



Sommario

| | |
|---|---|
| Introduzione..... | 2 |
| Alogenuri di argento..... | 2 |
| Formazione dell'immagine latente | 4 |
| Struttura cristallina e sensibilità | 8 |

Introduzione

Per ottenere un'immagine, non è necessaria un'esposizione prolungata, bensì una relativamente breve per produrre nei cristalli di alogenuro d'argento (AgX) una modificazione invisibile, sufficiente però per ottenere un'immagine visibile in seguito a un trattamento chimico detto di sviluppo. Ciò significa che sul materiale fotografico si è prodotta un'immagine latente, costituita da aggregati di atomi di argento tanto piccoli da non poter essere visti. È, infatti, facile immaginare che la riduzione dell'argento nel sale da ione a metallo sia rimasta, per la brevità dell'insolazione, a uno stadio iniziale, producendo non l'immagine completa ma solo dei germi di questa.

Lo sviluppo dell'immagine latente è possibile perché i cristalli di alogenuro illuminati presentano nel complesso un comportamento chimico fisico diverso rispetto a quelli su cui non è presente alcun germe dell'immagine latente. Infatti, i primi sono più facilmente riducibili ad argento metallico dei secondi. La soluzione di un qualsiasi riducente non troppo energetico, e quindi in grado di agire selettivamente soltanto sui cristalli impressionati, può rendere definitivamente visibile l'immagine fotografica.

Questa è una spiegazione semplificata ma ragionevole di quello che può essere il processo fotografico. Era una spiegazione riconosciuta come valida già nel XIX secolo, ma il perché e il come avvenisse tutto questo è stato possibile spiegarlo solo in seguito ai progressi della fisica dello stato solido che, negli anni '30 e '40 del XX secolo, ha raggiunto notevoli risultati applicando ai cristalli la teoria dei quanti di Bohr ed Einstein. E, in effetti, è stato proprio Einstein a stabilire la prima e fondamentale legge della fotochimica: la luce, che è una radiazione elettromagnetica, trasporta energia che può cedere alla materia per l'attuazione di processi, per esempio una reazione fotochimica, ma per far questo deve essere assorbita.

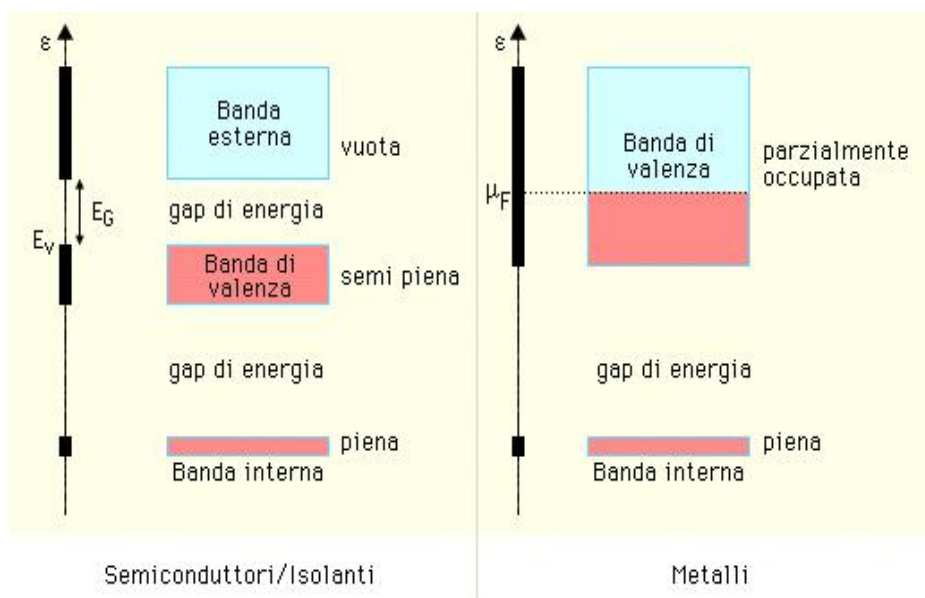
Alogenuri di argento

I metalli sono dei conduttori elettrici perché i loro elettroni di valenza sono messi completamente in compartecipazione fra tutti gli atomi che compongono il reticolo cristallino e la loro energia è sufficientemente elevata per consentirne il libero spostamento da un atomo all'altro. Gli elettroni di un metallo sono stati paragonati alle molecole di un gas, che si

muovono senza restrizioni e si spostano in massa, producendo correnti, sotto l'azione di forze piccolissime.

