

フランスの放射線化学

小川 真理子

1. 序

フランスの放射線に関する科学技術は、1886年アントニー・H・ベクレルによる放射線の発見、1888年キューリー夫人のラジウムの発見に端を発する、長い歴史としっかりした基盤を誇っている。

そのうち、放射線照射によって物質中に誘起される化学変化の研究は、ミッシェル・マガーらによって始められ、現在ではラジウム研究所、放射線化学研究所（いずれもオルセー）、原子力研究所の物理化学研究部門（サクレ）に引き継がれて精力的に研究が進められている。特にマガーが実際に指導していたパリ南大学オルセーの放射線化学研究所は、スタッフの数も最も多く、機器も充実して活気ある活動をしている。

放射線化学の研究は大きく3つに分けられる。①試料となる物質に放射線を照射して、ごく初期の生成物を見、初期の反応について調べる、②その後それらの初期生成物が周りの物質と相互作用して行う反応を研究する、③それらの応用研究である。

ごく初期の反応は極性溶媒中に生じる溶媒和電子の性質に大きく依存する。この溶媒和電子の動力学に関してはフェムト秒のレーザー分光によって大量のデータが得られ、多くの知見が得られている。

その他にも初期生成物の反応については、ラジカルの生成、励起分子などの不安定種を形成し、その反応をスペクトロスコピーで検出する方法で、数多くの研究が行われている。スーパーオキシドアニオンは生化学においてとくに重要な役割を担っているが、酵素中やビタミンの中での挙動が研究されている。また、フリーラジカルや溶媒和電子の熱力学的特性の研究から、原子炉中などで大量放射線を浴びた場合の水の反応のシミュレーションもされている。

2. パルスラジオリシス

照射後の初期生成物の研究においてしばしば用いられる技法としてパルスラジオリシス法がある。フランス国内にはナノ秒のパルス加速器が3台あり、現在ピコ秒オーダーの加速器をオルセーに建設中である。最近の研究のなかでもパルスラジオリシスを用いた研究が群を抜いて多いのが特徴である。

パルスラジオリシスとは、イオン化放射線を瞬間的に大量照射し、系に生成する活性中間体を迅速に検出し、活性種の同定とその挙動を動的に調べる方法である。これは特に放射線によって引き起こされる現象をごく初期の段階でしらべるのにきわめて有効な方法である。

放射線パルスとしては、おもに電子パルスが用いられる。パルス幅はマイクロ秒 (10^{-6} 秒) からナノ秒 (10^{-9} 秒) さらにはピコ秒 (10^{-12} 秒) の領域に入っている。

イオンやラジカルの挙動を調べる方法としては、吸収スペクトル、発光スペクトル、電気伝導度、光散乱などの測定法が挙げられる。

電子パルスの発生には、近年ではヴァンデグラフ、フェバトロンおよび線型加速器などの開発によって、マイクロ秒やナノ秒などの短時間パルスが容易に得られる。放射線パルスの試料への照射と活性種の検出系との間に同期回路を設け、早い測定手段を確立することによって、生ずる現象の内容と時間変化を追跡することができる。

本稿ではジャクリーヌ・ベロニらによる、金属原子が集合体を形成する際の凝集機構についての研究を紹介する。これはパルスラジオリシスをうまく使って成功した例と言えるのみでなく、それを写真現像のメカニズムにまで拡張して今まで不明であった写真現像メカニズムの中心問題を解きあかしたとして、高く評価されている。

3. 写真と現像

何千年もの間、人類は一つの夢、自分を感動させた景色をいつまでも残しておきたいという夢にとりつかれていた。例えば、古代洞窟壁画、壺や土器に残された絵などにもその思いが伝わってくる。ニエプス¹⁾によって19世紀初頭に発明された写真が、はかない瞬間の映像を誰もがもてるようにした時、このような夢がかなったと、熱狂的に迎えられたのも当然のことである。

