光励起された色素の酸化還元反応としての写真の分光増感(修正電子伝達機構)*1,*2

(昭和43年9月8日受理)

谷 忠 昭*3・本 多 健 一*4・菊 池 真 一*4

前報までの一連の研究の結果をもとにして写真の分光増感の機構を考察し、修正電子伝達機構を提案した。すなわち、与えられた条件の下で、光励起された色素からハロゲン化銀へ注入された電子と正孔のうち、電子が潜像を形成する力が正孔が潜像を破壊する力を上まわる場合に、色素によるハロゲン化銀乳剤の分光増感が観測される。この機構に従い、フェノサフランニンが特定の条件の下で分光増感能力を有する事実を説明した。一方、色素の光酸化・光還元反応を写真の分光増感と共通の因子——準フェルミ準位とハイパー酸化還元電位——で説明することができた。これらの事実から、色素の光酸化・光還元と写真の分光増感とはともに光励起された色素が引起す酸化還元反応の一部と見なすことができ、これらは色素のフェルミ準位の高低によって支配されることを明らかにした。

1 緒 言

著者らは、写真の分光増感の機構を明らかにするため、種々の写真用色素について電子エネルギー準位をHMO法で計算し、またポーラログラフ半波電位と励起エネルギーを測定し、これらと色素の写真作用との関係を検討した^{1,2)}。その結果、第13報において、色素の分光増感能力の有無を支配する因子は、色素の準フェルミ準位あるいはハイパー酸化還元電位であることを明らかにした³⁾。

この結果は、写真の分光増感を従来提案されている機構(電子伝達機構およびエネルギー伝達機構)で説明するのは困難であることを示している³⁾。本研究では第13報の結果に基づいて写真の分光増感の機構を考察し、修正電子伝達機構を提案する。

一方、写真の分光増感は、光励起状態の色素による臭化銀の還元に他ならない。したがって、得られた結果は励起状態の色素の酸化還元反応にも適用できるものと考えられる。この考えに基づき、銀塩写真の分光増感と色素の光酸化、光還元との関係を検討した。そしてこれらの現象を、光励起色素の酸化還元反応という観点から統一的に考察した。

2 ハロゲン化銀乳剤の分光増感に対する修正電子伝達機構

第13報において、色素の分光増感能力の有無を支配するものは、色素の準フェルミ準位(quasi-Fermi level) ϵ_{q-F} あるいはハイパー酸化還元電位(hyper-redox potential) E_{hyper} であることを示した³⁾。これらはそれぞれ、次式で与えられる³⁾。

$$\epsilon_{q-F} = \frac{\epsilon_{iv} + \epsilon_{h0}}{2} \quad (1)$$

$$E_{\text{hyper}} = E_{1/2} + \frac{1}{2} E_{\text{max}} = -\frac{\epsilon_{iv} + \epsilon_{h0}}{2} + C \quad (2)$$

ここで、 $E_{1/2}$ は色素のポーラログラフ還元半波電位、 E_{max} は励起エネルギー、 ϵ_{iv} は最低空(電子エネルギー)準位、 ϵ_{h0} は最高被占準位、そして C は色素の種類によらない定数である³⁾。

ところで、従来写真の分光増感の機構は、次の相異なる二つの考え方で説明が試みられていた。すなわち、励起色素からハロゲン化銀への共鳴によるエネルギー移動に基づくものとするエネルギー伝達機構と、励起色素からハロゲン化銀の伝導帯への電子移動に基づくものとする電子伝達機構とがある⁴⁾。

一般に、共鳴によるエネルギー移動においては、エネルギー供与体とエネルギー受容体の励起エネルギーの大きさの関係がエネルギー移動の効率を支配すると考えられている⁵⁾。したがって、(1)および(2)で定義される色素の準フェルミ準位、あるいはハイパー酸化還元電位が分光増感を支配するという第13報の結果³⁾は、エネルギー伝達機構では説明し得ない。

一方、電子伝達機構によれば⁴⁾、最低空準位がハロゲン化銀の伝導帯の底よりも高く、還元半波電位がより負である色素だけがハロゲン化銀乳剤を分光増感しうることになり、第13報の結果³⁾と一致しない。

