論 説

強度測定に適する X 線フィルム用現像剤の検討

A Survey of Film Developers Adapted to X-ray Intensity Measurements

大 政 正 明 (Masaaki Ohmasa)*

末 野 重 穂 (Shigeho Sueno)*

1. 序

近年、単結晶用ディフラクトメーターの出現により回折 X 線の強度測定の精度は飛躍的に向上し、特に電子計算機との結合による強度測定の完全自動化も現在着々と進行中である。一方、結晶構造解析に伴う位相問題の根本的解決は未だなされていない。そのために結晶構造を決定する場合に逆空間における超過消滅則・強度分布の特徴などを直感的に知り、それらを利用することにより迅速に解が得られる場合も多い¹⁾。現在のところ計数管は測定の方法が一次的であるが、フィルム法では二次元の情報を一時に得ることができる。従って、上記のように強度分布の特徴を利用するためにはフィルム法が有利である。

そこで、より正確なデータを得るために、フィルムによる強度測定についてこれまであまり研究されていなかった現像剤の成分の違いによるフィルムの特性曲線の変化を検討し、従来我々の用いてきた現像剤の適否を考察してみた。

2. 問 題 点

フィルムの黒化度 D と露光量 E の対数との関係を図に表わすと、第 1 図の如き S 字形の曲線となり、この曲線を特性曲線と呼ぶ。この図において AB

* 東京大学理学部鉱物学教室

を脚部, BC を直線部, CD を露光過度部, DE をソラリゼーション部という。また直線部の勾配を γ (ガンマ) と呼び, 調子を表わすのに用いられる。いまこの直線が全体として左へ寄れば感度が良いことを表わし, BC の勾配 γ

第1図 特性曲線の一例。 $\tan \alpha = \gamma$

が大きければコントラストの高いことを表わすことは衆知の事実である。この特性曲線は, フィルムの乳剤ばかりでなく, 現像時間・現像温度・現像液の組成などにより, その形および位置が変化する。それゆえフィルムを用いて強度を測定する場合には, 上記の条件を一定に保ちながら現像を行なわねばならないし, 実験も特

性曲線の形状を知りそれに即したやり方が必要となる。

次に感度について考えてみると, 普通の光線の場合には JIS, ASA, DIN などの基準が定められているが²⁾, 要するに特性曲線の上である特定の点を定め, その点に対応する露光量の逆数で表わす。X 線の場合には一定の基準がなく, 濃度 1.0 あるいは 1.5 に達した露光量の逆数などで便宜的に表わしている³⁾。しかしながら強度測定の立場からは, このような取扱いは不充分であり, むしろ透過光を用いて肉眼またはマイクロ・フォトメーターでカブリと区別し得る最小の濃度を与える露光量から決める方法 (Eder Hecht 法) によらねばならない。それゆえ以後文中で用いる感度という語はみなこの意味で用いることにする。

以上のようなことを考慮に入れた場合, 強度を正しく測定するために最も重要な因子として, (i) 感度, (ii) カブリ, (iii) γ (ガンマ) が考えられる。

(i) については, 写真法は計数管法に比較して強度の小さい回折 X 線に対して不利である⁴⁾ のは致し方ないが, やはり強度の小さいものをできるだけ多く正確に求めるためには感度を上げる必要がある。

(ii) のカブリの影響は, マイクロ・フォトメーターで測定した場合に, カブリの濃度に対する弱い回折斑点の濃度の比が小さくなり, 得られる結果が不正確になるし, 場合によっては弱い回折斑点を見落とす可能性も大きい。また一般にカブリの濃度が大きいときには粒状性が悪くマイクロ・フォトメーターの針のふらつきも大きく, 得られる結果は不正確になる。そのためにで

きるだけカブリを小さくすることが重要である。

(iii) の γ (ガンマ) については、後の考察の項で述べるように、強度を狭い範囲で正確に測定するためにはこれが大きい方が有利であるが、マルチプル・フィルム法を用いたときに系統誤差の混入を避けるためにはあまり大きくない方が望ましい。