写真は光線によって光感受性物質が受ける変化を利用して作られている。

ニエプスはルネッサンスの農村画家などに広く使われていた針穴写真機で像を得、そしてその光によって作られた像を化学的に保存できるようにした。しかしながら、彼の発明した「ヘリオグラフィー」は銀を直接黒化していた為露光時間を非常に長く（1日以上）とらねばらず、実用には適さなかった。その後1839年に、ダゲールが現像という操作によってこの現象を増幅する発明をし、露光時間を大幅に縮めることができた。この発明により、現代の写真の全盛を迎えたと言える。

現像の機構に入る前に、現在の写真のメカニズムを簡単に説明しておこう²⁾。まず第一に景色を捕らえる。つまり対象物で反射された光子がフィルムに入射する。フィルムはプラスチックで、臭化銀の結晶を懸濁させたゼラチンで覆われている。光子の働きで、臭素イオン Br^- の電子は遊離して隣にある銀イオン Ag^+ を中和する。ゼラチンはこの時これを遮ることなく、むしろ光が臭素に働くのを間接的に助け、銀イオンに与えられた電子を臭素が取り戻すのを防いでいる。こうして形成された銀原子は集まって集合体を形作る。結晶は光の強さに比例した光子を受ける為、写真を写した時、光を受けた部分では結晶中に多くの銀原子が存在するし、光をあびなかった部分では銀原子は存在しない。そしてその中間の部分では、光の受け方によって銀原子の数も変化しているのである。ここで出来た像はしかし強度が弱すぎて肉眼では見ることはできず、潜像と呼ばれる。

まだ技術が開発されなかったニエプスの頃には、光を長くあてることで直接黒化させて銀像を得ていた、つまり露光時間が長く必要であった。光子が充分蓄積されて臭化銀結晶から銀黒ができるまで待たねばならなかった、つまりその時間じっとしていなくてはならなかったのである。その後の写真技術ではこの長いプロセスを、2つの全く別の段階で置き換えてしまった。第1の段階である写真を撮る時間は、一般的に非常に短時間である（1秒の何分の一）そして次の段階として、現像で、潜像を目に見えるような状態にしていく。つまり現像では、撮影時に光があたった部分の結晶中のすべての銀イオンを金属銀に変えてしまうのである。光がほとんど、または全くあたらなかった部分は変化せずに残る。この変化はある種の電子ドナーである現像液によって起こり、露光によって生じた数個の原子を数百万個にまで増幅することで得られる。これによって感度が増加し、露光時間も短くなる。この改良によって後には映画も制作されるようになった。

現像が終わると次いで定着を行う。ここでは残った結晶を溶かし、洗い流して除去するのである。ここで得られる像は反転像（ネガ）である。つまり

この段階で黒く見える所は光を強く受けた部分である。我々が手にするポジ像は、もう一度これをコンタクトまたは拡大して光感受性の紙に焼き付けることで得られている。

さて、現在の写真の全盛は現像によって潜像を目に見える像にまですることが出来たことによる。現像中に得られたかなりの利得の化学的な理由は現像液の電子ドナーとしての性質とカチオン Ag^+ のアクセプターとしての性質に存在する。しかしエマルジョン中のすべての臭化銀結晶が同時に黒化するわけではない。ほんの少ししか光が当たらなかったり、または全く当たらなかった結晶は現像によって黒化しない。つまりある程度以上の光を受けた所は大きな利得をうけて黒化し、それ以下の光しかあたらなかった部分では、全く利得を受けず、黒化しないので、写真に見られるようなきちんとしたコントラストが得られるのである。しかしながら、利得を受ける場合と受けない場合、この2つの差をどのように説明したらいいのだろうか？何故、ある数以上の原子が集まった集合体を含む結晶のみが現像液からの原子を得て黒化するのだろうか？この点がずっと分からないまま、しかし写真技術は経験的に発展してきたのである。

