

現像機構の研究—現像の後期段階から 開始段階への Approach—

浜野裕司* 田部洋** 菊池真一*

On the Mechanism of Photographic Development

—An Approach to the Initiation Stage from the Continuation Stage—

Hiroshi HAMANO, Hiroshi TABE and Snin-ichi KIKUCHI

ABSTRACT. An approach was attempted to the initiation stage of development from the continuation stage on the basis of the electrode theory of the photographic development.

By taking into consideration (1) the potential of a very small silver speck shifts discontinuously in a positive or negative direction by the addition or subtraction of an atom to or from the speck and (2) its potential is separated into two discrete levels; the lowest unoccupied and the highest occupied level, the rate of growth and decay of the speck in the developer were calculated. It was shown that the discrimination between exposed and unexposed silver halide grains during development is due to the difference in the reduction rate.

The effects of the developer additives (benzotriazoles and phenosafranine) on the density-development time curve could be explained and predicted successfully from the cathodic current-potential curves of the silver halide in the developer containing the additives and the anodic curves of the developer.

It was found that the anodic currents of Metol-ascorbic acid, Phenidone-ascorbic acid and Phenidone-hydroquinone-sulfite developer were super-additive on the silver electrode coated with gelatin and hence the super-additivity of development could be explained on the basis of the current-potential curves.

It was concluded from these results that the electrode theory was an effective approximation of the mechanism of development even at the initiation stage as well as at the continuation stage.

I 緒

写真の現像は、写真乳剤中の潜像核をもったハロゲン化銀（以後 AgX ）粒子を適当な還元剤溶液（現像液）によって選択的に還元する化学処理である。潜像核は AgX の光分解によって生成した銀原子の集合体であり、もっとも小さいものは3個の原子よりなる Ag_3 、あるいはさらに1個の銀イ

オンが加わった Ag_4^+ であると考えられている。

この現像の機構を説明するため多くの説が提出されているが、もっとも有力な説は、潜像核および現像中心（以後銀核）を電極とみなし現像反応を電池反応として説明する電極説と、現像反応を銀核による触媒反応として説明する触媒説である。近年まで T.H. James のぼう大な数の研究をはじめとして触媒説が多数の研究者に受け入れられてきたが、電子顕微鏡等の観察手段の発達によって、現在では少なくとも現像の後期段階については、電極説が定説となっている。しかし理像開

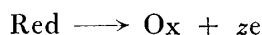
* 写真工学科教授

** 写真工学科助手

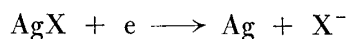
昭和 54 年 10 月 22 日受理

始段階は、直接観察が不可能であり、かつ現像薬の種類、添加物などの複雑な影響をうけるため、単純に銀核を金属銀とみなす電極説では説明できず、触媒説を採る研究者が多い。

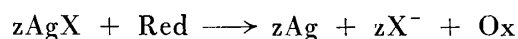
AgX 結晶を還元剤溶液中で金属銀と接触させると、溶液と接する金属銀表面ではアノード反応



が進行し、AgX と接する面上ではカソード反応



が進行して、全体として次の反応



が進行することはよく知られたことである（ここで Red と Ox は現像薬およびその酸化体、 z は電子数である）。

アノード反応が活性化律速である場合、その速度は次の Butler-Volmer 式によって与えられる。

$$\begin{aligned} i_a &= i_f - i_b \\ &= i_0 S \left[\exp \left\{ \frac{\alpha z F}{RT} \Delta E_a \right\} \right. \\ &\quad \left. - \exp \left\{ \frac{-(1-\alpha) z F}{RT} \Delta E_a \right\} \right] \quad (1) \end{aligned}$$

ここで i_a はアノード電流、 i_f 、 i_b は正電流および逆電流、 S はアノード面積、 α は反応の透過係数、 i_0 は交換電流密度、 ΔE_a は現像液の酸化還元電位と銀極の混合電位の差である。Pontins^ら^{1),2),3)} は、アスコルビン酸現像液による銀核 (200 Å 以上) の成長速度を電子顕微鏡を用いて統計的に測定し、成長速度がアノード反応速度によって決定され（すなわち $\Delta E_a = E_{\text{AgX}} - E_{\text{Redox}}$ とおくことができる。ここで E_{AgX} は AgX 電極の平衡電位、 E_{Redox} は現像液の酸化還元電位である）、(1) 式によってあらわされることを示した。

