SUR LES ACTIONS CHIMIQUES DE LA LUMIÈRE ;

Par M. P. VILLARD (1).

PHÉNOMÈNES DE CONTINUATION.

Pseudo-continuation. — *Phénomènes de seuil.* — Pour toutes les préparations photographiques, il existe une pose minima au-dessous de laquelle il ne se produit aucun effet appréciable : c'est le *seuil*. Supposons alors qu'une moitié d'une plaque au gélatino-bromure ait reçu une impression très légèrement inférieure à ce seuil ; sur la totalité de la plaque, recevons maintenant une image à laquelle nous donnerons une pose qui, pour les grandes lumières de cette image, sera aussi égale au seuil. Sur la moitié n'ayant reçu aucune impression préalable, le développement ne fera rien apparaître. Sur l'autre moitié, le seuil, déjà presque atteint par le voile, sera franchi sur presque tous les points où auront agi les lumières de l'image, et celle-ci apparaîtra sur un fond qui sera resté blanc. Son intensité, sans atteindre celle d'une bonne épreuve, pourra, cependant, être notable. Toutes les radiations capables d'impressionner la surface sensible conviendront pour obtenir ce résultat ; mais une condition essentielle devra être observée, celle de limiter les temps de pose d'une manière tout à fait stricte, soit au moyen d'obturateurs précis, soit plus simplement en prenant une source faible qui permette des expositions de quelques secondes, faciles à évaluer. L'expérience, aisément réalisable, donne des résultats entièrement conformes aux prévisions précédentes(2).

Ces effets de seuil ne sont nullement particuliers à la photographie : de simples teintes de lavis, partiellement superposées, donnent des résultats semblables à ceux qu'on obtient par l'action de la

(1) Communication faite à la Société française de Physique, séance du 5 janvier 1906.

(2) On obtient ainsi, avec les préparations à développement, des images relativement intenses, ce qui confirmerait l'hypothèse déjà faite que l'action du révélateur, nulle ou négligeable au-dessous d'une certaine durée d'exposition, croît rapidement à partir d'une certaine pose : l'intensité du noir obtenu est alors proportionnelle non à la durée de pose, mais à l'excès de cette durée sur un certain seuil. La loi du noircissement en fonction de la quantité de lumière reçue aurait quelque analogie avec la loi d'aimantation du fer. Avec les papiers à noircissement direct, il n'en est pas ainsi ; pour les poses faibles, la teinte varie proportionnellement à la pose. Si elle est invisible pour une certaine exposition (seuil), elle ne peut être intense pour le double de cette exposition.

lumière sur un papier à noircissement direct. Ce sont là de simples effets d'addition, qui se produisent toutes les fois que deux expositions successives s'ajoutent, mais ne sont réellement frappants qu'au voisinage immédiat du seuil; ils sont alors d'autant plus marqués que le développement donne pour les poses courtes un noircissement qui augmente plus rapidement que ne le comporterait une loi de simple proportionnalité.

Phénomènes de continuation. — Il est à peine nécessaire de rappeler l'expérience célèbre faite par Ed. Becquerel, et consistant à recevoir un spectre solaire sur une bande de papier pour noircissement direct (chlorure et *azotate* d'argent) dont une moitié a été légèrement voilée. Sur cette moitié, et sur celle-là seulement, le papier noircit jusque dans l'orangé du spectre (limite entre C et D solaires).

Cette expérience peut être aisément répétée sans même se servir d'un spectroscope. De simples verres jaunes et verts convenablement choisis ⁽¹⁾ suffisent pour cela : ils permettent d'agir sur de grandes surfaces et de développer, en quelque sorte, de véritables épreuves photographiques.

On prendra, par exemple, une feuille de papier pour noircissement direct, albuminé ou salé, qu'on exposera d'abord à la lumière du jour sous un négatif, pendant quelques secondes, jusqu'à ce que les grands noirs commencent à apparaître ⁽²⁾. On supprime alors le cliché et on expose le papier au soleil, sous des verres jaunes et verts supprimant complètement le bleu et le violet. Au bout d'une dizaine d'heures, l'image a acquis l'intensité d'une épreuve ordinaire; les détails, tout à fait invisibles avant l'action des rayons jaunes, sont parfaitement apparents, et les blancs sont restés intacts.