4. 現像の謎を解くための様々な試み

一世紀以上もの長きにわたって、光によって形成される銀集合体での核の役割についての理論モデルがいくつも提出された。一般には、光で生じた電子の移動も現像液由来の電子の移動も同じ法則に従うはずである。

もっとも古いモデルは³⁾、初めの銀原子が臭化銀溶液中に溶けて残っているというものであった。新しい相は過飽和のある閾値以上にならないと増大していかない。この閾値を越えて初めて核が触媒して集合体は増大を始めるというのである。この種のモデルでは、銀の集合体は、金属状態と同じ性質を有すると考えられている。しかし、実験結果はそのことが間違っているとはっきり示しており、このモデルは棄却された。金属銀は貴金属であり、弱い酸化には不活性である。一方、感光しただけで現像されていないフィルムの中では、いくつかの銀原子からなる集合体はこれとは反対に様々な混合物の影響を受けやすく、特に弱い酸化剤に非常に反応する。このことから、銀という元素は様々な形で存在する、つまり数十個の原子を集めてつくった集合体の形では金属の形の場合と違う性質を有すると考えられる。

次に提出されたモデルは、金属集合体の熱力学的性質は含まれる原子数による、という考えに基づいている⁴⁾。この考え方は、15年位前から提出されて

きている考え方である。孤立原子やいくつかの原子が集まって分子中でのような集合を作る場合、電子エネルギー準位は連続でなく、不連続なエネルギー準位を持つと考えられる。しかしこのことは実際に金属結晶中に普通に観測されることとは逆のことである。実際の金属結晶中では準自由電子は連続バンド中に束縛されている。この違いはサイズ効果と呼ばれていて、小分割状態の物質を考える上で、最近の研究では重要な考えになっている⁵⁾。この考えは、ある程度以上の数の原子がある場合、非金属から金属状態への移行がどのようなされるか（水銀蒸気の集合）などの説明にも用いられている⁶⁾。写真の場合を考えると、集合体に含まれる原子の数は銀集合体のイオン化ポテンシャルに相当影響を及ぼすはずである。

現像のメカニズムは電子移動で説明することができる。電子アクセプターとして働くのは、いくつかの銀原子を含んでおり、かつ周囲の銀カチオンによって正に帯電しているもので、これが核として周囲の電子を受け、大きく成長していく。この正の核の求電子性を、それが含む原子の数 n の関数として求めることが重要である。

ハミルトン⁷⁾の実験によると、気相での性質を考えると、感光由来の電子移動は集合体中の原子の数 n の増大に伴って難しくなってくる。その上、孤立原子は真空下で他の集合体よりも安定であったという。また、気相でのデータを使う場合は写真現像で知られている臨界サイズの存在を考慮に入れることが出来ない。そうすると、現像液中で、銀カチオンに電子を移行して銀原子を生じる反応は偶発的なものであるか、または写真現像中にはこの反応は生じないということになってしまう。ということはつまり、この理論で現像のメカニズムを説明することは出来ないということである。この理論で用いるデータはすべて気相での自由集合体に関するデータなのであるが、実際には写真現像の場合は結晶のエマルジョン中で行われる。現像液での電子移動は光で生じた電子の移動とは同じ状態にならないことが考えられる。現像の際の電子移動では水溶液の役割が重要であると考えられ、それが気相の場合との違いを生じさせたのである。

このように現像メカニズムについて、いくつかの理論モデルが提出されたが、完全に現象を説明するにはいたらなかった。

5. 放射線化学から写真へ

写真とは分野の異なる放射線化学を研究してきたベロニらは、1973 年以来、準原子状態の銅集合体は溶液中で酸化されるのに、銅の塊は同じ条件下

で、酸化されないということに気づいていた⁸⁾。これは写真現像における銀集合体の挙動と非常による類似している。そしてその類似性から、このメカニズムは原子の数による性質の変化の故であろうことに気づいていった。光による作用と放射線の作用にはもともと類似性がある。ベクレルが放射線を発見したのももとはと言えば写真乾板が引出しと一緒に入れてあったウランの小塊の発する放射線で感光したことが始まりであった。従って、照射下での集合体の成長を理解することが、写真現像を解明することにもつながっていくのは自然の成り行きでもあった。