筆者らは、本稿において現像の後期段階において確かめられている上記の機構を出発点として開始段階への approach をおこない、① 何故に潜像核をもった AgX 粒子は現像によって選択的に還元されるのか（以後、現像による感光 AgX 粒子の選別の問題とよぶ）、② 添加剤の現像速度への影響、③ 現像の超加成性の諸問題を開始段階から後期段階にいたるまで一貫して理解しようと試みた。

II 現像による感光 AgX 粒子選別の機構

(1) 小銀核と大金属銀の電位の差の考慮
銀核が小さくなるにつれてその電位は金属銀の平衡電位より、より卑になっていく。AgX 上の半径 r の小銀核の電位と大きな銀の電位との差 δE は、熱力学的に導かれた次の Gibbs-Thomson 式によって与えられる。

$$\delta E = -2\sigma V_m / rF \quad (2)$$

（ここで σ は銀粒子の表面自由エネルギー、 V_m は銀の原子容である）従って現像液と等電位の銀核の半径を r_0 とすれば（すなわち次の関係 $E_{\text{Redox}} = E_{\text{AgX}} - 2\sigma V_m / r_0 F$ を満たす r_0 ）、 r_0 より大きい潜像核は現像によって成長し、 r_0 より小さい核は酸化される。

1952 年菊池⁴⁾ は上記の Gibbs-Thomson 関係により現像による感光 AgX 粒子の選別機構を説明した。1973 年 Konstantinov と Malinowski^{5),6)} は、電子顕微鏡サイズの銀核 ($r = 23 \text{ \AA}$ 以上) で Gibbs-Thomson 式が成立し、ゼラチンでおおった銀核で $\delta E = 0.85 \times 10^{-8} / r$ となることを確かめた。そしてこの関係を数原子からなる極小銀核にも成立つものとして式 (1) に代入した (3) 式によって銀核の成長を計算し、現像液による感光 AgX 粒子の選別を説明した⁷⁾。

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dt} &= M \frac{i_0}{F} S \left[\exp \left\{ \frac{\alpha z F}{RT} \left(\Delta E - \frac{0.85 \times 10^{-8}}{r} \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. - \exp \left\{ \frac{-(1-\alpha) z F}{RT} \left(\Delta E - \frac{0.85 \times 10^{-8}}{r} \right) \right\} \right] \quad (3) \end{aligned}$$

ここで w は銀核の重さ、 M は銀の原子量、 $\Delta E = E_{\text{AgX}} - E_{\text{Redox}}$ である。

以上の菊池の説および Konstantinov と Malinowski の取扱いには次の問題点がある。

(i) 熱力学第二法則の示すところによれば、現像液電位 E_{Redox} が銀電位 E_{AgX} より卑であれば潜像核の有無にかかわらず反応は AgX が還元される方向へ進行し、両電位が等しくなった時平衡に達するはずである（前者の熱力学的結論として後に引用）。事実、未露光乳剤を現像液中に長時間放置すれば AgX 粒子はすべて還元される。

しかるに、同じく熱力学的に導かれた Gibbs-Thomson 関係によれば、 $E_{\text{Redox}} < E_{\text{AgX}}$ にもかかわらず AgX 上の銀核が r_0 より小さい場合には、銀が酸化されるだけで反応は AgX が還元される方向に進行せず、また大きさ r_0 の銀核は現像液と平衡を保つことになる（後者の熱力学的結論として後に引用）。

(ii) (3) 式によって極めて小さい銀核の成長・崩壊の速度をあらわすのは、正確に云えば Butler-Volmer 式の誤用である。式の第一項は現像液のアノード反応が活性化律速である場合の銀核における $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ の反応の確率に、また第二項は $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$ の反応の確率に対応している。すなわち i 個の原子よりなる核 Ag_i^+ の Ag_{i+1}^+ への成長の確率が第一項に比例し、また Ag_{i-1}^+ への崩壊の確率が第二項に比例することを示している。極めて小さい銀核においては 1 個の銀原子の増減によって大きさが不連続的に変化し、従って電位も不連続的に変化するから、両項の差によって成長・崩壊の速度をあらわすことはできない。数個の原子の出入による不連続的变化が問題にならない大きさの金属銀（おそらく Konstantinov らが測定した r ; 20 Å 以上）に対してのみよい近似として成立つ取扱い方である。

