還元性物質を添加した臭化銀乳剤におけるフェノサフラニンの分光増感^{*1,*2}

(昭和 44 年 8 月 19 日 受理)

谷 忠 昭^{*3}

テトラエチレン・ペンタミンなどの還元性物質の存在により、フェノサフラニンは純臭化銀乳剤を分光増感することができる。フェノサフラニンの分光増感が可能となるためには、添加したフェノサフラニンに対するテトラエチレン・ペンタミンのモル比が、ある一定の値以上でなければならぬことがわかった。この結果は、光励起されたフェノサフラニンから臭化銀粒子へ注入された正孔が、テトラエチレン・ペンタミンに捕獲されるために、フェノサフラニンの分光増感が可能となることを示唆している。フェノサフラニンの分光増感を可能とする (テトラエチレン・ペンタミン)/(フェノサフラニン) の値 (添加量, モル比) は、イオウ増感乳剤表面感度 < 未化学増感乳剤表面感度 < 同内部感度の順であった。結果について考察を加えた。

1 緒 言

既報において提案された写真の分光増感に対する修正電子伝達機構によれば、還元性物質を添加した臭化銀乳剤は、典型的な減感色素であり非増感色素であるフェノサフラニンによっても分光増感されることが示唆される¹⁻³⁾。また著者は、乳剤に種々のホールトラップを導入することにより、フェノサフラニンの分光増感を観測した⁴⁾。Hautot らはすでに、フェノサフラニンにより、還元性物質を添加した臭化銀乳剤が分光増感することを観測しているが⁵⁾、これが光励起されたフェノサフラニンから臭化銀乳剤へ注入された正孔の挙動に関するものであることに気づいていない。

本報告では、還元性物質を添加した臭化銀乳剤のフェノサフラニンによる分光増感を確認するとともに、フェノサフラニンと還元剤 (テトラエチレンペンタミン) の添加量の関係を検討することによりこの現象の機構を考察した。その結果を述べると、光励起されたフェノサフラニンから臭化銀へ注入された電子により形成された潜像は、同時に光励起されたフェノサフラニンから臭化銀に注入された正孔により破壊される。還元性物質を添加した乳剤では、還元性物質がホールトラップとして働き、光励起されたフェノサフラニンから臭化銀へ注入された正孔を捕獲し、正孔が潜像を破壊するのを防ぐ。このため、還元性物質を添加した乳剤ではフェノサフラニンにより分光増感されるものとして説明された。

2 試料および実験

2.1 臭化銀乳剤の調整

実験に用いた純臭化銀乳剤は Single jet 法により調製した。イオウ増感は、ハイボ (0.01%) 水溶液 12.5 ml を 500 g の

乳剤に加え、かきまぜつつ 1 時間 50°C に保って行なった。これはこの乳剤でのイオウ増感の最過条件であることを確かめてある。

上記乳剤既知量にフェノサフラニン水溶液 (0.9×10^{-3} mol/l または 0.6×10^{-2} mol/l) 既知量添加し、三酢酸纖維素フィルムベース上に約 5 μ の膜厚で塗布した。フェノサフラニンは和光純薬工業株式会社調製のものをを用いた。

2.2 露 光

露光はタングステン標準電球 (フィルター使用により色温度 3200°K) により 1 秒露光した。臭化銀固有領域の露光のためには、富士写真フィルム製青色フィルターを、また分光増感領域の露光のためには、富士写真フィルム製黄色フィルターを用いた。

2.3 現 像

現像は表面現像と内部現像を行なった。表面現像薬は James の処法によるメトールアスכולビン酸現像薬を、また内部現像薬は、これにハイボ 3 g/l を加えたものをを用いた⁶⁾。現像はそれぞれ 20°C, 10 分間行なった。漂白液は下記の処法のものをを用いた⁷⁾。

漂白液：赤血塩	3.0 g
フェノサフラニン	12.5 mg
水	1.0 l

2.4 写真感度

写真感度は、カブリ+0.1 の濃度を与える露光量 (CMS) の逆数で表わした。

3 還元性物質を加えた臭化銀乳剤のフェノサフラニンによる分光増感

既報において励起されたフェノサフラニンから臭化銀へ注入された正孔が潜像を破壊するため、臭化銀乳剤はフェノサフラニンにより分光増感されないことを示唆した¹⁻³⁾。ところで、還元性物質はホールトラップの役割を果し、臭化銀粒子内での正孔の働きを押えることが知られている⁸⁾。したがって、臭化銀乳剤に還元性物質を加えることにより、フェノサフラニンによる分光増感が観測されるものと期待される。図 1 および図 2 にはフェノサフラニンの添加量に対する黄色感度 ($S_{0.1}^{\text{Yellow}}$) と青色感度 ($S_{0.1}^{\text{Blue}}$) の

