

【231】

氏 名	田 中 俊 夫
	た なか とし お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 134 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	塩化銀乳剤の焼き出し効果に関する物理化学的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 村 幹 雄 教 授 舟 阪 渡 教 授 功 刀 雅 長

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はハロゲン化銀を主体とする写真乳剤の感光理論の確立に極めて密接な関係を持っている焼出し効果を塩化銀乳剤を用いて詳しく研究したものであって緒論、結論を含む8章からなっている。

第1章緒論においては焼出しの定義と意義について述べ、焼出し効果の研究は、現像という増幅率は極めて大きいが厳密な制御ができない手段を用いることがないので、従来の定性的な感光理論を定量化するための第一段階として学術的に興味があり、かつ重要であることを指摘している。

第2章は実験方法を記述したものである。ハロゲン化銀のうち光分解が起りやすく、定着も容易である塩化銀を用い Trivelli と Smith の処方に準じて乳剤を作った。定着には特にアルカリ性のものを用いた。光分解銀の定量には放射化分析法、けい光X線分析法などは適当でないと考えた。何となれば溶液の場合と違って検量線が被検物質の量だけでなく、その分布状態によっても変化する恐れがあるからである。そこで著者は Lühr が推奨した示差電位差滴定法を用いた。

第3章では光分解初期の量子収率について述べている。光分解の中期および後期では電子トラップへの銀イオンの供給の不十分さ、光分解ハロゲンの除去の不十分さなどのために量子収率が低下するほかに、析出銀のフィルター効果により見掛け上の低下が起るので、著者は初期の量子収率を求めた。光分解銀の量子収率を求めることは古くから二、三試みられているが、その実験法に疑点があったり、実験条件の一部が不明であった。たとえば過剰イオンの影響などが無視されている。

じゅうぶん水洗した塩化銀乳剤に、できるだけ低い照度で少ない露光を与え初期量子収率を測定した。得られた値は0.93であって、きわめて1に近かった。この露光条件で銀イオンを乳剤に過剰に加えても量子収率はほとんど上昇しないが、塩素イオンを大過剰に加えると量子収率が下った。塩素イオンが過剰でない乳剤では亜硝酸ナトリウムもこの照度および露光量ではハロゲン受容体としての増感作用を示さず、むしろ亜硝酸イオンの紫外線吸収のためいくぶん減感的作用を示した。

第4章では光分解速度に及ぼす過剰格子イオンの影響について述べている。まず乳剤、および乳剤から

遠心分離によって塩化銀を除去したゼラチン層への銀イオンの吸収量を測定し、またこの吸収量のわかった乳剤層に露光を与えて光分解銀量を測定した。

予想に反して乳剤層よりもゼラチン層の方が銀イオン吸収量が多く、この差を著者は乳剤中の塩化銀結晶の表面およびその付近でゼラチンの銀イオン結合場所が一部銀イオンと結合したために生じたものであると考えている。著者によれば光分解に際して光電子を中和する銀イオンは、塩素イオン過剰のときは主として塩化銀結晶の内部の銀イオンであり、銀イオン過剰のときは主として塩化銀結晶付近でゼラチンと結合した銀イオンや可溶性の銀イオンとして保持されている銀イオンである。

過剰銀イオンは露光によって生じた原子状または分子状の塩素が水と反応して生じる塩素イオンと結合し、間接的にハロゲン受容体として作用する可能性があるが、本実験の露光量では、露光初期には銀イオン過剰乳剤の方が塩素イオン過剰乳剤よりも内部光分解銀量の析出が少なくなっていることから、この作用は顕著ではないと考えられる。

第5章では塩化銀沈殿への銀イオンの吸着について述べている。ゼラチンは銀イオンの吸着実験を妨害するから本実験はゼラチンのない系について行なわれた。吸着が飽和に達したときでも吸着した銀イオンは塩化銀結晶の全表面の14%程度しかおおわないことを認めた。銀イオンを吸着させた沈殿は吸着させない沈殿と電気的にも光化学的にもほとんど差がないので、吸着銀イオンは特によい電荷運搬体でもなく、よい電子トラップでもないと考えられる。

第6章では高照度不軌について述べている。高照度不軌の研究は従来現象過程を経て行なわれてきたが、著者は光分解銀を直接化学的に分析することにより高照度における光収率の照度依存性を調べた。その結果銀イオン過剰乳剤では高照度不軌が認められ、塩素イオン過剰の場合には認められなかった。

第7章では塩化銀結晶内における光分解銀の分布状態について調べた結果を述べている。表面光分解銀と内部光分解銀を区別してその生成量を調べてみると、銀イオン過剰乳剤と塩素イオン過剰乳剤とでは露光初期における内部光分解銀の生成に大きい差があり、前者では表面光分解銀にくらべて内部光分解銀が著しく少なく、またその増加には上限があるのに対し、後者では露光初期から内部光分解銀は表面光分解銀とほぼ同等の生成を示し、露光後期にはむしろ内部光分解銀の方が多くなり、またこれの増加は本実験の露光範囲内では上限を示さなかった。