(iii) 数個の原子よりなる粒子の半径は定義できず、またその表面エネルギーも意味をもたないから、極めて小さい粒子に対して Gibbs-Thomson 式はそのままでは成立しない。

(i) について、前者の熱力学的結論では、到達した平衡は、系の自由エネルギーが反応進行度に関して極小である安定平衡となるのに対して、後者の熱力学的結論において、臨界半径 r_0 の銀核の平衡は、自由エネルギーが極大である不安定平衡である。1 個の銀核をもった 1 個の AgX 粒子が現像液中にある系のエネルギーと反応の進行度の関係を概念的に示すと Fig. 1 のようになるであろう。AgX 粒子が極めて小さな核を経て銀粒子となる確率 P_f 、および銀粒子が酸化されて AgX 粒子となる確率 P_b は次の式で与えられる⁸⁾。

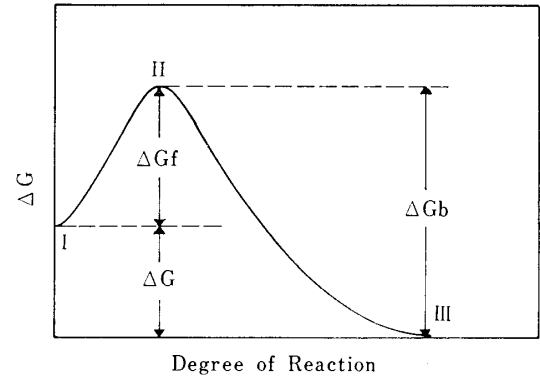


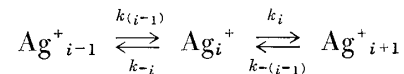
Fig. 1 Free energy of the system comprising a silver halide grain with a silver speck in a developer.

$$P_f = \frac{A \exp(-\Delta G_f/RT)}{A \exp(-\Delta G_f/RT) + A \exp(-\Delta G_b/RT)} \\ = [1 + \exp(-\Delta G/RT)]^{-1} \\ P_b = \frac{\exp(-\Delta G/RT)}{1 + \exp(-\Delta G/RT)} \quad (4)$$

$\Delta G > 0$, すなわち $E_{\text{Redox}} < E_{\text{AgX}}$ ならば、 $P_f > P_b$ すなわち潜像核の有無にかかわらず AgX 粒子は現像液によって還元される。かようにして前者の熱力学的結論は後者を包含するものであり、後者は反応系が前者に従って変化する過程で経なければならないエネルギー状態について情報を与えるものであることが示される。潜像核をもった、あるいはもたない AgX 粒子が現像液中でたどる過程をさらに詳しく論ずるためには、次節のごとくこれらの点および (ii) で述べた点を考慮した動力学的取扱いによらなければならない。

(2) 極めて小さい銀核の電位の不連続性の考慮⁹⁾

銀核 Ag_i^+ の成長および崩壊の速度定数を次のごとくあらわし



乳剤単位面積あたりの Ag_i^+ 核の数を $[\text{Ag}_i^+]$ であらわせば、 $[\text{Ag}_i^+]$ の変化は次の一組の連立方程式によってあらわされる。

$$\frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = k_{-2}[\text{Ag}_2^+] - k_1[\text{Ag}^+] \\ \frac{d[\text{Ag}_2^+]}{dt} = k_1[\text{Ag}^+] + k_{-3}[\text{Ag}_3^+] - (k_2 + k_{-2})[\text{Ag}_2^+]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Ag}_3^+]}{dt} &= k_2[\text{Ag}_2^+] + k_{-4}[\text{Ag}_4^+] \\ &\quad - (k_3 + k_{-3})[\text{Ag}_3^+] \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d[\text{Ag}_i^+]}{dt} &= k_{i-1}[\text{Ag}_{i-1}^+] + k_{-(i+1)}[\text{Ag}_{i+1}^+] \\ &\quad - (k_i + k_{-i})[\text{Ag}_i^+] \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d[\text{Ag}_{m-1}^+]}{dt} &= k_{m-2}[\text{Ag}_{m-2}^+] + \boxed{k_{-m}[\text{Ag}_m^+]} \\ &\quad - (k_{m-1} + k_{-(m-1)})[\text{Ag}_{m-1}^+] \\ \frac{d \sum_m [\text{Ag}_m^+]}{dt} &= k_{m-1}[\text{Ag}_{m-1}^+] - \boxed{k_{-m}[\text{Ag}_m^+]} \end{aligned} \quad (5)$$