Se consideriamo invece un cristallo di alogenuro di argento, gli elettroni di valenza appaiono ben legati agli atomi di alogeno e senza nessuna possibilità di muoversi. In effetti, un cristallo perfetto, al buio, è un buon isolante. Gli elettroni possiedono un'energia troppo bassa per potersi muovere, ma nulla vieta che prendano dall'esterno l'energia mancante: per esempio, in base alla legge di Einstein, dalla luce assorbita dal cristallo quando è illuminato.

In questo i cristalli di alogenuro di argento si comportano come i materiali semiconduttori con cui sono fabbricati diodi, transistor e circuiti integrati. I loro elettroni dovrebbero essere legati, ma basta pochissima energia, magari dovuta all'agitazione termica, perché riescano a saltare dalla **banda di valenza** nella **banda di conduzione**, muovendosi quindi liberamente e conducendo l'elettricità.



In tutti i semiconduttori, quando un elettrone entra nella banda di conduzione, lascia un atomo con una carica positiva ovvero una **buca positiva**. La buca può venire riempita da un elettrone preso da un atomo vicino, ma questo diventa a sua volta una buca. Quindi, in un semiconduttore, non si muovono solo gli elettroni ma anche le buche. La corrente elettrica è dovuta al movimento contemporaneo di buche ed elettroni, in maniera molto simile a quanto avviene nelle soluzioni di elettroliti, dove è portata da ioni positivi e negativi.

Le somiglianze fra i semiconduttori utilizzati in elettronica e i cristalli di alogenuro di argento impiegati nell'industria fotografica sono molte. Va però segnalata una differenza importante.

In un cristallo perfetto, tra i bassi livelli energetici della banda di valenza di un semiconduttore e quelli più elevati della banda di conduzione esiste una serie di livelli generalmente interdetti, chiamata perciò **banda proibita**. Se invece vi sono dei difetti nella struttura del reticolo cristallino oppure se in questo sono presenti impurezze che ne disturbano la struttura elettronica, all'interno della banda proibita possono rendersi disponibili per gli elettroni dei livelli normalmente inaccessibili, localizzati in corrispondenza dei difetti e delle impurezze. Gli elettroni che, per una ragione qualsiasi, scendono dalla banda di conduzione (il passaggio a un livello energetico inferiore è sempre possibile) possono rimanere intrappolati in tali livelli anomali. In fotografia queste trappole sono denominate **centri di sensibilità**. I fabbricanti di materiali sensibili mettono in atto tutti gli accorgimenti possibili per controllarne la natura e la distribuzione entro i cristalli di alogenuro all'atto della fabbricazione delle emulsioni sensibili.

Formazione dell'immagine latente

La spiegazione più ragionevole oggi disponibile sulla formazione dell'immagine latente è stata proposta negli anni '40 dagli inglesi R.W. Gurney e N.F. Mott. Trent'anni più tardi a Sir Nevill Mott veniva assegnato il premio Nobel per il suo lavoro sui semiconduttori, strettamente correlato a quanto detto per l'immagine latente.