L'exposition préalable sous le cliché ne comporte pas de limite supérieure; mais il est évidemment sans intérêt de partir d'une

(1) Les verres jaunes ordinaires sont médiocrement limpides; il est préférable d'employer les verres plaqués dits à l'argent, qui absorbent moins de lumière. Mais ces verres sont presque tous de la même teinte, ce qui oblige à en superposer deux ou trois pour arrêter le bleu : ils ont en outre le défaut grave de laisser souvent passer une partie du violet, comme on peut s'en assurer au spectroscope : c'est surtout le bleu qu'ils suppriment. L'addition d'un verre vert fait disparaître le violet et supprime également le rouge, qui est nuisible, comme on le verra dans un second article.

(2) Les expressions « noirs » et « blancs », « opaque », « transparent », se rapportent, bien entendu, à l'épreuve photographique, positive ou négative, et les mots « lumières » et « ombres » au sujet photographié.

image déjà intense. Comme limite inférieure, on peut prendre le dixième de la pose qui fait apparaître les grands noirs, soit environ $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ seconde à la lumière du ciel, sous un cliché d'une transparence parfaite (papier découpé).

La présence d'un sel d'argent soluble est, comme l'avait reconnu Ed. Becquerel, rigoureusement nécessaire : il suffit, pour s'en convaincre, de faire une expérience comparative (épreuve stéréoscopique, par exemple) avec deux papiers pris dans la même feuille, mais dont l'un a été soit simplement lavé, soit traité par un chlorure alcalin qui précipite l'azotate d'argent et accroît ainsi la dose de chlorure d'argent de la préparation, l'excès de chlorure alcalin étant ensuite enlevé par lavage. Dans ces conditions, quelles que soient les impressions qu'on donne à ces papiers en lumière blanche, la continuation sous les verres colorés a toujours lieu pour le papier témoin non lavé, elle n'a jamais lieu sur celui privé d'azotate d'argent ⁽¹⁾.

On peut employer d'autres préparations que les papiers à noircissement direct : Les plaques et papiers au gélatino-bromure et gélatino-chlorure d'argent permettent d'obtenir des effets analogues, à la condition de les additionner d'un sel d'argent soluble. Il faut, en outre, choisir des préparations à grain aussi fin que possible (plaque Perron ou Ilford pour tons chauds) ; la manière la plus simple d'opérer consiste à exposer d'abord la plaque au châssis-presse sous un négatif jusqu'à l'apparition des grands noirs de l'image, puis à la traiter par la lumière jaune dans un bain d'azotate d'argent très étendu.

L'azotate d'argent peut, dans ces expériences, être remplacé par une solution de chlorure ou bromure d'argent dans l'ammoniaque ou l'hyposulfite de soude. Avec le gélatino-chlorure d'argent, il suffit même de quelques gouttes d'ammoniaque dans l'eau pure ; il se dissout un peu du chlorure d'argent de la plaque, et la continuation a lieu.

Les images obtenues ainsi sont toujours beaucoup moins intenses qu'avec les papiers dits pour noircissement direct, dans lesquels le

(1) Il est souvent difficile de supprimer par lavage toute trace d'effet continuateur. Mais, avec certains papiers, on arrive à rendre négligeable cette continuation résiduelle, et on la supprime d'une manière absolument complète en remplaçant le papier par une plaque au gélatino-bromure d'argent.

chlorure d'argent est simplement précipité. D'après les essais faits avec des émulsions de divers grains, c'est à la plus ou moins grande finesse de ce grain qu'il faut attribuer ces divergences, qu'on retrouve, d'ailleurs, dans tous les développements dits physiques.

On augmente beaucoup l'intensité des effets continuateurs en ajoutant au papier sensible des substances convenablement choisies. Par exemple on immergera le papier, après impression, dans une solution étendue d'acide oxalique et on l'exposera ainsi aux rayons jaunes et verts : l'insolation directe devient alors inutile, la lumière diffuse du jour suffit et on obtient des images très intenses. On peut encore employer l'acide tartrique et préparer le papier en l'imprégnant d'abord d'un chlorure alcalin, puis, après séchage, le posant sur un bain d'azotate d'argent additionné d'acide tartrique⁽¹⁾. Ce papier est moins sensible à l'indigo, au bleu et au vert, que les préparations usuelles à l'acide citrique ; mais il donne des images de continuation plus vigoureuses et permet de faire intervenir tout le vert du spectre et même le commencement du bleu.