Ag_i^+ 核を半径 r_i の球であるとするならば、速度定数は (3) 式より次の式によって与えられる。

$$k_i = k_0 4 \pi r_i^2 \frac{i_0}{F} \exp \left\{ \frac{\alpha z F}{RT} \left(\Delta E - \frac{0.85 \times 10^{-8}}{r_i} \right) \right\}$$

$$k_{-i} = k_0 4 \pi r_i^2 \frac{i_0}{F} \exp$$

$$\left\{ \frac{-(1-\alpha)zF}{RT} \left(\Delta E - \frac{0.85 \times 10^{-8}}{r_i} \right) \right\} \quad (6)$$

m が充分大きければ $k_{m-1} \gg k_{-m}$ となり (5) 式中の四角で囲んだ項は無視することができる。

$\alpha=0.5, z=2$ とし、 r_i をかりに次の (7) 式によって計算して、 Ag_4^+ 核が Ag_{14}^+ 以上の核に成長する速度を (5) 式によって数値計算した結果を Fig. 2 に示す。

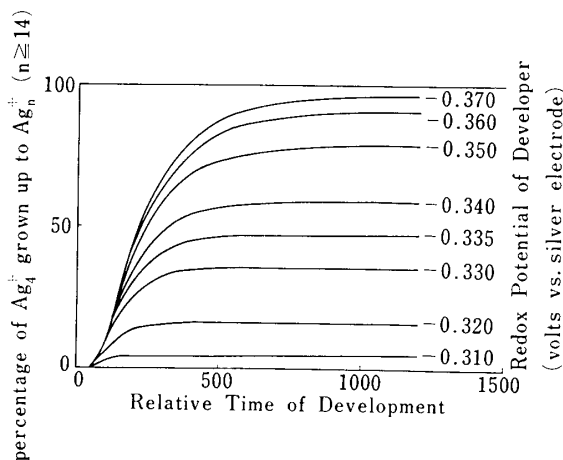


Fig. 2 Relation of the rate of growth of Ag_4^+ to the redox potential of the developer.

$$r_i = \left(i \frac{3M}{4\pi\rho N^\circ} \right)^{1/3} \quad (7)$$

(ここで ρ は銀の密度、 N° はアボガドロ数である。)

不純物核をもたない未露光 AgX 粒子の表面で、現像液からの電子に対して最も低い空準位を与えるものはキंक位の銀イオンであろう。今かりにキंक位の銀イオンをも (7) 式によって算出しうる半径をもった粒子として扱い、(6) 式を定常状態近似によって解き、キंक位銀イオンの Ag_{14}^+ 核以上への成長速度を求めると (8) 式がえられる。

$$\left. \begin{aligned} \sum_{m \geq 14} [\text{Ag}_m^+] &= N \{ 1 - \exp(-Kt) \} \\ K &= \frac{k_1 k_2 k_3 \cdots k_{13}}{(k_2 + k_{-2})(k_3 + k_{-3}) \cdots (k_{13} + k_{-13})} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

(ここで N は写真フィルム単位面積あたりのキंक位銀イオンの数である。) Fig. 3 にこれを図示した。1 個の AgX 粒子上の多数のキंक位銀イ

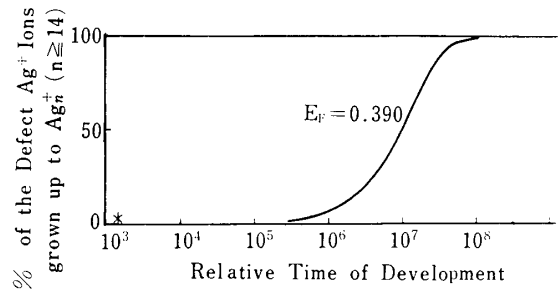


Fig. 3 Rate of formation of Ag_n^+ specks ($n \geq 14$) from the defective Ag^+ ions on the surface of a silver halide grain. ($-E_F$: redox potential of the developer; volts vs. silver electrode)

