

## 露光済写真乳剤中の臭化銀の Fermi 準位分布の測定

Distribution of the Redox Potentials of Silver Bromide Grains in an Exposed Photographic Emulsion.

浜野 裕 司 ・ 菊池 真 一

Hiroshi HAMANO and Shin-ichi KIKUCHI

## 1. 緒 言

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子に少なくとも3~4個の光子が吸収されると、粒子中に潜像が形成され、現像液によって粒子は、光を吸収しない粒子よりも迅速に還元される。このような光によるハロゲン化銀粒子の性質の変化は、生成した潜像核(3~4個以上の銀原子の集合体と考えられている)が、結晶表面の禁制帯中に電子を受容しうる不純物準位をつくるため、それを通して現像液から粒子中への電子の注入が可能となり、電子移動のポテンシャル壁が小さくなることに起因する。さらに、著者は、かかる変化は、潜像核が粒子の現像液(未露光粒子よりも高い Fermi 準位をもつ)中における Fermi 準位(以下 F 準位と記す)を下げ、そのため現像液と粒子との間の F 準位差が大きくなることに起因すると考える。写真乳剤中のハロゲン化銀の大きさは直径  $0.5 \times 10^{-4}$  cm 前後である。このような微小粒子中に数個ないし数十個の潜像核が含まれ、かつ1個の潜像核は3~4個ないし数百個の銀原子の集団よりなるのであるから、粒子の F 準位は潜像核の存在によってかなり低下させられることになる。また他方では、写真乳剤粒子のような微結晶の F 準位は、現像液中のハロゲンイオンの吸着によって大結晶のそれよりかなり高くなっており、このような効果は小さい粒子ほど大きい。したがってハロゲン化銀粒子の F 準位は、粒子中の潜像核の大きさおよび数、粒子自身の大きさの増大とともに低くなると考えられる。

本報は、Reinders<sup>1)</sup>、Hillson<sup>2)</sup>によって潜像の酸化還元電位の測定に用いられた酸化還元緩衝液を使用して、露光済乳剤中の臭化銀粒子の F 準位の相対値(酸化還元電位)の分布を測定した結果である。

## 2. 実験方法

本研究の方法の要点は、露光した単分散乳剤(ハロゲン化銀粒子の大きさがそろった乳剤)単粒子層塗布フィルムを、酸化還元緩衝液中に十分な時間放置して酸化還元平衡に達せしめた後、現像・定着し、黒化銀粒子数を顕微鏡によって計数することにある。酸化還元緩衝液の中に入れられた臭化銀粒子の F 準位が溶液の F 準位よりも高い場合には、電子が粒子から溶液中へ流れ、粒子中の酸化可能なもの、すなわち潜像核が酸化・破壊される。

一方、酸化還元緩衝液よりも低い F 準位をもった粒子へは、溶液から電子が流れ込み、粒子中の還元可能なものすなわち銀イオンが還元される。いずれの場合でも電子移動の結果粒子中に生ずる電荷は、臭素イオンの吸・脱着によって打消され、そのため前者では粒子の F 準位はさらに上がり、後者では下がる。このような酸化還元処理とその後の現像処理によって、露光済乳剤中の臭化銀粒子のうちで、酸化還元緩衝液と等しいかあるいはそれより低い F 準位をもった粒子だけが現像される。

供試材料は、Berry と Marino<sup>3)</sup>の処方に従って不活性ゼラチンを用いてつくられた単分散純臭化銀乳剤を単粒子層になるように塗布したフィルムである。乳剤中には写真活性物質、安定剤は一切加えられていない。電子顕微鏡写真により測定した臭化銀粒子の大きさは、

$$0.611 \pm 0.024 \mu$$

であり、形状は立方状である。フィルム面  $1 \text{ cm}^2$  あたりの粒子数は、顕微鏡写真によって求められ、

$$(209.13 \pm 13.37) \times 3.1 \times 10^4$$

である。これらより、粒子サイズはほとんど等しく、また粒子はほとんど完全に単粒子層をなして塗布されていることが確かめられた。このフィルムの特性曲線を図1に示す。全粒子中 62% 位しか表面潜像をつくらない。

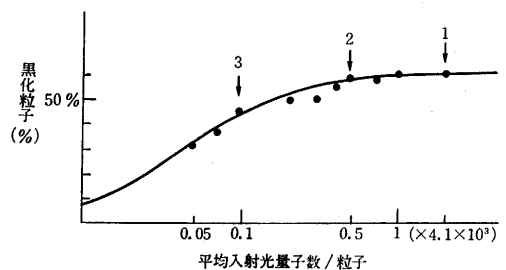


図 1

**実験手順**：熱電球に  $403 \text{ m}\mu$  の干渉フィルタをかけたものを光源とし、time scale 露光をおこなった。露光面での光強度は、 $1.1 \times 10^{12}$  光子/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$  (フェリ蔞酸カリウム光子計にて測定)である。