La question se pose immédiatement de savoir si cette continuation équivaut à un accroissement de pose. Il suffit, pour montrer qu'il n'en est rien, de faire intervenir un révélateur ordinaire, à l'hydroquinone par exemple⁽²⁾. On impressionne un papier sous un cliché stéréoscopique sans aller jusqu'à commencement d'apparition de l'image (le dixième de cette pose suffit) ; on traite une moitié du papier par la lumière jaune jusqu'à ce que l'image soit bien visible, puis on fait agir le révélateur. On constate alors que la moitié continuée et celle qui ne l'a pas été commencent à se développer en même temps, montent parallèlement, et s'arrêtent simultanément. Celle des deux images qui avait été renforcée par continuation ne conserve sur l'autre que l'avance plus ou moins forte qu'elle avait au début. En d'autres termes, il y avait sur la surface sensible une image invisible : les rayons jaunes et verts ont déposé sur cette image de l'argent réduit constituant ce qu'on peut appeler une image de continuation ; celle-ci n'a en rien augmenté l'aptitude

(1) Le papier ainsi préparé se conserve presque indéfiniment, l'acide tartrique n'étant réducteur qu'en présence d'un alcali.

(2) Les papiers à noircissement direct peuvent, moyennant quelques précautions, se développer passablement : on les lave pour enlever l'azotate d'argent, et on les traite par un bain plus étendu que celui ordinairement employé. Il ne faut se servir dans ces expériences que de papiers récemment préparés et n'ayant pas été voilés.

de l'image primitive à se développer ; elle est pour le révélateur aussi inerte qu'un lavis à l'encre de Chine au moyen duquel on aurait simulé un renforcement de l'image.

Si, au contraire, l'inégale intensité des deux images est obtenue par une différence d'exposition en lumière blanche, l'image plus exposée se développe beaucoup plus rapidement que l'autre.

Le phénomène de la continuation ne constitue donc pas une excitation supplémentaire capable de remplacer une partie de la pose ; il est l'analogue d'un véritable développement. Traiter par l'hydroquinone une image renforcée par continuation équivaut à soumettre d'abord cette image à un premier développement, qu'on arrêterait à un certain moment pour le remplacer par un second, ce qui ne compenserait en rien une insuffisance de pose.

On voit par ce qui précède que les plaques au gélatino-bromure d'argent exemptes de tout sel soluble ne peuvent en aucune manière donner lieu à un phénomène quelconque de continuation. Une plaque de ce genre, exposée dans un appareil photographique pendant un temps aussi court ou aussi grand que l'on voudra, jusqu'à apparition d'une image par noircissement direct par exemple, ne donnera lieu à aucun renforcement ⁽¹⁾ par l'action ultérieure des rayons verts, jaunes ou rouges, agissant uniformément sur toute la plaque ; elle se voilera simplement. Il est également illusoire de chercher à renforcer par les rayons jaunes, en vue cette fois du développement, une image sous-exposée sur plaque au gélatino-bromure ⁽²⁾.

Ce renforcement par continuation est analogue à un développement physique, tel qu'on peut le réaliser avec le mélange classique d'azotate d'argent et d'acide gallique, qui d'ailleurs est plus actif en lumière jaune qu'à l'obscurité. C'est une véritable argenture de l'image plus ou moins visible fournie par l'action de la lumière blanche ou plutôt des rayons violets et bleus. Dans les deux cas, le

(1) Par noircissement direct, bien entendu.