一般に銀イオン過剰乳剤で照度が低く露光量の少ないとき、またハロゲン受容体が乳剤中に存在するときには、表面对内部の光分解銀量の比が大きい。また漂白速度の測定結果および定着した乳剤層の光分解銀の分光透過率の山の位置から判定して、銀イオン過剰乳剤のように表面光分解銀量の多い条件では光分解銀粒子の大きさは小さく数が多いと言える。これは表面電子トラップの数が多いことを示すものである。

第8章は結論である。正孔については、本実験では塩素イオン過剰のときを除けば、光分解銀の量子収率が1に近いことから、正孔と電子の再結合がほとんど起らず、原子もしくは分子状の光分解塩素となっても、光分解銀を再塩素化することはほとんどなく、主としてゼラチンによって処理されるとしている。

電子トラップについては、有力なものは塩化銀結晶の表面に存在していると結論している。特に銀イオン過剰乳剤では有効な表面電子トラップが多数あると考えられる。しかし銀イオンを塩化銀結晶表面に単

に吸着させただけでは、とくに有効なトラップは得られず、有効電子トラップを得るにはゼラチンに保持された多量の過剰銀が必要であるとしている。これらの銀イオンはおそらく露光によって消費された電子トラップの再生に役立つものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

写真乳剤の焼出しはその感度が低いために特別な場合を除けば実用化されていないが、これを感光理論の定量化という面からみると、きわめて興味のあるものである。写真における現像という処理は黒化に対して増幅率が極めて大きいものであるが、それを厳密に制御することができない。これに反して現像を必要としない焼出しにおいては光化学変化の生成物である光分解銀を直接化学的に定量することができるので、これの研究は感光理論の確立のためにきわめて重要なものと考えられる。

著者はこのような観点から、1) 電子トラップの本性とその数および分布状態、2) 移動性銀イオンの本性とその数および移動の機構、3) 正孔の行くえなどの感光理論上の諸問題を焼出し現象の研究から追求しようとしたのである。

ハロゲン化銀としては光分解が起りやすく、また定着も迅速に行なわれる塩化銀を選んで乳剤をつくった。光分解銀量の測定には今の場合放射化分析法、けいX線分析法は不適當であるので、Lührの示差電位差滴定法を用いた。

塩化銀乳剤の光分解の量子収率の測定は古くから二、三試みられているが、いずれもその実験法に疑問があったり、実験方法の一部が不明であったりするので、著者は更めて注意深い実験を行ない、銀イオン過剰乳剤、水洗乳剤および塩素イオン過剰乳剤に対してそれぞれ0.96、0.93および0.48なる値を得た。前二者は従来のEggertおよびNoddackの値よりも大であって1に近い。これは電子と正孔の再結合が非常に起りにくいことを示している。

次に乳剤層とゼラチン層による銀イオンの吸収を測定し、予想に反して乳剤層よりもゼラチン層の方が銀イオンの吸収量が多いことを見出した。この差は乳剤中の塩化銀結晶の表面およびその付近でゼラチンの銀イオン結合場所が一部銀イオンと結合したために生じたものと考えられる。著者によれば光分解に際して光電子を中和する銀イオンは、塩素過剰のときは主として塩化銀結晶の内部の銀イオンであり、銀イオン過剰のときは主として塩化銀結晶付近でゼラチンに結合した銀イオンや可溶性の銀イオンとして保持されている銀イオンである。さきに述べた量子収率の差もこれにより理解される。

塩化銀沈澱への銀イオンの吸着を測定した結果、吸着が飽和に達したときでも、吸着した銀イオンは塩化銀結晶の全表面の14%程度しかおおわないことを確認した。またこれらの吸着銀イオンは特によい電荷運搬体でもなく、またよい電子トラップでもないと考えられる結果を得た。これは感光理論を考える上で重要な結果である。

次に著者は銀イオン過剰の乳剤では焼出しにおいても高照度不軌が認められるが、塩素イオン過剰の乳剤では認められないことを確めた。

最後に著者は光分解銀を表面光分解銀と内部光分解銀にわけてその分布状態を調べている。一般に銀イオン過剰乳剤で低照度で露光量の少ないとき、またはハロゲン受容体が乳剤中に存在するときは表面对内

部の光分解銀量の比が大きい。銀イオン過剰乳剤のように表面光分解銀量の多い条件では、光分解銀粒子の大きさは小で数が多いと考えられて、表面電子トラップの数が多いと結論している。

以上のようにこの論文は従来現象という定量的にはあいまいさを含む処理を経て得た結果にもとづいて考えられていた理論を定量化するために、焼出し効果を用いて光分解銀量を直接化学的に分析することにより信頼性の高い結果を出し、それにもとづいて色々考察を進めたものであって、学術上にもまた実際上にも貢献するところが大きい。

よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。