そこで、以下に第13報で得られた結果³⁾について考察する。

第13報の結果によれば³⁾、臭化銀乳剤を分光増感することができる色素(増感色素)の準フェルミ準位は臭化銀の固有フェルミ準位より高く、ハイパー酸化還元電位は臭化銀の酸化還元電位より負である。一方、臭化銀乳剤を分光増感できない色素(非増感色素)の準フェルミ準位は臭化銀の固有フェルミ準位より低く、ハイパー酸化還元電位は臭化銀の酸化・還元電位より正である。準フェルミ準位についてのこれらの関係³⁾を図1に示す。

図1などから示唆されるように、増感色素は以下の点で臭化銀乳剤を分光増感するうえで有利であると考えられる。

(1) 光励起増感色素から臭化銀へ注入される電子の数は、光励起増感色素から臭化銀へ注入される正孔の数より多いものと考えられる。非増感色素ではこの関係が逆になるものと考えられる。

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究(第22報)」とする。

*2 前報(第21報)、谷 忠昭、菊池真一、関口 徹、工化、71, 1788 (1968)。

*3 Tadaaki TANI 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所: 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼。

*4 Ken-ichi HONDA, Shin-ichi KIKUCHI 東京大学生産技術研究所第4部: 東京都港区六本木。

1) 谷 忠昭、菊池真一、工化、69, 2049 (1966); *ibid.*, 69, 2053 (1966); 69, 2237 (1966); 70, 817 (1967); 谷 忠昭、本多健一、河村恭子、菊池真一、工化、71, 182 (1968)。

2) T. Tani, S. Kikuchi, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 129 (1967)。

3) 谷 忠昭、本多健一、菊池真一、工化、71, 42 (1968)。

4) W. West, B. H. Carroll, in "The Theory of the Photographic Process", C. E. K. Mees, T. H. James., eds., Macmillan, New York (1966) p. 233.

5) N. J. Turro, "Molecular Photochemistry", W. A. Benjamin, Inc., New York (1965) p. 92.

図 1 増感色素、非増感色素、および臭化銀の電子エネルギー準位

——：準フェルミ準位（色素）と固相フェルミ準位（臭化銀），図に示した色素の電子構造はいずれも励起状態のものを示す

(2) 一般に、光励起増感色素から臭化銀へ注入される電子は高いエネルギーを持ち、大きな易動度を有するが、光励起増感色素から臭化銀へ注入される正孔は低いエネルギーを持ち、小さい易動度を有するものと考えられる。一方、光励起非増感色素から臭化銀へ注入される電子と正孔については、増感色素の場合と逆の関係が成立するものと考えられる。

(1)については、臭化銀表面での電子を受取る準位と正孔を受取る準位の状態密度が、電子および正孔のエネルギーが高くなるにつれて大きくなり、光励起色素からの電子を受取りやすくなると考えられるからである。禁制帯の中にも、電子および正孔を受取る準位が十分高い状態密度で存在することは、West⁶⁾ および James⁷⁾ の研究により示唆されている。

自由電子は臭化銀粒子内に潜像を形成し、正孔は潜像を破壊する能力を有することは周知の事実である⁸⁾。したがって、臭化銀に注入された電子の数が、正孔の数より多いことは分光増感に有利である。

一方、色素によるハロゲン化銀の焼出し効果の分光増感の解析から、分光増感にあずかった色素分子が再生されることが明らかにされている⁴⁾。これは、光励起色素からハロゲン化銀へ移動した電子と正孔の数が等しいことを示唆するものとも考えることもできる。しかしながら、焼出し過程で得られた上記の知見を、潜像形成過程へ適用するのは問題があるものと考えられる⁹⁾。

(2)については、正孔が潜像を破壊するためには潜像のあるところまで移動しなければならないことに加えて、Concentration Principle により¹⁰⁾、潜像を形成するためには、電子もハロゲン化銀粒子内を移動できなければならないことに関係している。すなわち、エネルギーが高く易動度が大きい電子ほど潜像形成にあずかる能力が大きく、エネルギーが高く易動度が大きい正孔ほど潜像を破壊する能力が大きいものと考えられる。