ベロニらはまず、液相での写真現像の段階をシミュレーションすることとし、パルスラジオリシス法を用いて、 Ag^+ に囲まれた銀集合体の現像液下での成長を観測することに成功した。検出法としては発色剤を系に入れておき、その後の吸光分析で反応の経時変化を測定した。

このテクニックは光吸収によるものなので、光感受性のシステムを使うことは出来ない。彼らは、高エネルギー放射線にのみ感じる、銀の硫化物を用いている。放射線フィルムの感光の場合と同様に銀原子が形成される。パルスラジオリシス法で化学メカニズムの様々な基本的な段階を作ることができる。例えば、一回のパルス照射の後のごく初期の過程で、 Ag^+ カチオンから銀原子の生成が行われ、この段階はその後の反応に競合しない。これは、ゼラチン内では臭化銀は動きが制限されているのに対して溶液中では原子や電子の拡散が自由であることを除けば写真での感光に類似しているといえるだろう。

パルスラジオリシス法⁹⁾では、ごく初期のプロセスを観測することができる。初めの銀原子の生成、原子が周りの Ag^+ と結びつく反応、微小の集合体が繰り返しくっつき合って安定な大きさの塊になっていく過程。この方法で、これらの反応の性質、絶対速度定数を決定することができた。パルス照射後、溶液は孤立原子を含み、その原子が銀イオンと結びついたり増大途中の集合体に包含されたりして、正電荷を帯びる。これらは短寿命ではあるが、照射溶液中に望ましい試薬を入れておくことで、それぞれの段階の反応性を研究することができる。またこの方法では、目指す凝集段階に干渉する条件を選ぶこともできる。写真の潜像では様々な大きさの集合体と一緒に存在してしまうが、ここでは時間とスペクトルを分けて、サイズ毎に同定することができた。

1978年にヘングレインらは、銀が原子の形では強い電子供与体であるが金属銀の形では酸化しないと発表した¹⁰⁾。この結論は、物質の熱力学特質がその

集合体の状態に左右されることを考慮すると、ベロニらの銅での結果を支持するものである⁸⁾。写真現像シミュレーションによると、現像液の場合と同様に電子供与体の役割は試薬によってなされていた⁹⁾。銀集合体に結びついた銀イオンは電子受与体となる。つまりある場合には電子ドナー、ある場合には電子アクセプターとなるのである。電子の授受はその時の各システムの求電子性による。この求電子性は電気化学ポテンシャルが正か負かで測定できる。ベロニは実験では、現像液試薬として spv を採用した。パルスで銀イオンが銀原子に移行する時、spv 分子は電子ドナー spv⁻ イオンに変化し、青く着色する。

この時の各システムのポテンシャルを比較してみよう。孤立 Ag⁺ は銀原子になろうとしているが、この時のイオンポテンシャルは非常に大きな負の値で -1.8 V である¹⁰⁾。逆に銀集合体電極から電子を得ようとしている Ag⁺ は +0.8 V である。spv/spv⁻ 対のそれはその中間で -0.4 V であった。従って、spv⁻ から集合体上の Ag⁺ への電子移動は、集合体のポテンシャルが -0.4 V 以上でなければ熱力学的に不可能なのである。