露光済フィルムを、未露光フィルムとともに、 $0.01 \text{ M KBr}$  中に5分間つけた後、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  くえん酸酸化還元緩衝液中に18時間以上浸漬した。酸化還元緩衝液の電位は、 $\text{Fe}^{+2}$  と  $\text{Fe}^{+3}$  を等モル含む溶液にくえん酸カリ

研 究 速 報

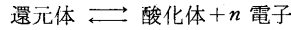
ウム溶液を適量加えることによって、飽和甘汞電極に対して +0.2 ボルトから -0.22 ボルトの範囲にわたって変化させることができる。なお溶液は KBr を 0.01 M 含み、また AgBr で飽和されている。

酸化還元処理後、フィルムを各 5 分間、水洗、EDTA 洗浄、水洗した後、グリシン表面現像液で 1.5 分間現像し、定着した。この顕微鏡写真をとり、黒化粒子数を計数した。

3. 結 果

測定された黒化粒子数を  $N$ 、かぶり粒子数を  $N_f$ 、全臭化銀粒子数を  $N_T$  とすると、 $(N-N_f)/(N_T-N_f)$ —全粒子中かぶり粒子を除外したもののうち黒化した粒子数の比率—は処理酸化還元緩衝液の電位が卑になるに従って増加し、やがて一定値になる。この値を 0% とし、 $(N-N_f)/(N_T-N_f)$  が 0 の時を 100% とし、漂白率とする。図 1 に矢印で示した三露光水準での漂白率と酸化還元電位との関係を図 2 に示す。図 2 の曲線の傾斜を処理酸化還元緩衝液電位に対して目盛ることによって、各露光水準での臭化銀粒子の酸化還元電位分布、すなわち Fermi 単位相対値の分布を求めることができる。これを図 3 に示す。露光量の増加とともに臭化銀粒子

溶液中の酸化還元系に保たれる平衡



の必要条件は

$$\mu_{\text{red}} = \mu_{\text{ox}} + n\mu_e$$

である。

ここで  $\mu_{\text{red}}$ 、 $\mu_{\text{ox}}$ 、 $\mu_e$  はそれぞれ還元体、酸化体、電子の化学ポテンシャルである。また、たとえば還元体の化学ポテンシャルは

$$\mu_{\text{red}} = \mu_{\text{red}}^0 + RT \ln(\text{red})$$

で与えられる。

ここで (red) は還元体の濃度、 $\mu_{\text{red}}^0$  は還元体の標準化学ポテンシャルである。これら 2 式より、系中の電子の化学ポテンシャル、すなわち Fermi 単位が eV 単位で次式のごとく得られる。

$$E = \frac{\mu_e}{F} = \frac{\mu_{\text{red}}^0 - \mu_{\text{ox}}^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{red})}{(\text{ox})}$$

ここで  $-F$  は電子 1 モルのクーロン量である。今標準水素電極と等電位の酸化還元系の電子の化学ポテンシャルを  $E_s$  eV とすれば、 $E$  は系の酸化還元電位  $E_{\text{redox}}$  と次式によって関係づけられる。

$$E = -E_{\text{redox}}^0 + E_s - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{ox})}{(\text{red})} = -E_{\text{redox}} + E_s$$

$E_s$  の値は正確にわからないが、系の Fermi 単位は系の酸化還元電位をもって相対的にあらわすことができる。

(1967 年 11 月 1 日受理)

引用文献

- 1) W. Reinders; J. Phys. Chem. 38, 783 (1934).
- 2) P. J. Hillson; J. Phot. Sci. 6, 97 (1958).
- 3) C. R. Berry and S. J. Marino; J. Phys. Chem. 62, 881 (1958).

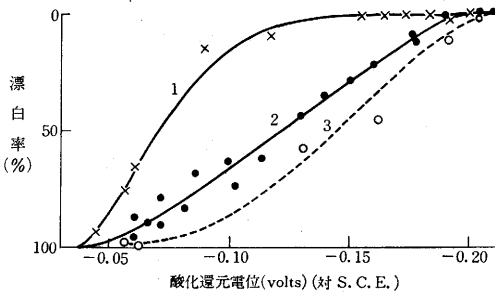


図 2

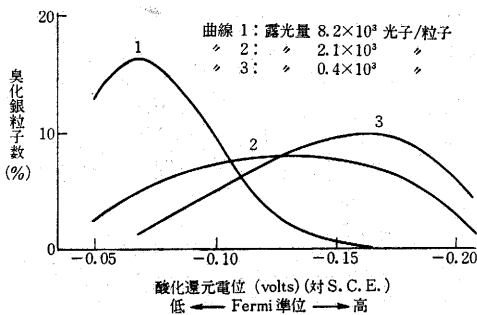


図 3

の Fermi 単位分布は低い方、すなわち酸化還元電位分布が貴の方に移動する。

(追補) 溶液の酸化還元電位と Fermi 単位の関係