オンのうち少なくとも 1 個が現像中心として働くに十分な大きさに成長すれば、その後は粒子は急速に還元される。1 個の AgX 粒子が 10^4 個のキंक位銀イオンをもつとして、 AgX 粒子 1 個あたり平均 1 個の Ag_{14}^+ 以上の大きさの核ができるに要する相対時間を Fig. 3 に星印で示した。この時間がほぼ未露光 AgX 粒子すべてが還元されるに要する時間となる。Fig. 2 と 3 の比較により、少なくとも 1 個の潜像核を持つ AgX 粒子はもたないものにくらべてはるかに速く還元されることが明確に示される。

また Fig.2 から、臨界半径 r_0 の、すなわち現像液と等電位の銀核のうち、半分は成長し、半分は崩壊すること、 r_0 より大きい銀核でもその電位が現像液電位より kT/q (約 0.03 V) 程度以上貴でなければ一部分崩壊すること、同様に r_0 より小さい銀核でもその電位が現像液電位より kT/q 程度以上卑でなければ一部分成長できることがわかる。

以上の結果から明らかなように、小銀核の「電位」は熱力学的に定義された電位とは性質が少し異なり、「準電位」とでも呼ぶべきである。

(3) 極小銀核におけるエネルギー準位の離散性の考慮¹⁰⁾

(1), (2) では銀核を金属——すなわちエネルギー準位間隔が kT に比して密につまっている——として取扱ったが、核が極めて小さくなる時さらに考慮しなければならない点は、核の最低空準位と最高被占準位の間隔がはなれてくることである。この点について十分なデータがないため Trautweiler¹¹⁾ の推定した両準位を採用する (Fig. 5 参照)。

第一近似として (5) 式の数値定数について次のような平衡論的近似をとる。

Ag_i^+ 核をもった AgX 粒子と現像液が熱平衡に達したとすると、 Ag_i^+ の最低空準位と最高被占準位に電子が 1 個存在する確率はそれぞれ次の Fermi 分布関数 f_i および f_{i+} によって与えられる。

$$\left. \begin{aligned} f_i &= \left(1 + \exp \frac{E_i - E_F}{kT} \right)^{-1} \\ f_{i+} &= \left(1 + \exp \frac{E_{i+} - E_F}{kT} \right)^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

(ここで E_i と E_{i+} はそれぞれ Ag_i^+ の最低空準位と最高被占準位のエネルギーであり、 E_F は現像液の Fermi エネルギーである) 最低空準位における電子の寿命内に格子間銀イオンが核に到達して電子を中和するならば、 Ag_i^+ 核は Ag_{i+1}^+ へ成長し、また最高被占準位における電子の空位の寿命内に銀イオンが核から離脱するならば、 Ag_i^+ 核は Ag_{i-1}^+ へと崩壊する。電子の寿命は、最低空準位では f_i に比例し、最高被占準位では f_{i+}

に比例するはずである。もし格子間銀イオンの Ag_i^+ 核への到達および離脱が random におこるものと仮定すれば (5) 式の数値定数は次のごとくなるであろう。

$$\left. \begin{aligned} k_i &= kf_i \\ k_{-i} &= k(1 - f_{i+}) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

(5), (9), (10) 式の数値計算によって (Runge-Kutta-Gill 法採用) 求めた Ag_4^+ 核の Ag_{13}^+ 以上の核への成長速度および Ag^+ への崩壊の速度と現像液の酸化還元電位の関係を Fig.4 に、ま

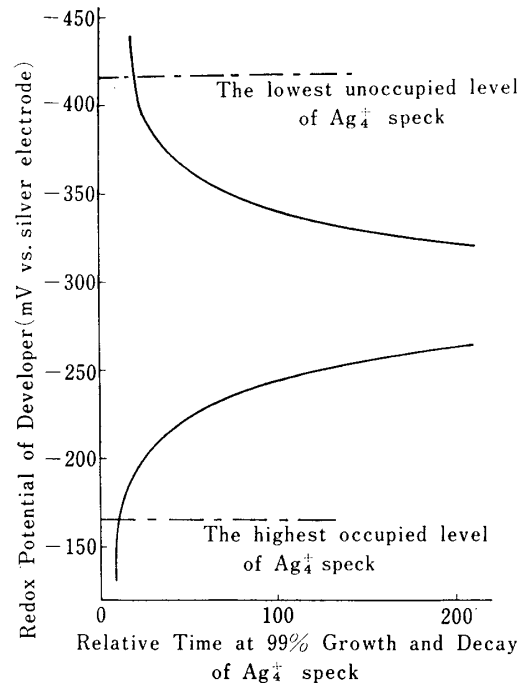


Fig.4 Relation between the redox potential of the developer and the rate of growth and decay of an Ag_4^+ speck.