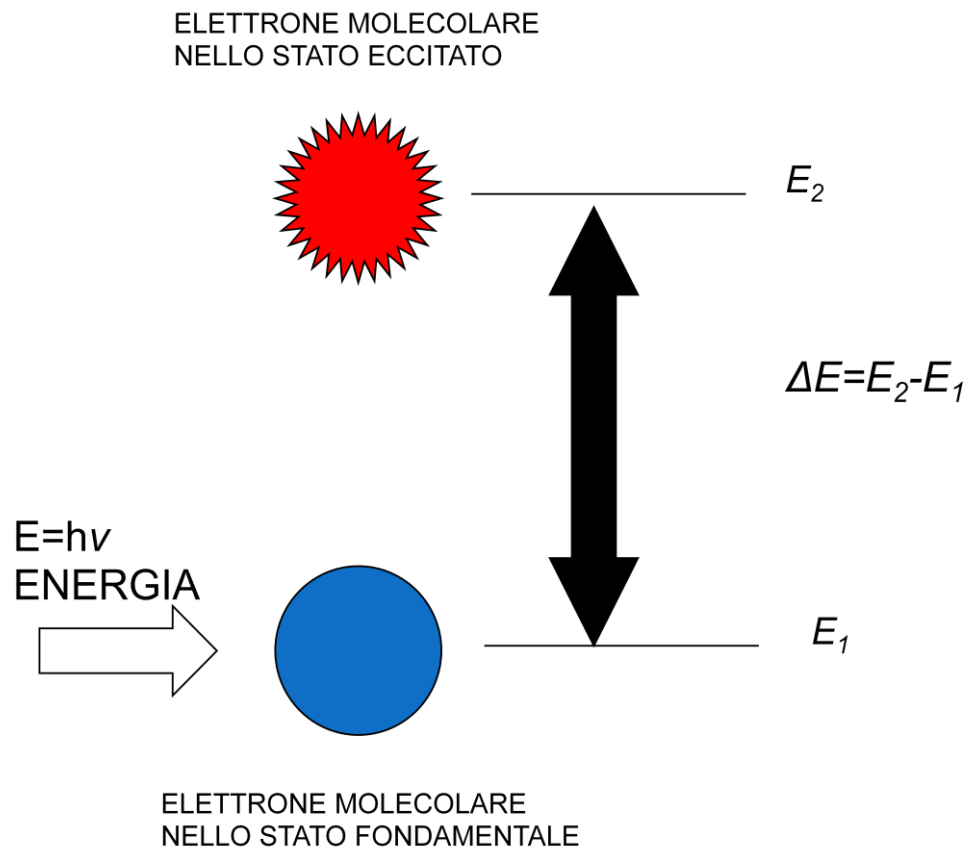
La teoria di Gurney e Mott ipotizza tre stadi nella formazione dell'immagine latente.

Stadio I

Nell'interazione tra luce e materia, un elettrone passa dallo stato fondamentale allo stato eccitato se assorbe un fotone con energia:

$$E_{\lambda} = h \cdot f = E_2 - E_1$$

dove: E_{λ} = energia del fotone,
 h = costante di Planck,
 f = frequenza del fotone,
 E_1 = energia dello stato fondamentale,
 E_2 = energia dello stato eccitato.



In un cristallo di AgX, i fotoni responsabili dell'assorbimento della luce visibile nel corso dell'esposizione sono quelli di valenza, cioè quelli impegnati nel legame ionico.

Poiché, a questo scopo, l'Ag⁺ ha già ceduto un elettrone di valenza all'X⁻, non può perderne un secondo, essendo richiesto l'assorbimento di un fotone con energia più elevata di quelle che competono alle radiazioni dello spettro visibile.

Pertanto, è un elettrone dello ione alogenuro che assorbe il fotone e passa dalla banda di valenza alla banda di conduzione (**fotoassorbimento**). Di conseguenza lo ione alogenuro si ossida ad alogeno.

L'elettrone saltato nella banda di conduzione è libero di muoversi formando insieme agli altri la **corrente elettronica**, fino a quando non cade entro una trappola.

La trappola, che è costituita da un difetto del cristallo o da una distorsione del reticolo cristallino indotta da un'impurezza o anche, più frequentemente, dal germe di sensibilità (aggregato di atomi di argento), può catturare diversi elettroni liberati per effetto fotoelettrico durante l'esposizione alla luce. Si verifica così un accumulo di carica negativa che può attirare cariche positive mobili presenti nei dintorni.

L'intero processo richiede pochi milionesimi di secondo.

Stadio II

Le suddette cariche positive sono rappresentate dai numerosi ioni argento interstiziali. Si tratta di ioni che hanno abbandonato la loro posizione naturale nel reticolo cristallino ed hanno occupato posizioni irregolari, negli interstizi tra atomo ed atomo, e sono quindi in grado di muoversi con relativa libertà.

In questa fase della formazione dell'immagine latente si ha la migrazione di ioni argento interstiziali verso i centri di sensibilità che hanno accumulato i fotoelettroni. Questa migrazione costituisce la **corrente ionica**.

È un fenomeno che può procedere anche dopo che è terminata l'esposizione alla luce.

