi per tempi brevi di sviluppo.

L'effetto Herschel positivo è stato notato per entrambi i materiali sensibili (l'esempio di fig. 1 riguarda però soltanto la carta P 90) con esposizione bianca breve. In queste condizioni di esposizione si formano probabilmente germi d'immagine latente molto piccoli che possono fungere da centri di sen-

sibilità per l'esposizione rossa e quindi, in condizioni di buona stabilizzazione degli stessi ed allorquando la prima esposizione è più elevata, dare origine a densità sviluppata maggiore che senza esposizione rossa.

Ringraziamento. Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. Semerano per le numerose e utili discussioni durante lo svolgimento del presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. J. HILLSON e E. A. SUTHERNS (1966) - In «The Theory of The Photographic Process» (a cura di C. E. K. Mees e T. H. James), p. 155 (MacMillan, N.Y., 1966).
- [2] R. W. GURNEY e N. F. MOTT (1938) - «Proc. Roy. Soc. London», *A* 164, 151.
- [3] G. W. W. STEVENS (1942) - «Phot. J.», 82, 42.