ハロゲン化銀の伝導帯にある電子が結晶内を動きまわり潜像形

成にあずかることができることは言うまでもないが、禁制帯中に捕獲された電子も熱エネルギーを得て伝導帯に上がり、潜像形成にあずかることができるものと考えられる⁶⁾。とくに、結晶表面で捕獲された電子は比較的容易に結晶表面を動いて表面潜像を形成することができるものと思われる。吸収波長が長く、起励電子エネルギー準位が臭化銀の伝導帯の底より下に位置すると考えられる色素（たとえば、メチン鎖の長いシアニン色素）はハロゲン化銀乳剤の内部潜像の形成を分光増感することはできないが、表面潜像の形成を増感することができる事実は¹¹⁾、上記の考えを支持するものと思われる。

光励起色素からハロゲン化銀へ注入される正孔が、色素によるハロゲン化銀乳剤の分光増感に大きな影響を与えうることに注目しなければならない。フェノサフラニンの場合、光励起されてハロゲン化銀に正孔を注入し正のキャリアによる光伝導を引き起こすことも確かめられている¹²⁾。光励起されたフェノサフラニンからハロゲン化銀へ注入された正孔により、すでに存在していた潜像が破壊されたためと考えられる現象も報告されている¹³⁾。

以上の考察から以下のことが結論される。すなわち、光励起された色素はハロゲン化銀へ電子も正孔もともに注入する。ハロゲン化銀に注入された電子は潜像形成にあずかり、注入された正孔は潜像を破壊する。両者は同時に競争的に働く。増感色素の場合には、光励起色素からハロゲン化銀に注入された電子が潜像を形成する作用が、注入された正孔による潜像破壊作用を上まわるため潜像が形成され、分光増感を行なうことができる。非増感色素の場合には、光励起色素からハロゲン化銀に注入された正孔が潜像を破壊する作用が、注入された電子による潜像形成作用を上まわるため潜像は形成されず、分光増感を行なうことはできない。さらに一般的には、与えられた条件の下で、光励起された色素からハロゲン化銀へ注入された電子が潜像を形成する作用が、注入された正孔の潜像破壊作用を上まわる場合に、色素によるハロゲン化銀乳剤の分光増感が観測される。

上記の考えは、ハロゲン化銀乳剤の分光増感の機構を説明する新しい考え方であると思われる。電子伝達機構との関連性を考慮に入れ、これを“修正電子伝達機構”と名づける。

3 フェノサフラニンによるハロゲン化銀乳剤の分光増感

修正電子伝達機構は、従来提案されている分光増感に対する機構（電子伝達機構とエネルギー伝達機構⁴⁾）に比べ、写真の分光増感に関する現象をより多く説明することができる。

エネルギー伝達機構では⁴⁾、増感色素と非増感色素の写真性の相違を説明することは難しい。電子伝達機構によっても十分説明しえないいくつかの現象がある。

その一つは、ある種の色素が、塩化銀乳剤と臭化銀乳剤に対して、分光増感的に異なった挙動を示すことであり、これについては、第 15 報で説明した¹⁴⁾。

従来最も説明が困難とされていたのは、ハロゲン化銀乳剤の分

- 6) V. I. Saunders, W. West, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 35 (1967).
- 7) T. H. James, *J. Phys. Chem.*, 66, 2416 (1962); T. H. James, 日本写真学会誌, 30, 1 (1967).
- 8) V. I. Sau, *J. Chem. Phys.*, 37, 1126 (1962); F. A. Hamm, *J. Appl. Phys.*, 30, 1468 (1959).
- 9) 谷 忠昭, “画像工学の進歩と課題”, 鈴木 伸編 (化学工業増刊), 化学工業社 (1968) p. 20.
- 10) J. F. Hamilton, F. Urbach, 文献 4), p. 87.

- 11) T. H. James 私信.
- 12) H. Meier, W. Albrecht, “International Congress of Photographic Science”, Tokyo, Sept. 1967.
- 13) A. Hautot, H. Sauvenier, *Sci. et Inds. Phot.*, 29, 401 (1958).
- 14) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 71, 604 (1968).

