

七、照相光化学

研究在某种光敏表面上，借光的作用直接地或间接地形成可见图象过程的分支学科。传统的感光材料是卤化银。

黑白照相

早在 1727 年，舒尔兹 (J.H.Schulze) 就观察到硝酸银和白垩的混合物曝光后会变黑。1824 年，法国物理学家尼普斯 (Nic phoreNiepce) 得到第一张永久性影像，他用的是涂有含银盐的沥青玻璃板。1926 年，尼普斯伙同法国物理学家达盖尔 (Louis Daguerre, 1789—1851) 经营照相制版法直到 1933 年逝世。19 世纪 30 年代初期，达盖尔偶然发现汞蒸气能使曾被碘蒸气敏化过的镀银铜板显出像来。用热的浓盐溶液洗涤铜板可以使达盖尔银板法影像保持永久。1839 年，达盖尔向巴黎科学院表演了他的照相方法，与尼普斯先前尝试的 3 小时多的曝光时间相比较，此法大约只需 25 分钟的曝光时间就能成像。后来采用硫代硫酸钠洗掉未曝光的银盐，使这一方法又得到改进。

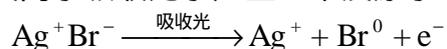
1841 年，英国人福克斯·塔博特 (William Henry Fox Talbot, 1800—1877) 宣布了克罗式照相法 (即碘化银照相法)。塔博特采用一张经碘化银处理过对光敏感的纸。用和今天基本上相同的显影方法，即用倍酸可以把感光的纸显出负的影像。如果用半透明纸制作塔博特的底片，把它放在另一张照相纸上，经曝光和显影后将产生“正”像，即正好和原物一样。到 1851 年，他已经改进了照相方法，使人们在摄影机前摆好姿式的时间大为缩短，从而使那些坐待照相的人不再为了防止走样必须呆板地固定在原来地方。虽然塔博特法所需的时间较达盖尔法要短，但塔博特影像不够清晰。显然必须发明某种能把卤化银保持在透明材料上的方法。

最初，用蛋白作粘合剂把银盐保持在玻璃板上。这样能得到虽然容易损坏但却很清晰的相片。到 1871 年，这个问题被业余摄影爱好者内科医生马多克斯 (R.L.Maddox) 解决了。他发现了制造银盐的明胶乳剂，并把它涂到玻璃上的方法。1887 年，伊斯曼 (George East-man) 发明了柯达照相机，采用把明胶乳剂涂在硝酸纤维素片基上制成的照相胶片。这种照相机可以拍摄 100 张照片，然后必须把照相机和胶卷一起送到纽约的罗切斯特伊斯曼·柯达公司所在地去处理。现代照相术的时代到来了。1951 年开始用醋酸纤维素代替易燃的硝酸纤维素作片基。

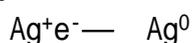
(一) 银盐的光化学

照相光化学首先是银盐光化学。典型的照相胶片含有叫颗粒的微小晶体，它们由极难溶的银盐 (AgBr) 所组成。这些颗粒悬浮于明胶中，生成的明胶乳剂熔化后涂布在玻璃板或塑料片基上使用。

当适当波长照到一个颗粒上时，在颗粒内留下少量游离银的一系列化学反应就开始了。最初溴离子吸收光子产生一个溴原子：



银离子能与电子结合产生银原子：



颗粒内部的缔合作用产生 Ag_2^+ 、 Ag_2^0 、 Ag_3^+ 、 Ag_3^0 、 Ag_4^+ 和 Ag_4^0 。存在于曝

光后溴化银颗粒中的这种游离银提供了潜影，它们随后可被显影剂显现出来。

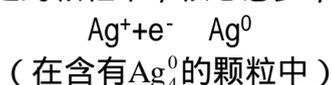
聚集体至少需要有四个银原子， Ag_4^0 ，曝过光的 AgBr 颗粒才能被显影。潜影就是保存在卤化银颗粒中的“看不见而又能被显现出来的影像。”含有 Ag_4^0 形式自由银的颗粒立即被显影剂还原生成大量自由银，因此在胶片上该点出现黑色区域。在同样临界条件下，未曝光的颗粒不能被显影剂还原。