*1 この報文を「写真の感光機構に関する研究 (第 34 報)」とする。

*2 前報 (第 33 報), 谷 忠昭, 工化, 73, 129 (1970)。

*3 Tadaaki TANI 富士写真フィルム (株) 足柄研究所: 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼。

1) 谷 忠昭, 本多健一, 菊池真一, 工化, 71, 42 (1968)。

2) 谷 忠昭, 本多健一, 菊池真一, 工化, 72, 129 (1969)。

3) T. Tani, S. Kikuchi, K. Honda, *Phot. Sci. Eng.*, 12, 80 (1968)。

4) 谷 忠昭, 工化, 72, 2156 (1969)。

5) A. Hautot, H. Sauvenier, *Sci. et inds. phot.*, 29, 401 (1958)。

6) T. H. James, W. Vanselow, R. F. Quirk, *Phot. Sci. Tech.*, 19 B, 170 (1953)。

7) E. A. Sutherns, *J. Phot. Sci.*, 9, 217 (1962); G. W. W. Stevens, *J. Phot. Sci.*, 9, 322 (1961); E. Moisar, S. Wagner, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 67, 356 (1963)。

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

比を目盛って示す。表面現象においても内部現象においてもテトラエチレンペンタミンの添加量を増すとフェノサフラニンの添加量がより多い段階で、フェノサフラニンによる分光増感が認められる。この関係をさらに明確にさせるために、図3および図4に

においてテトラエチレンペンタミンとフェノサフラニンの添加量の割合とフェノサフラニンによる分光増感の強さを検討した。図から、フェノサフラニンによるはっきりした分光増感が認められるのは、表面現象では、

$$\frac{\text{テトラエチレンペンタミンの添加量}}{\text{フェノサフラニンの添加量}} > 0.29 (\text{モル比})$$

内部現象では、

$$\frac{\text{テトラエチレンペンタミンの添加量}}{\text{フェノサフラニンの添加量}} > 0.57 (\text{モル比})$$

なる条件が満される場合であることがわかる。

4 イオウ増感した純臭化銀乳剤に還元性物質を加えた場合のフェノサフラニンによる分光増感

3では、臭化銀乳剤に還元性物質を加えることにより、フェノサフラニンが分光増感するようになることが明らかにされた。また還元増感剤のテトラエチレンペンタミンとフェノサフラニンの添加量との間に相関関係が認められた。ところで、イオウ増感により臭化銀粒子に形成される感光核は、臭化銀の自由電子に対する電子捕獲単位の役割を果たし、電子が潜像を形成する効率を高めることが知られている⁸⁾。したがってイオウ増感をほどこすことにより還元増感剤の必要量を減らすことができるものと期待される。

図5には、フェノサフラニンの添加量に対する黄色感度と青色感度の比を目盛って示す。図1および図2と同様にテトラエチレンペンタミンの添加量を増すとフェノサフラニンの添加量がより多い段階でフェノサフラニンによる分光増感が認められる。図6にはテトラエチレンペンタミンとフェノサフラニンの添加量の割合とフェノサフラニンによる分光増感の強さとの関係を示した。

図6から、フェノサフラニンによる明らかな分光増感が認められるのは、

$$\frac{\text{テトラエチレンペンタミンの添加量}}{\text{フェノサフラニンの添加量}} > 0.18 (\text{モル比})$$

なる条件が満される場合であることがわかる。

5 考 察

5.1 フェノサフラニンとテトラエチレンペンタミンの添加量の関係

3および4で明らかにされたように、フェノサフラニンが臭化銀乳剤を増感できるためには、フェノサフラニンの添加量に対しテトラエチレンペンタミンの添加量はある割合以上でなければならない。また、したがってテトラエチレンペンタミンの添加量を増せば、フェノサフラニンの添加量を多くしても分光増感が観測される。これは以下のようにして説明される。すなわちフェノサフラニンの添加量を増すとフェノサフラニンによる減感が強まり写真感度が下がる⁹⁾。したがって、一定の写真濃度を与えるためには、より大きい露光量が必要となり、より多くのフェノサフラニン分子が光励起される。そのためより多くの正孔と電子

9) 谷 忠昭, 上田博造, 工化, 72, 1446 (1969)。

図1 テトラエチレンペンタミンの存在下でのフェノサフラニンの分光増感 (未後熟純臭化銀乳剤, 表面感度)

図中の数字はテトラエチレンペンタミン (10^{-3} mol/l) ml/500 g 乳剤

図2 テトラエチレンペンタミン存在下でのフェノサフラニンの分光増感 (未後熟純臭化銀乳剤, 内部感度)