光増感に対するフェノサフラニンとメチン鎖の長いシアニン色素の挙動の相違である⁴⁾。両者の電子エネルギー単位を関係を図2に示す^{1,9)}。図にみるように、フェノサフラニンとチアヘキサカルボシアニンは同程度の励起電子エネルギー単位を有するため、電子伝達機構に従えば、同程度の分光増感能力を有することが期待される。しかるに室温空気中では、フェノ

図2 フェノサフラニンとチアヘキサカルボシアニンの電子エネルギー単位の関係

——: 準フェルミ単位(色素)と固有フェルミ単位(臭化銀), 図に示した色素の電子構造は励起状態のものを示す

サフラニンは臭化銀乳剤を分光増感することはできないが、チアヘキサカルボシアニンは顕著に分光増感することができる^{8,9)}、これは、修正電子伝達説ではフェノサフラニンはチアヘキサカルボシアニンに比べ、潜像を破壊する作用の大きい正孔を多数臭化銀へ送りこむためであるとして説明される。

したがって、特定の条件の下では、フェノサフラニンもハロゲン化銀乳剤を分光増感することが可能となる。修正電子伝達機構によれば、これは次に示す条件の少なくともいずれか一つを満すことにより達成することができるものと考えられる。

A 光励起されたフェノサフラニンから臭化銀粒子に送りこまれた電子が潜像を形成する作用を高める。

A-1 光励起されたフェノサフラニンが臭化銀へ多くの電子を送りこめるような条件を作る。

A-2 臭化銀が光励起されたフェノサフラニンから多くの電子を受取れるような条件を作る。

A-3 臭化銀へ送りこまれた電子が潜像を効率よく形成しやすい条件を作る。

B 光励起されたフェノサフラニンから臭化銀粒子に送りこまれた正孔が潜像を破壊する作用を弱める。

B-1 光励起されたフェノサフラニンが臭化銀へ正孔を送りこみにくい条件を作る。

B-2 臭化銀が光励起されたフェノサフラニンから正孔を受け取りにくい条件を作る。

B-3 臭化銀へ送りこまれた正孔が潜像を破壊しにくい条件を作る。

上記の条件に従ういくつかの例について以下に具体的に考察する。

(1) フェノサフラニンによる還元増感した臭化銀乳剤の分光増感

乳剤を還元増感すると臭化銀粒子内に銀核からなる正孔捕獲単位が形成され、正孔の易動度が著しく低下することが知られている²⁸⁾。これは上記の B-3 の条件に相当する。Hautot らは、乳剤を還元増感することによりフェノサフラニンによって分光増感されることを観測している^{*5,13)}。

(2) フェノサフラニンによる硫黄増感した臭化銀乳剤の分光増感

硫黄増感をほどこした乳剤では硫化銀からなる感光核が臭化銀内に形成され、これが電子捕獲単位として働くことにより潜像形成を助けることが知られている^{*6)}。これは A-3 の条件に相当する。Hautot らは、臭化銀乳剤が硫黄増感されることによりフェノサフラニンにより分光増感されることを観測している^{*5,13)}。

(3) 真空中でのフェノサフラニンによるハロゲン化銀乳剤の分光増感

フェノサフラニンによる減感とは真空中で写真フィルムから酸素と水を取除くことにより防ぐことができる¹⁵⁾。光励起されたフェノサフラニン、あるいはフェノサフラニンの還元体と酸素との相互作用が示唆される。これは、A-3 および A-1 の条件に相当する。Lewis と James は真空中でフェノサフラニンがハロゲン化銀乳剤を分光増感することを観測している¹⁵⁾。

4 色素の光酸化・光還元と写真の分光増感との関係

写真の分光増感とはとりもなおさず、光励起された色素によるハロゲン化銀の酸化還元反応に他ならない。すなわち、光励起された増感色素はハロゲン化銀を還元し、光励起された非増感色素はハロゲン化銀を酸化するものとも考えることも可能である。したがって、写真の分光増感の研究で得られた結果は、一般の色素の光酸化・光還元反応にも適用することができるものと考えられる。

本節では、写真の分光増感を支配する因子である色素の準フェルミ単位とハイパー酸化還元電位を用いて、色素の光酸化・光還元を電子論的に考察した。以下にいくつかの例について示す。

(1) 一般に光酸化を起こす色素(シアニン色素など)は写真の増感色素として知られている¹⁶⁾。またメチレン・ブルーのような写真用減感色素は光還元を受けやすい¹⁶⁾。第13報で明らかにように⁹⁾、増感色素のハイパー酸化還元電位は減感色素に比べ約0.6Vより負であり、準フェルミ単位は0.6eV小さい。すなわち、準フェルミ単位が高くハイパー酸化還元電位がより負である色素は光酸化を受けやすく、準フェルミ単位が低くハイパー酸化還元電位がより正である色素は光還元を受けやすいものと考えられる。これは写真の分光増感と良い一致を示している。