以上の理由により今回の研究では次の三点を目標とした。

- (i) 感度を上げる。
- (ii) カブリをできるだけ少なくする。
- (iii) γ を比較的小さくする。

3. 実 験

今回使用したフィルムは、富士写真フィルム K. K. 製の「富士工業用 X-レイ・フィルム・type 200 (high contrast, non-screen type)」(乳剤番号 85511-06207, 使用期限 1967 年 4 月) および小西六写真工業 K. K. 製の「さくら X-レイ・フィルム工業用・type N (high speed, non-screen type)」(乳剤番号 RIN-PI1, 使用期限 1967 年 3 月) の二種で、現像剤のテストはすべて両者について行なった*。

(1) 露 光

X 線源としては銅の封入管 (米国 North American Philips 製) を、発生装置は両波整流のものを用いた。印加電圧は 35 KV 管球電流 15 mA で、ダイレクト・ビームを厚さ 0.25 mm の薄い鉄板 4 枚を通して強度を落とし、フィルム上では直径 1 mm の円形の斑点が得られるようにした。鉄の薄板を用いて強度を落としたために波長に対する強度分布が変わるが、特性曲線の形には影響は殆んどないと考えられる⁵⁾。

露光量 E の変化は露光時間を変化させることにより得た。一般に露光量 E と入射線の強度 I および露光時間 t の間には $E = I \cdot t^p$ の関係があり、通常の光の場合には一般に $p < 1$ である。X 線の場合には普通の波長と強度範囲では $p = 1$ で相反則が成立するので、露光時間を変化させることにより露光量の変化として差支えない。露光は、電磁石により開閉するシャッターを用い 1/2

* 実験に用いたフィルムは 1966 年 5 月 24 日に開封、露光と現像は同年 6 月 1 日までを終了した。

秒から 17 分 04 秒に到るまでの範囲で 12 段階にわたって行なった ($1/2 \times 2^n$ 秒で n は 0 から 11 までの整数)。1/2 秒から 4 秒までの範囲はタイマーにより、8 秒以上はストップ・ウォッチにより手でスイッチを開閉しシャッターを操作した。誤差は、タイマーによる場合が 0.2 秒以下、ストップ・ウォッチによる場合が 0.5 秒以下である。実際には、すべての場合において、1/2 秒の露光でカブリと識別できる濃度を与えることは不可能であった。

(2) 現像および濃度測定

テストした現像液はすべて調合後 24 時間以上放置してから用いた。現像は安全光を用いず暗黒中に行なった。現像液の温度は 20°C 、現像時間は一浴法の場合は 5 分、二浴法の場合は第一浴 5 分第二浴 5 分である。この場合第一浴と第二浴の時間を種々変化させたが、特性曲線の変化は見られなかった。停止液は水を使用した。定着は富士スーパー・レンフィックスに、乳白色の乳剤の色が消えるまでに要した時間の 2 倍をかけた。

フィルムの濃度測定にはナルミ商会製のマイクロ・フォトメーター type 250 を用いた。光束は $0.09 \times 0.17 \text{ mm}$ の長方形で、短辺に平行に走査速度 0.078 mm/sec で、斑点の中心を通る直線上を走査させた。濃度の標準楔としては富士の標準濃度片 (40-B-63) を使用した。

粒状性は D が 0.35 乃至 0.45 の斑点を顕微鏡写真に撮り、印画紙に約 143 倍に引き伸ばして比較した。

4. 結 果

前記目標を達成するために約 80 種の現像剤を調合しテストしたが、ここでは比較的良好な結果を得た一部のものについて、比較のために市販の現像剤について述べる。

一 浴 法

(1) 市販の現像剤 および メーカー指定の処方

第 2 図 市販現像剤による特性曲線。
f: カブリ, b: フィルムのベース濃度 実線はさくらフィルム, 点線は富士フィルム*。

* これらは以下の図においても共通である。

現在市販の現像剤としては富士写真フィルム K. K. のレンドールおよび小西六写真工業 K. K. のコニドール X の二種類があるが、いずれもフェニドンを用いた PQ 系現像剤である。第 2 図に得られた結果を示す。いずれの場合もカブリは比較的少なく感度、 γ とともに最も大きなものに属し、特性曲線の直線部は測定したものの中で最も左側（高感度側）によっている。両メーカーともこの他に専用の処方を発表しており、また JIS の処方もこれと大体同じであるが（第 1 表）カブリが非常に大きく粒状性も非常に悪く、強度測定に不向きである。