図中の数字はテトラエチレンペンタミン (10^{-3} mol/l) ml/500 g 乳剤

図3 フェノサフラニンの分光増感を可能とするテトラエチレンペンタミンの量 (未後熟純臭化銀乳剤, 表面感度)

○: フェノサフラニンの分光増感あり, △: わずかにあり, ●: なし

図4 フェノサフраниンの分光増感を可能とするテトラエチレンペンタミンの量 (未後熟純臭化銀乳剤, 内部感度)

○: フェノサフраниンの分光増感あり, △: わずかにあり, ●: なし

図5 テトラエチレンペンタミンの存在下でのフェノサフраниンの分光増感 (イオウ増感純臭化銀乳剤, 表面感度)

図中の数字はテトラエチレンペンタミン (10^{-3} mol/l) ml/500 g 乳剤

図6 フェノサフраниンの分光増感を可能とするテトラエチレンペンタミンの量 (イオウ増感純臭化銀乳剤, 表面感度)

○: フェノサフраниンの分光増感あり, △: わずかにあり, ●: なし

が臭化銀に注入される。注入された正孔による潜像破壊を防ぐため、多くのホールトラップを要する。したがって、多くのテトラエチレンペンタミンを必要とする。

5.2 フェノサフраниンとテトラエチレンペンタミンの添加量の関係の乳剤依存性

3および4で明らかなように、フェノサフраниンとテトラエチレンペンタミンの添加量の関係は乳剤に依存する。これをまとめて表1に示す。

表1から以下のことがわかる。

(1) 表面潜像より内部潜像の形成に対しより多くの還元性物質を必要とする。これは励起されたフェノサフраниンから臭化銀へ注入された電子は、内部よりも表面で潜像を形成しやすいことに基づくものと考えられる。フェノサフраниンから臭化銀へ注入された電子が自由電子に比べて内部潜像を形成しにくい理由は、図7の電子エネルギー準位図¹⁰⁾から理解されるように、注入された電子のエネルギーが結晶中の自由電子より低いためである。励起状態のフェノサフраниンから臭化銀の伝導帯の底より低い表面準位に注入された電子は次の二つの方法でConcentration Principle¹¹⁾を満しつつ潜像形成にあずかるものと思われる⁹⁾。

(i) このような低いエネルギーを有する電子でも粒子表面で比較的大きな易動度を有すると考えられる。したがって粒子表面では比較的容易に潜像形成に参与することができると考えられる^{3,12,13)} (ニの過程)。(ii) このような低いエネルギーを有する電子は熱エネルギーを受取り伝導帯に上ることにより内部潜像

表1 フェノサフраниンが臭化銀乳剤を分光増感するのに必要とされるフェノサフраниンとテトラエチレンペンタミンの添加量の関係

イオウ増感: ハイポ (0.01%) 12.5 ml/500 g 乳剤 (50°C で1時間熟成)

イオウ増感の有無	現像	テトラエチレンペンタミンの添加量 フェノサフраниンの添加量
なし	表面現像	>0.29(モル比)
なし	内部現像	>0.57(モル比)
あり	表面現像	>0.18(モル比)

図7 フェノサフраниンと臭化銀の電子エネルギー準位図

- 10) T. Tani, S. Kikuchi, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 129 (1967).
- 11) J. F. Hamilton, F. Urbach, in "The Theory of the Photographic Process (Third Edition)", C. E. K. Mees, T. H. James, eds. (1966) p. 87.
- 12) T. H. James, *J. Phys. Chem.*, 66, 2416 (1962); T. H. James, 日本写真学会誌, 30, 1 (1967).
- 13) V. I. Saunders, W. West, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 35 (1967).

を形成することができる¹³⁾ (ハの過程)。この考えは James の内部潜像補力の研究¹²⁾, あるいは West の単結晶臭化銀による現象過程の研究で支持される¹³⁾。著者は、フェノサフラニンの減感とカプリブルー効果の研究の過程で、フェノサフラニンに捕えられた電子が伝導帯へ上り得ることを示した。

(2) イオウ増感をほどこした乳剤をフェノサフラニンで分光増感するには少ない還元性物質で十分である。イオウ増感、電子の潜像形成に有効なエレクトロントラップを臭化銀粒子内に形成すると考えられている⁸⁾。そしてイオウ増感した乳剤では、未後熟乳剤に比べ効率よく潜像が形成され、またできた潜像はより安定である。したがって、イオウ増感をほどこした乳剤では還元増感剤は未後熟乳剤より少量でフェノサフラニンの分光増感が観測される。結局与えられた乳剤において、