(2) 鉄2価および3価イオンの存在により、光励起されたカルボシアニン色素は酸化(光酸化)されるが、メチレン・ブルーおよびチオニンは光励起されると還元(光還元)される¹⁷⁾。第1および第2鉄イオンの酸化還元電位¹⁸⁾と色素のハイパー酸化還元電位⁹⁾との関係を表1に示す。表1にみるように、第1および第2鉄イオン酸化還元系の酸化還元電位より負のハイパー酸化還元電位を有するキノカルボシアニンは光酸化され、正のハイパー酸化還元電位を有するチオニンとメチレン・ブルーは光還元される。

*6 硫黄増感の機構は現在必ずしも明確でなく、異なる機構も提出されていることを付記する。J. F. Hamilton, F. Urbach, 文献 4), p. 87.

15) W. C. Lewis, T. H. James, "International Congress of Photographic Science", Tokyo, Sept. 1967.

16) J. Kosar, "Light Sensitive Systems", John Wiley & Sons (1965) p. 358.

17) 小泉正夫, "光化学概論", 朝倉書店(1963) p. 347; E. C. Lim, Wen-Yang Wen, *J. Chem. Phys.*, 39, 847(1963).

18) 亀山直人, "電気化学の理論反応", 丸善(1963) p. 19.

*5 しかし、Hautot らは著者らとは別の考え方でこの現象を試みている。

表 1 第一および第二鉄イオンの存在による色素の光酸化・光還元電位の関係

光酸化・光還元：第一および第二鉄イオンの存在による色素の光酸化・光還元の挙動¹⁷⁾ E_{hyper} ：色素のハイパー酸化還元電位 (V vs. SCE)²¹⁾ E_0 ：第一および第二鉄イオン系の標準酸化還元電位 (V vs. SCE)¹⁸⁾

酸化還元系	光酸化・光還元	E_{hyper} または E_0
キノカルボンアニン	光酸化	-0.06
第一および第二鉄イオン酸化還元系	—	0.52
チオニン	光還元	0.55
メチレン・ブルー	光還元	0.63

(3) セレンに吸着した色素は、励起状態でセレンへ電子または正孔を注入する¹⁹⁾。この現象と色素の準フェルミ準位およびハイパー酸化還元電位との関係を表 2 に示す¹⁹⁾。表から明らかに、準フェルミ準位が高くハイパー酸化還元電位が負である色素は光励起状態でセレンに電子を注入し（したがって色素分子は光酸化されると考えられる）、準フェルミ準位が低くハイパー酸化還元電位が正である色素は光励起状態でセレンに正孔を注入（色素分子は光還元される）する。

表 2 光励起された色素からセレンへの電子または正孔の注入と色素の準フェルミ準位およびハイパー酸化還元電位との関係

 $e_{\text{q-F}}$ ：色素の準フェルミ準位 (eV) E_{hyper} ：色素のハイパー酸化還元電位 (V vs. SCE)

色素	セレンへ注入するキャリア	$-e_{\text{q-F}}$	E_{hyper}
キノカルボンアニン	電子	4.29	-0.06
クリスタル・バイオレット	電子	—	0.40
フェノサフラニン	正孔	5.01	0.55
メチレン・ブルー	正孔	4.96	0.63

(4) 二つの色素結晶を接触させ、一方の色素を光で励起すると色素結晶の間で電子の移動が起こる。Noddak, Meier らにより用いられた実験方法の概略を図 3 に示す²⁰⁾。またこの現象と色素のハイパー酸化還元電位との関係を表 3 に示す²⁰⁾。

表より光照射によりハイパー酸化還元電位がより負である色素から正である色素へ電子が移動する傾向が示唆される。また、電子移動の方向は、二つの色素結晶のうちいずれの色素結晶を光照射するかにはよらないようにみうけられる。

図 3 Noddak および Meier による色素間の光起電力の測定

5 色素の光酸化・光還元と写真の分光増感の統一説明

色素の光酸化・光還元反応と写真の分光増感との共通点は、2

19) S. W. Ing, Jr., Y. S. Chiang, *J. Chem. Phys.*, **46**, 478 (1967).20) W. Noddak, H. Meier, A. Hans, *Z. für wiss. Phot.*, **55**, 7 (1961).