Stadio III

Consiste nella neutralizzazione degli ioni argento interstiziali da parte degli elettroni intrappolati, con conseguente riduzione del metallo, fino a formare aggregati di atomi di argento dai quali può iniziare l'azione dello sviluppo.

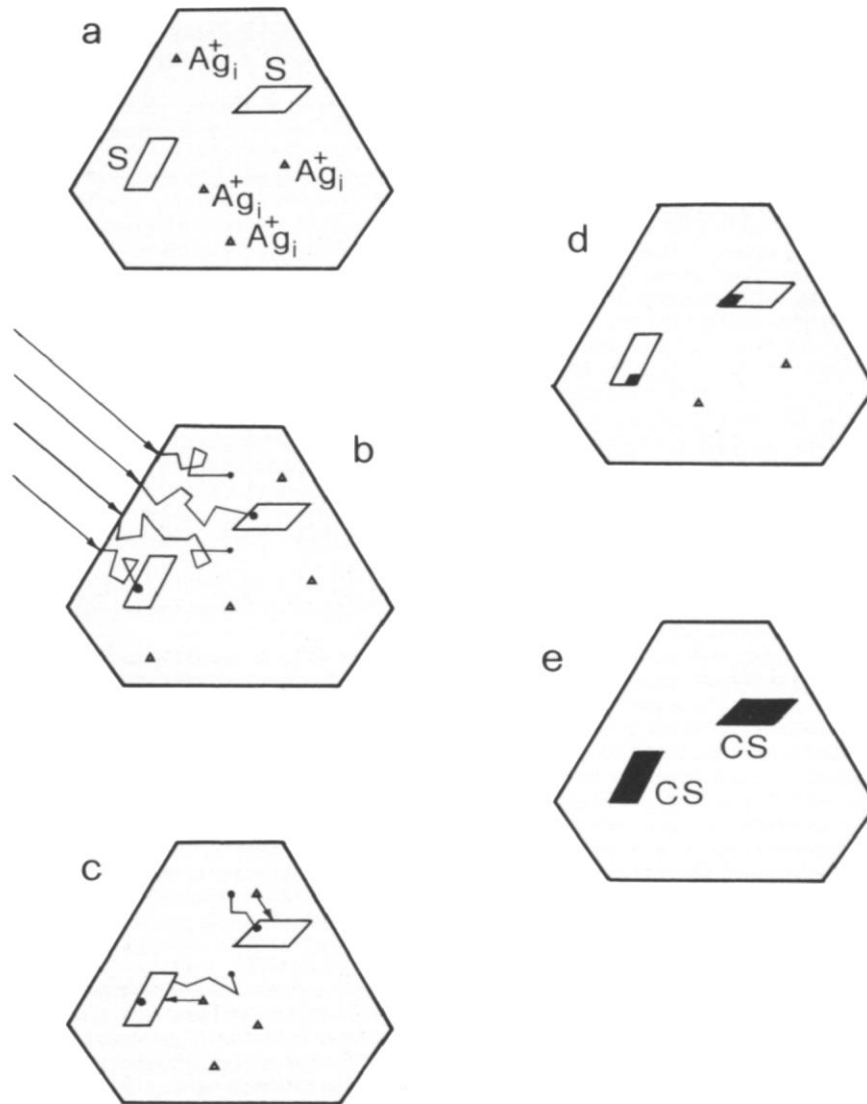
Questi aggregati si dicono, infatti, **centri di sviluppo** (termine più corretto che non "germi dell'immagine latente") e, di fatto, costituiscono un ampliamento dei germi di sensibilità.

La formazione dell'immagine latente può essere descritta formalmente con una serie di reazioni chimiche, secondo lo schema seguente.

| Formazione dell'immagine latente | | |
|--|--|---------------------------------|
| Produzione immagine latente | Reazioni bidirezionali | Distruzione immagine latente |
| 1 $AgX + hf \rightarrow Ag^+ + X + e$ | | |
| | $e + trappola \rightleftharpoons e_{tr}$ | |
| | $e_{tr} + Ag_i^+ \rightleftharpoons Ag$ | |
| | | $e_{tr} + X \rightarrow X^-$ |
| | $Ag + e \rightleftharpoons Ag^-$ | |
| | | $Ag^- + X \rightarrow Ag + X^-$ |
| 7 $Ag^- + Ag_i^+ \rightarrow 2 Ag$ | | |