第 1 表 一浴法現像剤処方（単位は g）

	メ ト ー ル	Na ₂ SO ₃	ロ キ ノ ン	Na ₂ CO ₃	KBr	フ ェ ニ ド ン	ベ ン ズ ト リ ア ゾ ール	ナ ボ ク ス	砂 磨	磨
富士 FD-111	4	60	10	45	2.5					
さくら SDX-1	3.5	60	9	45	2.5					
JIS	3.5	60	10	45	2.5					
S1		50	2		3	0.7	0.2	8		
S2a		50	5		2	0.5	0.2	3	3	3.5
S2b		50	2		2	0.5	0.2	11	3	3.5
S2c		53	5	6	2	0.3	0.2	3	3	3.5
S3a	5	50	4		2	0.5	0.2	10		
S3b	5	50	4		2	0.5	0.2	15		
S3c	5	50	2	10	2	0.5	0.2	10		
S4a	5	50	2		2	0.5	0.2	11	3	3.5
S4b	5	50	4		2	0.5	0.2	5	3	3.5

これまで知られている各薬剤の作用は、現像主剤ではメトールやフェニドンは感度上昇、ハイドロキノンは γ を増加させ、カブリは KBr やベンズトリアゾールで少なくできる。一般に促進剤のアルカリが多いとカブリが多くなり γ も大きくなる。さらに、アルカリが少なれば現像は銀粒子の内部へ進行し、多ければ突発的に粒子の外へはみ出して進行するので、前者では粒状性が良くなり後者では悪くなる。以上のことから、メーカー指定の処方ではハイドロキノンおよびアルカリが過剰であり、その結果カブリが多く粒

状性も悪く γ も大きくなったわけである。そこでハイドロキノン減らしアルカリも減らすか、あるいはナボックス・硼砂・硼酸などの緩性アルカリ剤を用いることにし、主剤その他はあまり変化させないようにしたのが以下に示す結果である。なおメトールの他に安定性の良いフェニドンを併用した。

(2) 主剤としてフェニドンとハイドロキノンをを用いたもの

まず、主剤としてフェニドンとハイドロキノンを、促進剤としてナボックスを用いたものを第3図 (a) に示す (処方第1表)。市販のものに比べてカブリは非常に少なくなっているが、感度は変化せず γ がやゝ小さくなっている。促進剤としてナボックスの他に硼砂と硼酸を用いた場合の結果を第3図 (b) に示す (処方第1表)。これも市販のものと比較するとカブリが少なく感度は多少悪いものもある。 γ はやゝ小さい。

第3図 一浴法現像剤。

(a) S1.

(b) (1) S2a, (2) S2b, (3) S2c.

(c) (1) S3a, (2) S3b, (3) S3c.

(d) (1) S4a, (2) S4b.

(3) 主剤としてメトール・フェニドンおよびハイドロキノンをを用いたものつぎに、主剤としてメトール・フェニドン・ハイドロキノンをを用い促進剤としてナボックスを用いたものを第3図(c)に示す(処方第1表)。市販のものよりカブリは少なく感度は良いが γ はやゝ小さい。促進剤のナボックスを変化させると(第3図(d), 第1表), カブリは少ないが感度はあまり良くなく γ も非常に小さい。

(4) 一般フィルム用現像剤

一般フィルム用現像剤はX線フィルム用のものと比べると感度が悪く実用にならないが、主剤などを添加すると改善される。第4図に強力現像剤として市販されているものの一つであるコニドール・スーパーに手を加えた場合の二、三の例を示す(処方第2表)。市販のものと比較すると、感度はあまり変わらないが γ はかなり小さい。カブリは相当大きい。