電子が潜像を形成する効率
正孔が潜像を破壊する効率

が大きい乳剤ほどテトラエチレンペンタミンは少なくすむということができる。

5・3 還元性物質を添加した臭化銀乳剤のフェノサフラニンによる分光増感の機構

本報告で示したいいくつかの実験の結果、還元性物質を加えた臭化銀乳剤で認められたフェノサフラニンによる分光増感、以下のようにして引き起こされたと考えるのが最も妥当であろう。図7に示されるように、光励起されたフェノサフラニンから臭化銀へは表面単位ヘエネルギーの低い電子が送りこまれる(イの過程)

と同時に、価電子帯へ正孔が送りこまれる(ロの過程)。送りこまれた電子は、表面潜像を形成するほかに、熱エネルギーを得て伝導帯へ上がり(ハの過程)内部潜像をも形成(ニの過程)することができる。一方、臭化銀に送りこまれた正孔は潜像を破壊(ホの過程)する。図7のエネルギー単位の関係から示唆されるように、フェノサフラニンのような色素では、臭化銀へ送りこんだ電子が潜像を形成する効率より正孔が潜像を破壊する効率の方が高いため、通常用いられる条件の下では分光増感が認められない。励起色素から臭化銀へ注入された電子と正孔の作用は、色素にも依存すると同時に臭化銀乳剤の性質にも依存する。臭化銀乳剤を化学増感などの方法により、電子が潜像を形成する効率を高めるか、正孔が潜像を破壊する効率を低下させることにより、フェノサフラニンによる臭化銀乳剤の分光増感が可能になると考えられる。還元性物質の添加によりフェノサフラニンの分光増感が認められたのは後者によるものであり、これにイオウ増感を併用することにより還元増感剤の量が少ない状態でフェノサフラニンの分光増感が観測されるようになったのは前者によるものである。

(昭和44年4月5日、日本化学会第22年会特別講演で一部発表)

本研究に興味を示され、発表を許可された、当社副社長藤沢信氏および足柄研究所長古関靖夫氏に感謝する。本研究に対し、有益な助言をいただいた、足柄研究所主任研究員上田博造氏に感謝の意を表する。

ヨウ化銀表面におけるポリビニルアルコールの吸着と ζ 電位

(昭和44年6月2日受理)

杉浦 正昭・矢部 明^{*1}

懸濁されたヨウ化銀粒子におけるポリビニルアルコール(PVA)の吸着機構をPVAの吸着量と粒子の ζ 電位の測定から研究した。測定には分子量とケン化度(90~100%)の異なる9種のPVA試料を用いた。PVAの等温吸着曲線はPVA-ヨウ化銀ゾル中のPVAの添加濃度と平衡濃度の差から得られた。その平衡濃度はゾルを遠心分離した上澄液のPVA濃度より求め、その濃度はホウ酸およびヨウ素溶液を添加して比色法により決定した。 ζ 電位は限外顕微鏡電気泳動法により測定した。みかけ上Langmuir型を示すPVAの吸着量はPVAの0.05~0.15 g/lの濃度範囲において一定値に達する。その吸着量は分子量によらず、PVAのケン化度とともに増大する。負に荷電された粒子の ζ 電位はPVA濃度の上昇とともに低下し、その低下度は分子量の大きい、ケン化度の低いPVAにおいて著しい。

1 緒 言

ゼラチンにかわる親水性高分子を用いた写真乳剤の研究において、ハロゲン化銀を保護するその高分子物の吸着状態を知ることは重要な課題である。

本研究ではヨウ化銀ゾル中に共存するポリビニルアルコール(PVA)のヨウ化銀に対する吸着量を測定し、それとともに同じ条件でのヨウ化銀ゾルの電気泳動測定を行ない、粒子表面のPVAの吸着状態と ζ 電位の関係を検討した。著者の過去の研究において^{1,2)}、臭化銀に対するPVAの同様な測定を行なったが、その際

の測定条件では粒子の凝集効果が大きく、詳細な検討を加えるための十分な実測値を得るに至らなかった。本研究では凝集が比較的起こり難く、しかも吸着量の測定が十分できる条件のヨウ化銀ゾルを用い、それぞれの測定を行なった。

2 実 験

2・1 PVA 試料

PVAは表1に示した分子量の異なる試料4種とケン化度の異なる試料5種を用いた。

分子量の異なる試料は分子量の差の大きい4種類の試料を得るために、Du Pont社製のElvanol 72-60, Elvanol 70-05(いずれもケン化度99.4%)を分別し、前者よりPVA-I, PVA-II,

2) 杉浦正昭, 工化, 70, 148 (1967).

*1 Masaaki SUGIURA, Akira YABE 工業技術院東京工業試験所第7部：神奈川県平塚市平塚新宿。

1) 杉浦正昭, 工化, 68, 1932 (1965).