つまりある決まったポテンシャルの現像液は、様々なサイズの集合体において差別的な現像を行う。この実験結果から、孤立銀原子と同時に形成された spv⁻ はすぐには反応しなかった。それは一定の時差があり、その期間は集合体はまだ小さく、現像液よりも求電子性が弱かった。集合体のサイズが一定以上大きくなるまでのこの臨界時間（誘導時間）の後に、集合体のポテンシャルと現像液のポテンシャルの差は逆転し、移動が始まる。詳細な研究によると、spv⁻ は、集合体に銀原子が正電荷を分け合って 5 個包含された時点から電子ドナーとなる。つまりこのような集合体のポテンシャルが -0.4 V なのだと結論することができる。次いで、この核へ電子が移動し、交代に Ag⁺ イオンが新たに増加し、spv⁻ か Ag⁺ がなくなるまで集合体の増大が続く。システムはドナー spv⁻ の量に比例した速度で増大する。このことは自己触媒増加と呼ばれている。

電子ドナーとしての現像液の性質を変化させ、その結果その電気ポテンシャルを変化させると、核の臨界サイズもまた変化することも観測された。今 Cu⁺ イオンを用いてみると、(Cu²⁺/Cu⁺ = +0.16 V) 電子移動は正電荷を 11 個の銀原子で共有した時初めて生じる。Ni⁺ イオンを用いた場合は (Ni²⁺/Ni⁺ = -1.5 V) 移動は銀原子 2 個の集合体ですぐに始まってしまう⁶⁾。写真においては現像液の持続時間を変えて黒化結晶を増加させ、最終的にはコントラストをつける。

6. 写真現像の新しい解釈

溶液系での異なった観点からの動力学的研究のお蔭で、現像に関して経験的に知られていたいくつかの性質が再確認された。自己触媒連鎖による成長、核の成長にとっての臨界サイズの存在(最近観測できたのはエマルジョンに、サイズコントロールした集合体を接ぎ木する実験による¹¹⁾)、臨界サイズ以下のサイズでは酸化剤に弱いという性質、臨界サイズが、現像液の電気化学的ポテンシャルと同じ方向で動くことなどである。

事実、溶液系でも写真現像においても、条件は非常に似ている。主な違いはパルス実験では、銀集合体のごく初期の発達をよりよく観測する為に反応を一つの系の中で順次起きるようにしているが、これに対し写真では、2つの異なる段階が同時に起きてしまうという事である。もう一つの違いは放射線照射で生じた銀原子は溶液中を自由に拡散することができる点である。フリーな銀原子は銀カチオンによって正電荷を帯び、サルフェートアニオンと結びつく。一方写真では、銀原子はゼラチンに囲まれて、臭化銀結晶中に閉じ込められている。従って、露光した臭化銀結晶と現像液の界面で現像が起きる。しかし、現像液中にはしばしば結晶を溶解するものが入っていて銀イオンを解放しやすい点に注意すべきであろう。このことから、2つの系が結局非常に近似したものになるのである。つまり両者の状態は非常に似ており、パルス実験での結果を写真での結果に重ね合わせてもいいと思われる。

この結果をふまえての現像メカニズムの説明は以下の通りである。

光の作用でできた潜像は臭化銀結晶中に散らばった原子集合体の寄せ集めであり、そのサイズは様々である(0, 臨界未満, 臨界以上)。溶液との接触で、近くの銀カチオンと結びついた集合体の電気化学ポテンシャルは原子数に従って総体的に増加する。もし溶液に発色剤が含まれていたら(電子供与体)移動は集合体の数がある閾値以上の塊の方にしか生じない。この閾は現像液のポテンシャルと集合体のそれが等しくなった時点である。

全体は無数の微小電池であって、一方の仕切りは固定(現像液溶液)、他方の仕切りは可変(臭化銀結晶の密度)と言える。電流が流れる為には、ポテンシャルの差が正であることが必要である。従って現像液の識別は、サイズの量子効果の結果である。この量子効果で核の電気ポテンシャル(イオン化ポテンシャル)がその集合状態に従って溶液中で増加するのである。新たにイオン移動が起こる度に銀イオンに囲まれた塊は1単位増大し、よりイオン移動が起こりやすくなる。現像液は余分に加えられている為、初めに結晶中