表 3 光照射による色素結晶間の電子移動と色素のハイパー酸化還元電位との関係

 E_{hyper} ：色素のハイパー酸化還元電位 (V vs. SCE)

A. 光照射を受ける色素系		光照射時の電子移動の方向	B. 光照射を受けず A と接触した色素結晶	
色素名	E_{hyper}		色素名	E_{hyper}
ローダミン B	0.12	→	クリスタル・バイオレット	0.40
"	"	←	ビナシアノール	-0.06
"	"	←	ビナクローム	—
"	"	←	フロキシシン	—
"	"	→	マラカイト・グリーン	0.35
"	"	→	パラフクシン	—
"	"	←	FX 79	—
FX 79	—	→	ローダミン B	0.12
"	—	→	パラフクシン	—
"	—	→	マラカイト・グリーン	0.35
"	—	→	クリスタル・バイオレット	0.40
"	—	←	ビナシアノール	-0.06
"	—	←	ビナクローム	—
"	—	→	Agfa 10	—
Agfa 10	—	←	FX 79	—
"	—	→	マラカイト・グリーン	0.35

および 3 と 4 との比較から明かなように、光励起された色素がこれと接触する他の酸化・還元系との間に電子のやりとりをすることであり、その電子移動の方向が色素の光酸化・光還元反応の場合と写真の分光増感の場合とで同じ因子——準フェルミ準位とハイパー酸化還元電位——で説明できることである。両者は“光励起された色素が引起こす酸化還元反応”として統一的に考察することができるものと思われる。

ところで、第 16 報において色素の準フェルミ準位とハイパー酸化還元電位の物理的意味について検討したところ²¹⁾、これらは色素結晶のフェルミ準位と同じ意味を持ち、かつ準フェルミ準位は色素結晶のフェルミ準位の測定値と良い一致を示すことが明らかにされた。

したがって、本研究の結果は“光励起された色素が引起こす酸化還元反応は色素のフェルミ準位で支配される”といえ換えることができる。一般にフェルミ準位の高低は電子移動の方向を決定することが知られているので²²⁾、この結論はきわめて妥当なものと考えられる。

しかしながら、二つの物質の間の電子移動の方向がそれらの物質のフェルミ準位の高低で決定されるためには、それらの物質が導体であることが必要である²³⁾。ところで図 4 に示されるように、基底状態の色素の電子配置は絶縁体に相当し、光励起された色素の電子配置は導体に相当するものと考えることができる。このことから、基底状態の色素の酸化反応は色素の酸化電位または最高被占準位で

図 4 絶縁体および導体と色素の基底状態および励起状態との関連性

21) 谷 忠昭, 本多健一, 菊池真一, 岡田宏一郎, 工化, **71**, 606 (1968).

22) C. Kittel, “固体物理学入門” (宇野, 森田, 津屋, 山下共訳), 丸善 (1963) p. 506.

23) H. E. Spencer, *Phot. Sci. Eng.*, **11**, 352 (1967).

決定され、還元反応は色素の還元電位または最低空準位で決定され、いずれも色素のフェルミ準位あるいはハイパー酸化還元電位には依存しない事実¹⁾を理解することができる。すなわち、基底状態の色素の酸化還元反応と励起状態の色素の酸化還元反応はそれぞれ相異なる因子に支配されている。

6 む す び

本研究において次のことが明らかにされた。

(1) 既報の結果に基づき・写真の分光増感に対し“修正電子伝達機構”を提案した。

(2) 修正電子伝達機構に従い、フェノサフランニンによるハロゲン化銀乳剤の分光増感を説明することができた。

(3) 色素の光酸化・光還元反応を写真の分光増感と共通の因子——準フェルミ準位とハイパー酸化還元電位——で説明することができた。

(4) 色素の光酸化・光還元と写真の分光増感はともに光励起された色素が引起こす酸化還元反応の一部と見なすことができ、これは色素のフェルミ準位の高低によって支配されることを示した。

(昭和 43 年 5 月、日本写真学会春季研究発表会一部講演(東京))