た Ag_4^+ 核および Ag_{10}^+ 核の成長/崩壊の比率と現像液の酸化還元電位の関係を Table 1 に示した。

Fig.4 より、 Ag_4^+ 核が Ag_{13}^+ 以上に成長する速度は現像液の Fermi 準位 ($-E_{Redox}$) が Ag_4^+ 核の最低空準位より上にある場合は大きい、同準位より kT 程度以上さがると急激に減少する。一方 Ag_4^+ 核が崩壊して Ag^+ になる速度は現像液準位が Ag_4^+ の最高被占準位より上にある場合は小さい、それに kT 程度近づくと急激に大きくなる。また (2) と同様に (9), (10) 式と (8) 式を用いて潜像核をもたない AgX 粒子上の

Table 1 The dependence of the ratio decay/growth of Ag_4^+ and Ag_{10}^+ on the redox potential of developer

Redox potential of developer (volts vs. Ag electrode)	Decay/growth of Ag_4^+	Redox potential of developer (volts vs. Ag electrode)	Decay/growth of Ag_{10}^+
-0.440	0.0000/1.0000	-0.060	3.0885/96.9115
-0.420	0.0000/1.0000	-0.046	13.7462/86.2537
-0.416	0.0001/0.9999	-0.040	22.7892/77.2106
-0.400	0.0003/0.9997	-0.030	43.7388/56.2612
-0.380	0.0011/0.9989	-0.025	55.4916/44.5084
-0.360	0.0050/0.9950	-0.020	66.7056/33.2943
-0.340	0.0225/0.9775	-0.010	84.2081/15.7918
-0.320	0.0943/0.9057	-0.004	90.8144/ 9.1856
-0.300	0.3331/0.6659	-0.002	91.5085/ 7.4915
-0.290	0.5006/0.4994		
-0.280	0.7017/0.2982		
-0.260	0.9179/0.0821		
-0.240	0.9821/0.0179		
-0.220	0.9971/0.0029		
-0.200	0.9997/0.0003		
-0.180	1.0000/0.0000		
-0.166	1.0000/0.0000		
-0.160	1.0000/0.0000		
-0.140	1.0000/0.0000		

The upper values of the redox potential of the developer under lined correspond to the lowest unoccupied level of the specks, the underlining corresponds to the highest occupied level and the double underlining corresponds to the double underlining corresponds to the quasi-Fermi level.

Ag_{13}^+ 核の生成速度を計算すると、その速度が Fig.4 と比較して非常に小さいことを示すことができる。

かようにして、現像液の Fermi 準位と同程度か、それより低い最低空準位をもつ銀核が存在すると、 AgX 粒子は未露光の粒子に比して非常に速く還元されることが示され、現像における潜像核の働きが(2)より、より明確になる。

また Table 1 より、現像液の Fermi 準位が、銀核の最高被占準位と最低空準位の中点（これを核の「準 Fermi 準位」とよぶ¹²⁾）ことにすると一致する時は核のほぼ半数が成長し、半数が崩壊する。現像液の Fermi 準位が、核の「準 Fermi 準位」より kT 程度以上高い時は核の大部分が成長し、 kT 程度以上低い時は核の大部分が崩壊す

る。かように「準 Fermi 準位」と(2)の「準電位」は性質が同じであるから、両者を同一とみることが出来る。そしてこれによって(2)の銀核のサイズによる電位の不連続的变化と(3)のエネルギー準位の離散性を結びつけて理解することができよう。Fig.5 に極小核の(a)準電位、(b) Trautweiler の推定値の拡張である最低空準位と最高被占準位、(c) 両者を結びつけた想定両準位を示した。

また(b)の(iii)で述べたように極小核の半径は意味をもたないから、(6)式中の r_i は核のサイズとその準電位の関係のパラメータ「換算半径」と考えるべきである。Fig.5 の準電位は、(7)式によってえた「半径」から算出した仮の値である。実際は、核のサイズの減小にともなって図示

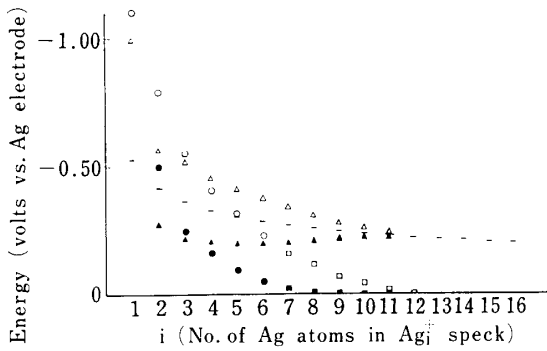


Fig. 5 Energies of the quasi-potential (—), the highest occupied (●) and the lowest unoccupied levels (○) estimated by Trautweiler and their extensions (■, □) and the postulated two levels (▲, △) of Ag_i^+ specks.