に臨界サイズ以上の種を含んでいれば、結晶中の銀イオンは徐々に中和される。成長速度は核のサイズによらない点は注意する必要がある。パルス結果によれば、速度は、臨界サイズ以下では0、以上では一定である。

また、あるエマルジョンについて考えると、現像液とその電気化学ポテンシャルを選ぶことによって成長の閾値を変えることができる。これは写真のコントラストに関係してくる。電気化学ポテンシャルが負であればあるほど、集合体の臨界サイズは小さくなる。この結果、光のあたったところはより強調される。

もし溶液に現像液のみでなく、電子受与体としての酸化剤を加えた場合、逆の移動が起こり得る。電気化学ポテンシャルが酸化剤のそれより低い集合体は電子を放出する。そして放出した場合、電気化学ポテンシャルはますます低くなり、侵されやすくなる。このプロセスを止めることは何もできず、結局集合体は溶解してしまう。このことは弱い酸化剤に対しても、潜像が非常に弱いことを説明する。これは、現像していないフィルムの退行を説明している。この弱さ（退行）は高エネルギー放射線の検出用の核エマルジョンでも知られている。潜像とは反対に、最終像は濃い銀結晶からなり、微小ではあるが、十分の原子数を含んでおり酸化しない金属としての振舞いをする。この為銀写真が長い期間もとの姿をとどめ、長持ちするのである。

ダゲールによる最初の発展以後、写真プロセスにおけるこのキーステップにもまた経験的な多くの改善が行われた。現在ではエマルジョンや現像液に様々な添加剤を加えることで、プロセスの制御をうまく行えることができる。これらの添加剤もまた、ポテンシャルの相対スケールに影響を与えることは十分に考えられる。電子の移動におけるそれら添加剤の役割をパルスラジオリシスの技法で、直接みることができる為、今後この方面での応用が広がっていくことと思われる。

7. 結 び

写真は、ダゲールによって初めて実用化して以来、あまりにも普及し、発展してきた為、その現像段階で、最も基本的なステップが謎につつまれていたことを思い起こす人は少ない。しかし、経験的に多くの改良がなされてはいても、理論的に解明されていない部分があったことは事実である。

写真とは一見違う分野である放射線化学で、類似の現象が観測され、パルスラジオリシスを用いたごく初期の段階を検出する方法でこの現象を理論的に明らかにすることができた。そして、それが長年わからなかった現像の謎

をも解明したというのは、非常にドラマチックで興奮するできごとであった。
ペロニらはこの研究でサイエンスアカデミーの大賞を受賞した。

文 献

- 1) P. Jay, Niépce, genèse d' une invention, Ed. Amis du Musée, Chalon-sur-Saône, 1988.
- 2) R. W. Gurney and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London, sect. A, **164**, 485, 1938.
- 3) E. Moisar and F. Granzer, Photogr. Sci. Eng., **26**, 1, 1982.
- 4) R. C. Baetzold, Photogr. Sci. Eng., **26**, 195, 1982.
- 5) M. D. Morse, Chem. Rev., **86**, 1049, 1986.
- 6) M. Mostafavi et al., Radiat. Phys. Chem., **34**, 605, 1989.
- 7) J. F. Hamilton, Growth and properties of metal clusters, J. Bourdon (ed), Elsevier, 1980, p 289.
- 8) M. O. Delcourt and J. Belloni, Radiochem. Radioanal. Lett., **13**, 329, 1973.
- 9) J. H. Baxendale et al., Pulse radiolysis, Academic Press, 1965, p. 207.
- 10) R. Tausch-Treml et al., Ber Bunsenges. Phys. Chem., **82**, 1335, 1978.
- 11) P. Fayet et al., Phys. Rev. Lett., **55**, 3002, 1985.