本研究に興味を示され、有意義なご討論をいただいた、富士写真フィルム株式会社足柄研究所、上田博造主任研究員に感謝の意を表する。

ヨウ化水銀の二、三の光学的ならびに電気的性質^{*1,*2}

(昭和 43 年 9 月 25 日 受理)

鈴木 伸・松本 和雄・五十里 邦弘^{*3}

ヨウ化水銀(I)ならびにヨウ化水銀(II)の粉体を作製しその光学的ならびに電気的性質を測定した。ヨウ化水銀(I)は紫外部に大きな吸収があるが、480 mμ 付近より 760 mμ にかけては顕著に低下する。これに光を照射すると 480 mμ より赤外部にかけて著しい吸収の増大が認められる。一方ヨウ化水銀(II)も紫外部に吸収があるが、560 mμ 付近より 760 mμ にかけて急激に低下する。このものは普通光を照射しても光分解はおこらない。強い紫外光を照射するとはじめて色変化をおこすが、光を断つとすぐ元にもどる。ヨウ化水銀(I)の写真感光性は 500 mμ 以下の短波長ではかなり大きい、それより長波では著しく低下した。ヨウ化水銀(I)、(II)の光電導ならびに表面電位の光による変化が観測された。そのレスポンスは前者は不可逆的、後者は可逆的であった。また感度は後者が高かった。ヨウ化水銀(II)のサーモクロミックな性質が大気中と真空中で異なる現象を観測した。

1 緒 言

著者らはハロゲン化銀乳剤に代わる新しい感光材料としてヨウ化水銀(I)ゼラチン乳剤の開発を試み、その感光性のあることについてはすでに前報¹⁾で報告したとおりである。

その感光機構については

などの諸機構が考えられているが、現在研究も少なく推定の域を出ず詳しいことはよくわかっていない。著者らはこのような感光機構を明らかにするためにはまずゼラチンを含まないヨウ化水銀系についても詳細な物性的研究を行なう必要があると考え、今回はその第一歩として特にヨウ化水銀(I)ならびにこれに関連するヨウ化水銀(II)について分光反射スペクトル、分光写真感度、光電効果などについて検討を加えた。ここではこれらの結果について報告する。

2 ヨウ化水銀粉体の製造

本研究に使用したヨウ化水銀(I)、(II)粉体試料はそれぞれ次のようにして作った²⁾。

2.1 ヨウ化水銀(I)

0.5 mol/l の硝酸水銀(I) (2水塩) の 100 ml を 50 ml のビーカーにとり 1 mol/l の KI の水溶液 100 ml を約 10 ml/分の速度でビュレットから滴下して加える。ヨウ化カリウムを加え終ると同時に黄色沈殿を生成する。この沈殿を蒸留水で数回デカンテーションし、硝酸イオンがなくなったらスッチェとアスピレーターで吸引を行ない、紙上に沈殿を集め 4~5 日かけて乾燥させる。

なお 0.5 mol/l 硝酸水銀(2水塩) 100 ml は難溶性で塩基性の沈殿を生じ濁ってしまうので、そのままでは溶液とすることは困難である。そこでこれを避けるには 50°C の水に規定量の硝酸水銀(I)を溶かしてから硝酸酸性にしてやると透明な溶液を得ることができる。この時加える硝酸量は 10 ml ビベットで約 60~80 滴程度のものである。それでも本溶液は再結晶を生じやすく長期の保存にはきかない。

2.2 ヨウ化水銀(II)

塩化水銀(II) 8 g とヨウ化カリウム 10 g をそれぞれ別々に蒸留水 80 ml に溶かし口過する。上記二つの溶液を同時に細流とし

*1 この報文を「ヨウ化水銀系写真乳剤に関する研究(第2報)」とする。

*2 前報を“ヨウ化水銀系写真乳剤に関する研究(第1報) ヨウ化水銀-ゼラチン系写真乳剤”と改題する。前報(第1報)、鈴木 伸、長江 規、工化、66、1419 (1963)。

*3 Shin SUZUKI, Kazuo MATSUMOTO, Kunihiro IKARI
千葉大学工学部印刷工学科：千葉市弥生町。

1) 鈴木 伸、長江 規、工化、66、1419 (1963)。

2) 日本化学会編、“実験化学講座(第9巻)、無機化合物の合成と精製”、丸善(1964) p. 421。