胶片的感光度和颗粒大小及卤化物组成有关。随着乳剂中颗粒增大，胶片的有效感光度也提高（至某一点）。原因在于不管颗粒大小，引发整个颗粒被显影剂还原所需要的银原子数是一样的。在美国，胶片的感光度是按美国标准协会（ASA）的标准来评价的，数值越大，胶片对光就越敏感。

潜影的放大——显影

卤化银并不是已知的最灵敏的感光材料。那么，它们为什么能产生最有效的影像呢？答案在于这个事实，即单个光子撞到一个卤化银颗粒上产生一个至少有4个银原子的核心，这一效应通过适当的还原剂（显影液）被放大了10亿倍。

当曝过光的胶片放入显影液中时，含有银原子核心的颗粒要比不含这样的颗粒还原得更快。在给定的颗粒中，核心愈多，反应就越快。还原反应为：



温度、显影液浓度、pH和每个颗粒中核心的总数等因素决定显影的程度和在胶片中乳剂中沉积的游离银的密度（黑度）。底片变黑是由游离银原子（ Ag^0 ）造成的。

显影液不仅必须能把银离子还原成游离银，而且还必须有足够的选择性，它不能还原未曝光的颗粒以避免所谓“灰雾化”。

黑白照相术所用的大多数显影液是由对苯二酚与米吐尔或对苯二酚与菲尼酮组成。用对苯二酚作显影液时将产生醌。每生成两个银离子就有两个氢离子产生。由于反应是可逆的，不论是氢离子或醌增多都将阻碍显影过程。亚硫酸钠能与醌反应并破坏它回复成对苯二酚的能力，同时氢离子被生成的氢氧离子有效地中和掉。如果显影时间过长或温度高于规定值，则将发生浓厚的灰雾化而使底片报废，所以摄影师通常要仔细地控制温度。

停显浴通常含有能够降低pH值的弱酸，如醋酸。停显浴的作用是增加氢离子的数量，这将有效地使对苯二酚转变为醌的反应终止。

定影

早期照相术主要问题之一就是影像缺乏持久性。如果显影只是在光强最大的地方产生游离银，而对底片不做进一步处理，则把它一拿出暗室，未显影的卤化银就会立即曝光。此后，几乎任何还原剂都将使底片完全形成灰雾。为了克服这个问题，必须找到一种适当的物质以除去未还原的卤化银。黑白照相术中最常用的定影液是硫代硫酸根离子。J·F·W·赫歇尔爵士（1792—1871）首先采用以“海波”知名的硫代硫酸钠来固定底片，并且首先使用了“照相负片”和“照相正片”这两个术语。

光谱感光度

在黑白照相乳剂中最重要的成分除了卤化银本身外，就是光谱增感染料了。卤化银对蓝色光或像紫外光这样高能电磁辐射非常敏感。只用卤化银作

感光剂制造胶片也只是对蓝光敏感，而“看”不见普通颜色中的红、黄、绿等颜色。

1873年，德国化学家沃格尔（W·H·Vogel）试图消除拍摄太阳光谱中的光散射问题，他把一种黄色染料加到他的乳剂中。使他惊奇的是，他发觉现在他能够记录可见光谱绿色区域的图象了。后来在1904年，另一位德国人霍莫尔卡（B·Hornika）发现一种染料（嘧哪氰醇，即底片红），把它加到卤化银乳剂中可使乳剂对整个可见光谱敏感。这种类型的胶片就叫全色胶片。

染料分子能提高卤化银颗粒光谱感光度的机理似乎是：最初染料分子吸收一个光子，接着，受激分子把一个电子注入卤化银颗粒中，在那里就形成一个游离的银原子。失去电子的染料随后氧化溴离子，产生一个溴原子。因此，这个过程的效果正像一个光子直接照到颗粒中的溴化银一样，染料起着催化剂的作用。通过加入光谱增感染料可以制出波长100毫微米（紫外）至1300毫微米（红外）光谱内选定区域敏感的照相乳剂，而全色胶片则对可见波长的整个范围敏感。