La reazione 1 mostra la produzione di un fotoelettrone nel primo stadio di formazione dell'immagine latente. Lo stadio successivo di intrappolamento del fotoelettrone corrisponde alle reazioni 2 e 5. La reazione 5 descrive un particolare intrappolamento dovuto alla presenza di atomi di argento metallico, prodotti, per esempio, nella reazione 3, che già appartiene al terzo stadio di formazione dell'immagine latente: la neutralizzazione di uno ione interstiziale da parte di un elettrone intrappolato. Gli elettroni intrappolati in corrispondenza di un atomo di argento attirano altri ioni interstiziali, formando così altri atomi metallici. Frammezzate a queste reazioni ce ne sono altre due parassite, che riportano alla formazione di uno ione X^- per reazione dell'atomo di alogeno formato nella reazione 1 con un elettrone intrappolato in due modi diversi. Anche le reazioni 2, 3 e 5 possono condurre a un'inefficienza del processo di formazione dell'immagine latente se procedono da destra verso sinistra.

L'alogeno ridotto nel primo stadio di fotolisi è un'importante causa di inefficienza nella produzione dell'immagine latente: entra, infatti, nelle due reazioni irreversibili 4 e 6. Data la mobilità degli elettroni nella banda di conduzione, essi possono andare a intrappolarsi lontano dal punto in cui si sono formati con la reazione 1 e dove si è anche formato l'atomo di alogeno causa di inefficienza. Per reagire con gli elettroni intrappolati l'alogeno deve quindi spostarsi, cosa che non fa sfruttando la mobilità interstiziale bensì scambiando elettroni con gli ioni alogenuro circostanti. Si muove quindi come una buca negativa. Nel corso di questa migrazione, se non incontra centri di sviluppo da indebolire, raggiunge la superficie esterna del cristallo di alogenuro di argento e qui si combina con una molecola di acqua (sempre presente in tracce) o con la gelatina che lega l'alogenuro al supporto.



Formazione dell'immagine latente secondo Gurney e Mott. In a si vede un cristallo con due centri di sensibilità S e quattro ioni argento interstiziali, quindi mobili, non essendo legati al reticolo cristallino. In b si illumina il cristallo e si formano quattro fotoelettroni, due dei quali vengono intrappolati nei centri di sensibilità. Gli ioni interstiziali che trovano gli elettroni intrappolati si trasformano in atomi neutri e poi, catturando altri elettroni liberi, formano addirittura uno ione argento negativo, molto instabile, che reagisce subito con un altro ione normale positivo formando due atomi di metallo (c). Inizia così il riempimento dei centri di sensibilità con argento metallico, d, e il processo continua fino a che sono disponibili fotoelettroni e ioni interstiziali, trasformando i centri di sensibilità in centri di sviluppo CS, contenenti alcune decine di atomi d'argento.

Struttura cristallina e sensibilità

I difetti del reticolo cristallino degli alogenuri di argento che conducono alla formazione dei centri di sensibilità possono trovarsi indifferentemente all'interno del cristallo oppure sulla sua superficie. Quelli veramente utili sono però solo quelli sulla superficie o, al limite, nelle sue immediate vicinanze, in quanto solo i centri di sviluppo superficiali possono entrare a contatto con lo sviluppo non appena questo ha impregnato l'emulsione. Ma

anche in corrispondenza dei centri interni si possono formare germi dell'immagine latente (*immagine latente interna*). Lo sviluppo di questi germi interni è possibile ma non immediato.

Di qui l'interesse ad aumentare la concentrazione dei centri di sensibilità superficiali, cosa che si riesce ad ottenere nel corso della maturazione chimica dell'emulsione.

Naturalmente più grande è il cristallo di alogenuro e maggiore è il numero dei suoi centri di sensibilità, con conseguente aumento della probabilità che si formi un germe dell'immagine latente.

È allora intuitivo che esista uno stretto legame tra le dimensioni dei cristalli e la sensibilità dell'emulsione: più grandi sono i primi e maggiore è la seconda. Per questo, dopo la precipitazione dell'alogenuro di argento nella gelatina, l'emulsione grezza è sottoposta ad una lunga maturazione fisica per favorire l'ingrossamento dei cristalli. In questa fase di ricristallizzazione si producono anche numerosi difetti strutturali.