第4図 コニドール・スーパーに手を加えたもの。(1) KS1, (2) KS2。

第5図 二浴法現像剤。(1) SN1, (2) SN2, (3) SN3

が良く γ がかなり小さい。しかしながら脚部から直線部へ移行する途中の中間の部分が大きく、特性曲線がスムーズになっている。これは一浴法では見

二 浴 法

これまで述べてきたのは一浴法の現像剤についてであったが、つぎに二浴法のものについて述べる。二浴法は主剤を主にした第一液と促進剤を主にした第二液にフィルムを順次入れて現像するもので、特性曲線の変化に対する要素となるものが著しく多くなり、今後の研究によっては非常に有効なものが作られる可能性が大である。今回得られた結果のうち、はじめに挙げた目標に近いものを第5図に示す(処方第3表)が、これらはいずれもカブリは少なく感度

第2表 コニドール・スーパーをベースにした現像剤 (単位は g)

	ハイドロキノン	Na_2CO_3	フェニドン
KS1	2	10	0.2
KS2	4	5	0.2

第3表 二浴法現像剤 (単位は特に指定のないものは g)

		メ ト ール	Na_2SO_3	コ ニ ド ール キ	Na_2CO_3	KBr	フ ェ ニ ド ン	フ ェ ニ ド ン リ ン グ	NaHSO_3	KI	sugar
SN1	第一浴	5	100	2					5	0.1% 10cc	100
	第二浴		50		10	0.5					
SN2	第一浴		50	2					2.5		
	第二浴	SN1 に同じ					0.3	0.2			
SN3	第一浴		100	4					5		
	第二浴	SN1 に同じ					0.5	0.2			

られない現象で、二浴法の特徴である。(一浴法の場合には γ を小さくすると脚部は非常に長くなるが、中間の部分は依然として少ない。) なお第3表に示した種類の中では、SN1 が他の二者より中間部の特性が良い (第5図)。

開封後時間のたったフィルム (開封後約三ヶ月) あるいは調合後時間のたった現像液 (調合後約一ヶ月) を用いた場合には、特性曲線は形が変わらずに全体としてカブリの多い側と低感度側にずれる。

粒状性については一部を第6図に示すが、市販の現像剤と上記現像剤ではあまり顕著ではないが、多少後者が改善されている。

5. 考 察

今回の研究の結果、市販の現像剤に対してかなり性質の異なる二浴法の現像剤 (SN1) を得ることができた。そこで両者の得失につき考えてみる。

第1図からわかるように、特性曲線は濃度 D のある値に達すると飽和してしまうし、普通のマイクロ・フォトメーターでは、そこまで達しない $D=2.0$ を越えるあたりから、直線性が急激に悪くなり、記録計の針のふらつきによ

第6図 粒状性を示す顕微鏡写真 (×74)。

(a) コニドール X とさくらフィルム。

(b) コニドール X と富士フィルム。

(c) レンドール とさくらフィルム。

(d) レンドール と富士フィルム。

(e) S3b とさくらフィルム。

(f) S3b と富士フィルム。

(g) SN1 とさくらフィルム。

(h) SN2 と富士フィルム。

る誤差が非常に大きくなる。このような理由で、写真法では計数管法に比較すると、記録できる強度範囲は非常に狭い。そこで広い範囲の強度を一時に集めるために広く用いられている方法がマルチプル・フィルム法である。この方法は数枚（三乃至五枚）のフィルムを重ねて露光するのであるが、これを特性曲線を用いて表わすと第7図 (a) のようになる。いま、X 線が一枚のフィルムを通過した際に強度が $1/S$ に減衰したとすると、 S （フィルム因子と呼ばれる）は図中の矢印（ $S=3.0$ とした時）で表わされる。使用する X 線が $\text{CuK}\alpha$ の場合は S は大体 3.0 近辺の値をとる（ $\text{MoK}\alpha$ のように透過力の大きな X 線に対してはこの値はほとんど 1 に近いので、フィルムの間に適当な厚みの銅などの金属の箔を挿入する）。

ところで、先にも述べたように γ が大きければ大きいほど強度を正確に測定するためには有利になり、濃度 D の誤差に対応する強度 I の誤差が小さくなる。しかしながら上にも述べたような制約があり、マルチプル・フィルム