（二）彩色照相

从1861年起就有的彩色照相比黑白照相化学要复杂得多。著名的英国物理学家J·C·麦克斯韦（James Clerk Maxwell, 1831—1879）是第一个用彩色拍摄物体的人。他通过三个原色滤光镜进行了三次曝光，然后再通过同样滤光镜投射图象重新组合出物体的色彩。这一实验虽然在全色胶片出现之前，但由于所用的特殊乳剂的独特性质，它仍然是全色的。这一实验的重要意义在于，其结果与后来出现的色视觉理论相符合，并且导出了其他更重要的结果。

加色三原色和减色三原色

早在1611年，德·多米尼斯（De Dominis）就证明了可见光谱是由红、绿、蓝三种基本色组成的，它们名为加色三原色。这个概念对发展视觉理论和色彩摄影术是很有用的。1861年以后，这个概念逐渐演化成重现彩色影像，胶片必须由三层不同乳剂制成，每层乳剂只对三原色之一敏感。在发现彩色增感染料和全色黑白胶片后，几种不同彩色摄影技术都得到了发展。但是直到1935年柯达全色片投入市场后，这些产品才到达消费者手中。柯达全色片能产生利用透色光来观看的彩色透明片（即幻灯片）。

若在彩色透明胶片中利用三原色的迭加来形成影像，就要出现光的透射比问题。把三原色的滤光镜合在一起将成为黑色。为了克服这个问题并得到彩色幻灯片（或彩色底片），又发展了名为减色三原色的另一种滤光镜系统。这些颜色都是通过能吸收原色光的染料后产生的。例如一种能吸收红光的染料将透射或反射白光光谱中剩余的其他色光而呈现绿蓝色（青色）。吸收蓝光使染料呈黄色，吸收绿光使染料呈现蓝红色（品红）。色光的相加如下：

蓝光+绿光=青

红光+绿光=黄

蓝光+红光=品红

当乳剂在显影过程中形成三减色的染料的适当混合物时，就产生所需色彩的影像。例如，品红和青色染料的混合物将呈现蓝色，因为品红染料吸收

绿光，而青色染料吸收红光，在白光的三个基本成分中只剩下蓝光可以透过。

在彩色摄影中应用减色法早在 1869 年就已提出，但是很久以后才逐一解决能产生良好结果的化学问题。彩色摄影的问题是要在正确的地方产生正确数量的准确的减色染料，以重现出准确逼真的色彩。当三种减色都有时，就产生白色。三种减色数量相等时就产生黑色。

彩色胶片与彩色显影

一般说来，彩色胶片由片基和三种感色乳剂层所组成。感蓝乳剂层通常位于上面，因为卤化银本身就对蓝色光敏感。其次是黄滤色层，这一层能吸收蓝光防止下面的乳剂层受到蓝光作用。再下面是感绿层，接着是感红层和片基。这些乳剂层中加有不同的染料，使它们对一定的色光敏感，这些感色层与黑白全色胶片中所用的菁类染料相似。彩色胶片整个乳剂层的厚度约为 0.0254 毫米。彩色胶片通过最后处理才产生彩色影像。

大多数彩色胶片都借助于德国化学家费歇尔 (R. Fischer) 于 1912 年首先介绍的成色法来显影。这种方法的基础是把显影剂氧化成能形成染料的物质，然后让它与一种叫偶合剂 (成色剂) 的分子起反应以形成染料。

彩色显影剂一般都是取代的胺，因而是还原剂。N,N-二乙基对苯二胺就是一例，在显影过程中要形成青色染料，常用酚的化合物如 4-氨基酚作成色剂。青色染料在 630 毫微米处吸收，而波长为 630 毫微米的光是红色的。因此，在感红乳剂层内曝过光的卤化银颗粒显影时，就产生少量的青色染料。