(2) Il s'est créé, à l'occasion de l'expérience d'Ed. Becquerel, une légende d'après laquelle on exalterait la sensibilité d'une plaque en la voilant d'abord très légèrement, ce qui permettrait l'action des rayons jaunes et verts et augmenterait ainsi le nombre des radiations utilisables pour l'obtention de l'image. On voit que cette interprétation est inexacte : tout ce que peut donner un voile préalable, qu'il faut prendre égal au seuil, est de permettre à une impression ultérieure, égale ou inférieure même à ce seuil, de donner prise au révélateur, comme il a été dit au début de cet article. En fait, si l'on admet volontiers l'efficacité de cet artifice, par contre on évite généralement d'en faire usage.

résultat est d'autant meilleur que le grain est plus fin. Une différence doit cependant être signalée : l'acide gallique en présence d'azotate d'argent peut renforcer, développer si l'on veut, une image

Spectres divers sur papiers sensibles dont la moitié supérieure a été voilée : 1° Spectre solaire sur papier ordinaire ; 2° Spectre solaire sur papier à l'acide tartrique ; 3° Spectre de la lampe Nernst sur papier à l'acide tartrique : action sensiblement nulle sur la moitié non voilée ; 4° Spectre solaire sur papier sensible lavé ; 5° Spectre de la lampe à mercure ; 6° Même expérience, arrêtée au bout d'un temps moindre.

NOTA. — La teinte générale grise tient à la reproduction. Seule la première image est obtenue sur papier teinté, les autres sont sur papier blanc, ainsi que les indications relatives aux raies du spectre solaire.

après fixation, et cela se comprend aisément, car ce bain, capable d'argenter le verre ou la porcelaine, peut évidemment déposer du métal sur les parcelles d'argent réduit laissées par le fixateur. La lumière continuatrice n'agit, au contraire, que si l'épreuve n'a pas

été fixée⁽¹⁾. Ceci établit de plus que les images produites par le noircissement direct du chlorure d'argent à la lumière sont d'une autre espèce que les images qui subsistent après fixage des premières. D'autres expériences, dont la description sera faite ultérieurement, confirment cette manière de voir.

Le rôle que jouent dans ce phénomène les diverses radiations du spectre est facile à déterminer. Il suffit d'employer un spectroscopie photographique⁽²⁾ et de recevoir le spectre d'une source (soleil, lampe Nernst, arc à mercure) sur une bande de papier sensible dont une moitié est légèrement voilée (voile faiblement visible, par exemple). La *fig. 1* montre les résultats obtenus. Ces épreuves sont reproduites telles qu'elles étaient au sortir de l'appareil, c'est-à-dire sans développement, fixage, ou même lavage.

On voit immédiatement que, dans l'extrême violet, le bénéfice que donne le voile préalable est à peu près nul : il constitue une constante peu importante ajoutée à l'impression subséquente ; la différence des intensités sur la partie voilée et sur celle qui ne l'est pas étant invariable, le rapport de ces intensités tend rapidement vers l'unité. Pour cette région du spectre, le voile équivaut à une teinte donnée au papier ; il est simplement additif.

Dans le bleu, et plus encore dans le vert et le jaune, il en est tout autrement. Le moindre voile augmente dans une proportion énorme l'action de ces couleurs ; il la multiplie dans un rapport d'autant plus grand qu'on avance davantage vers le jaune orangé, qui, en l'absence du voile, serait pratiquement inactif. L'épreuve obtenue avec la lampe Nernst, source très pauvre en violet, est particulièrement frappante : sur papier à l'acide tartrique, le spectre est intense dans la région voilée, complètement absent sur l'autre moitié de l'épreuve.

L'emploi de la lampe à mercure rend ces effets encore plus apparents, à cause de la discontinuité de son spectre qui supprime les transitions. On a, en outre, l'avantage que, la lumière étant ici com-

(1) On peut le montrer en fixant une image de noircissement direct faible, puis ajoutant, après lavage, de l'azotate d'argent, ou même un précipité de chlorure d'argent avec excès d'azotate d'argent. L'image, bien que visible, est tout à fait insensible à l'action des rayons continuaturs.

(2) Pour les expériences de ce genre, j'ai fait construire par M. Pellin une chambre noire pouvant recevoir des plaques format vérascope (45×107) et s'adaptant à la place de la lunette d'observation d'un spectroscopie à deux prismes. L'étendue totale du spectre est égale à la longueur de la plaque sensible. L'objectif de la lunette, dont le champ eût été insuffisant, est remplacé par un objectif simple d'Hermagis.

posée seulement de quelques radiations simples, l'éclat de chaque raie peut être très grand, bien que la lumière totale soit faible ; la diffusion par le système optique devient insignifiante, et on peut la réduire autant qu'on veut en prenant une fente étroite.