第7図 マルティプル・フィルム法と特性曲線の関係。

(a) コニードール X を用いた場合（フィルム：さくら）。

(b) SN1 を用いた場合（フィルム：さくら）。

法を用いても覆われる強度範囲は非常に狭くなり、露光時間を変えて撮影することさえ必要となりかねない。さらに、一枚目のフィルムと二枚目のフィルムで重複して記録される強度範囲は、特性曲線の上で表わすと、第7図 (a) の ab の間であるが、一枚目のフィルムでは γ の大きな部分に記録される強度が二枚目では γ の小さな領域に記録されることになり、この部分では濃度の誤差に対応する強度（対数）の誤差が大きいために必然的にフィルム因子の誤差が大きくなる。その結果、二枚目のフィルムで D の比較的大きく I の誤

差の小さな範囲で測定した強度も、 S の誤差がかかることにより大きな誤差を持つことになるばかりでなく、さらに枚数が増えた場合には S の誤差に基づく系統誤差の混入する可能性が大である。

第7図 (b) の場合には特性曲線が寝ており γ が小さくなっているのに、偶然誤差が大きくなるのは止むを得ない。しかしながら、同じ $D=2.0$ を上限としたときには、二枚目のフィルムとの重複度は第7図 (a) の場合と比較してはるかに大きいばかりでなく、三枚目のフィルムとの重複度もかなり大きい。そのために系統誤差の入る可能性は非常に小さくなっている。また、曲線が全体として寝ているために、より広い強度範囲を一回の露光で覆うことができる。

構造解析においては、ある程度の偶然誤差が混入することは致し方ないが、系統誤差の混入はなるべく避けなければならない。 γ の大きい場合には偶然誤差は小さいが、上述のごとく系統誤差が生ずる可能性が大きい。それゆえ偶然誤差がある程度大きくなっても、系統誤差の入ることをできるだけ避けるために、 γ がある程度小さくしなければならない。とくに超構造を持つようなものでは、非常に強い回折斑点と非常に弱い回折斑点が混在するので、両者の適否が著しくあらわれる。これらの理由により、構造決定に用いるのは、二浴法の現像剤の方が市販の現像剤より有利である。

一方、市販の現像剤では γ が大きいので、強度の変化に伴う濃度の変化が大きく、強度のわづかな変化を追跡することができる。たとえば結晶の加熱変化を研究する場合、回折線の相対強度の温度に対する変化を測定するときには有力である。

粒状性の問題については、マイクロ・フォトメーターで濃度を測定する際に、粒子の大きさが光束の大きさに対して充分小さければ、記録計の針のふらつきは小さく誤差が小さいが、粒子が光束に対して無視できない大きさになると、記録計の針のふらつきは大きくなり誤差も大きくなる。このために粒状性は強度の誤差に大きく影響する。この点についても前項で述べたように、市販の現像剤による場合と二浴現像の場合を比較すると、後者の方がやや粒状性が勝る。そのためにカブリの低さと相まって二浴現像では強度の弱い斑点のバック・グラウンドからの分離が良くなり、斑点を見落とす可能性もより小さくなる。

終りに、本研究を進めるにあたり、終始懇切な御指導をいただいた東京大学理学部鉱物学教室定永岡一教授に深謝申し上げる。またミクロ・フォトメーター使用に際して御便宜をお計りいただいた東京大学物性研究所井村徹助教授・細谷資明助教授に厚く御礼申し上げます。

(1967 年 2 月 6 日受理)

文 献

- 1) Ito, T.: "X-ray Studies on Polymorphism", 丸善, 1950.
Sadanaga, R. and Takeda, H.; Min. Jour., 4, p. 159, 1964.
この他、有機物では分子の配向を決めるのに利用されている。
- 2) 菊池真一: "写真化学" (改訂版), 共立, 1965.
- 3) Acta Cryst., 9, 520, 1956.
菊池他: "科学写真便覧" (下), p. 55, 丸善, 1964.
- 4) K. Lonsdale: *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. III p. 133, 1962.
仁田勇編: "X 線結晶学" (下), 丸善, 1961.
- 5) Van Horn, M.H.: Rev. Sci. Instr., 22, 809, 1951. 仁田編 "X 線結晶学" (下) p. 113 による。