Avec cette source, et dans le cas d'un voile faible, mais visible, on observe sur papier à l'acide tartrique ce qui suit :

La raie indigo apparaît la première et cela sur la partie voilée seulement (au bout de vingt à vingt-cinq minutes). Quelques minutes après, la principale raie violette se dessine, d'abord sur la moitié voilée par effet de seuil, et presque aussitôt sur la moitié non voilée du papier ⁽¹⁾.

Une moitié de la raie verte apparaît ensuite (trente-cinq à cinquante minutes), et c'est seulement après que se montre la seconde moitié de la raie indigo (deux heures), et enfin, au bout de plusieurs heures, une moitié de la raie jaune.

Au bout de trente heures, la région non voilée ne montre pas trace de la raie verte ou de la raie jaune.

L'hypothèse d'un accroissement de sensibilité par l'effet d'un léger voile obligerait à admettre que, pour le vert, cette sensibilité est devenue *au moins* 50 fois plus grande et, de plus, presque égale à celle qui correspond au violet, alors que, pour cette dernière couleur, elle n'aurait pas varié.

Si, au contraire, la continuation est un développement tout se simplifie : le violet est uniquement excitateur ; son action s'ajoute simplement à celle du voile ; c'est une prolongation de la pose ou une pose en deux temps et rien de plus. L'indigo est moins excitateur que le violet, mais renforce mieux que lui une impression préalable sur papier à l'acide tartrique. Sur ce même papier, le bleu est presque uniquement, mais énergiquement, révélateur. Le vert et le jaune, pratiquement inactiniques pour cette préparation, sont cependant capables de développer complètement une image.

Tous ces effets cessent entre C et D solaires, vers la raie orangée du lithium. Au delà de cette limite, il est *impossible* d'impressionner ou de *continuer* les papiers au chlorure d'argent.

(1) La raie violette apparaissant avant la raie indigo sur le papier non voilé, après elle sur le voile visible, il existe évidemment un voile tel que les deux raies se montrent en même temps. Suivant qu'on aura dépassé ce voile ou qu'on sera resté en deçà, ce sera l'une ou l'autre des raies en question qui apparaîtra la première.

Si on intervertit l'ordre des radiations, et qu'on fasse agir par exemple l'indigo avant le violet sur papier à l'acide tartrique, le noircissement est, malgré l'actinisme élevé de l'indigo, beaucoup moins intense que pour l'ordre inverse, chaque couleur agissant, bien entendu, pendant le même temps dans l'une et l'autre expérience. La différence est encore plus grande pour le bleu, le vert et le jaune. Avec les papiers à l'acide citrique, la dissymétrie ne se manifeste qu'à partir du bleu.

Rien de semblable ne s'observe dans le noircissement direct du gélatino-bromure d'argent : l'ordre des actions est indifférent.

L'expérience, répétée avec du chlorure d'argent sans azotate, sans acide citrique ou tartrique, montre qu'il ne subsiste plus alors que d'insignifiants effets de seuil aussi bien à l'une qu'à l'autre extrémité du spectre. D'autre part, le noircissement augmente beaucoup moins vite en fonction du temps qu'avec les papiers à azotate d'argent, bien que la sensibilité initiale soit peu différente; ce fait est aisé à vérifier en exposant au soleil une plaque au gélatino-chlorure d'argent; même au bout de plusieurs heures, la teinte obtenue n'est que grisâtre.

Par contre, la sensibilité au vert et au jaune est plus forte qu'avec les papiers à l'acide tartrique.

FIG. 2.

Papier à l'acide tartrique impressionné sous un cliché stéréoscopique. Une moitié de l'image de droite a été réservée comme témoin de la valeur de l'impression. L'image de gauche et la seconde moitié de l'image de droite ont été exposées au jour ensemble, l'une sous des verres verts, l'autre sous des verres violets (le cliché étant supprimé).

La différence des actions produites par le vert et le violet est encore mise en évidence par l'expérience dont le résultat est représenté *fig. 2*. Une moitié de l'épreuve stéréoscopique, soumise à la lumière verte, s'est développée sans se voiler. Une partie de l'autre

moitié, exposée pendant le même temps aux rayons violets, s'est voilée sans se développer, et tout s'est passé pour elle comme si, au moyen d'encre de Chine, on avait recouvert cette partie de l'épreuve d'une teinte uniforme.

On voit facilement quel parti on peut tirer de ces effets pour accentuer les contrastes d'une épreuve photographique et obtenir sur papier à noircissement direct un positif plus vigoureux que le cliché. Prenant un papier au citrate d'argent (ou mieux un papier contenant un peu d'acide tartrique), on produira d'abord une image très faible, telle que, sous les grands noirs du cliché, il n'y ait pas d'impression sensible; cela fait, mais cette fois sans retirer le cliché, on exposera le châssis-presse au soleil sous un verre vert doublé d'un faible verre jaune. L'image se renforcera, mais surtout par continuation.

Ce renforcement sera proportionnel à l'intensité des diverses parties de l'image et à la quantité de lumière continuatrice transmise par les régions correspondantes du cliché qui recouvre cette image. Or ces deux grandeurs sont proportionnelles à la transparence des diverses plages du cliché. Ce sera donc du carré de cette transparence que dépendront les valeurs relatives des noirs et des blancs, d'où accentuation considérable des contrastes ⁽¹⁾. On a vu d'ailleurs par l'expérience rapportée plus haut (*fig. 2*) que l'action *uniforme* du vert jaune donne déjà une image satisfaisante; si cette action, au lieu d'être uniforme, se fait au travers du cliché, les contrastes seront nécessairement exagérés.

C'est dans cet ordre d'idées qu'il convient de chercher l'explication de l'artifice employé par les photographes pour le tirage des clichés faibles, et consistant à les couvrir d'un verre jaune ou vert; si on employait un verre violet ⁽²⁾, on aurait précisément un résultat inverse, et cela quel que soit l'affaiblissement de la lumière par ce verre et le ralentissement consécutif du tirage.

Le processus de noircissement des papiers à noircissement direct est maintenant facile à analyser. L'expérience montre que, sur ces papiers, la venue de l'image, lente au début de l'exposition, subit bientôt une sorte d'accélération: ce phénomène est dû à l'interven-

⁽¹⁾ Ce sera exactement comme si on pouvait développer une épreuve en faisant agir le révélateur non pas uniformément, mais avec une activité plus grande sur les plages fortement impressionnées.

⁽²⁾ Ou mieux un dispositif ne laissant passer que le violet sans indigo ni bleu.

tion des rayons qui viennent continuer ou développer l'impression déjà produite (jaune, vert, bleu et même indigo pour les papiers à l'acide tartrique).

Soit, en effet, N le noircissement produit au bout d'un temps t , n celui que donneraient les rayons violets seuls et qui est à peu près proportionnel au temps, on a :

$$n = Kt \text{ (1)};$$

pendant un temps dt , n augmente de Kdt ; d'autre part, les rayons continueurs produisent dans le même temps une réduction proportionnelle à l'impression déjà reçue n et au temps dt . Soit $K'ndt$ cette action, le noircissement total dN est donc :

$$dN = dn + K'ndt,$$

ou :

$$dN = Kdt + KK'ndt;$$

le noircissement étant nul au temps zéro, on a :

$$N = Kt + \frac{KK'}{2} t^2.$$

C'est l'équation d'une parabole passant par l'origine, la tangente en ce point étant la droite $N = Kt$, dont l'inclinaison représente la sensibilité initiale. L'accélération est ainsi expliquée et on voit qu'elle n'existe pas avec les préparations telles que le gélatino-bromure d'argent, pour lesquelles K' est nul. Elle disparaîtra encore si l'on fait le tirage en lumière violette, ce qui supprime la continuation, et les épreuves sont alors grises.

Il est remarquable de voir des rayons d'actinisme médiocre ou presque nul jouer dans certains cas, en présence de certaines substances, le rôle d'un véritable révélateur, et développer complètement une image en moins de temps qu'ils n'en mettraient à produire un voile sensible. Il est encore plus singulier que cette propriété disparaisse quand on arrive à la région d'actinisme maximum, c'est-à-dire dans l'extrême violet.

(A suivre.)

(1) Cette loi n'est exacte qu'en première approximation. En réalité, le noircissement croît moins rapidement, le chlorure réduit faisant écran pour la lumière incidente. Le calcul n'est toutefois pas différent en admettant que l'impression suive une loi représentée par une branche de parabole tournant sa concavité vers l'axe des temps.