の値よりも低くなるように思われる。

III 現像速度におよぼす添加剤の影響¹³⁾

従来電極説は、色素、促進剤、抑制剤等の現像液添加剤の現像におよぼす複雑な影響をよく説明できないとされ、一方触媒説によればそれらが定性的ではあるがうまく説明できるため、触媒説の優位が主張されてきた。たとえば、ベンゾトリアゾール類は顕著な現像抑制剤として知られている。これらは銀へは吸着しないが、ハロゲン化銀へは良く吸着する。ところが Pontius らの研究^{1),2),3)} 以来現像速度は、アノード反応速度によってのみ決定され、カソード反応によっては影響をうけないとされている^{14),15)}。アノードの銀へ吸着せず、従ってアノード反応に影響を与えないはずであるベンゾトリアゾールの現像抑制作用は、電極説を否定するものとなる。

本章では、添加剤を含む現像液中での AgX のカソード反応と現像薬の銀極でのアノード反応の電流—電位曲線にもとづいて、現像速度におよぼす添加剤の影響を説明し、予言することを試みた。尚、開始段階における現像速度を論ずるためには II で述べた諸点を考慮に入れた速度式を用いるべきであるが、計算機の容量等を考え最初のアプローチとして最も簡単な (3) 式を用いた。

(1) カソード反応の現像速度への影響についての考察

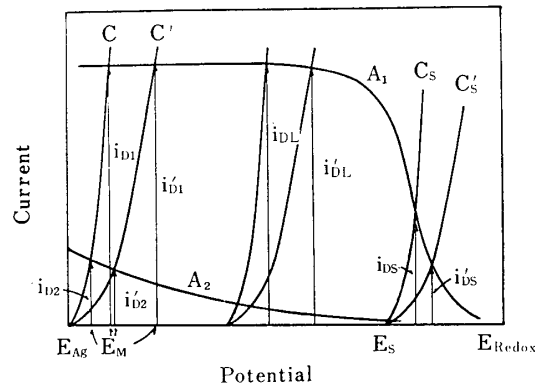


Fig. 6 Current-potential curves of the reaction, $AgBr + e \rightarrow Ag + Br^-$ (C) and $Red \rightarrow Ox + ne$ (A), and the development currents (i_D), (It was shown that the rate of development can be occasionally affected by the rate of cathodic process.)

Fig. 6 に現像液中におけるカソード反応の電流—電位曲線 C とアノード反応の電流—電位曲線 A を示す。混合電位 E_M における電流値 i_D が、現像薬の酸化速度と AgX の還元速度の両方をあらわすことは電気化学の基礎的知識である。 i_D を現像電流と呼ぶこととする。図から、カソード反応の速度が C, C'のごとく異なる時、曲線 A_1 で示したようにアノード反応が速くて拡散律速である場合には現像電流は i_{D1}, i_{D1}' のように同じ値であるが、曲線 A_2 で示したようにアノード反応がおそくて活性化律速である場合は現像電流は i_{D2}, i_{D2}' のように異なるはずである。

それではなぜ Pontius らが示したようにアスコルビン酸現像液による現像速度がアスコルビン酸のアノード反応速度式、Butler-Volmer 式によってあらわされるのであろうか。

Fig. 7 で、曲線 1 はゼラチンを塗布した銀電極での 0.01 M アスコルビン酸現像液のアノード曲線で Butler-Volmer 式に従う。曲線 C は 0.01M の Br^- を含む現像液中でのゼラチン塗布 $AgBr$ 電極のカソード反応の電流—電位曲線である。図のように曲線 C は直線で近似することができる。図で銀核の電位が 0, E_2, E_3 の時、現像電流値は i_1, i_2, i_3 である。この電流値を $(E_{Ag} - E_{Redox} - \delta E) = \Delta E$ (以後 ΔE を換算電位差とよぶ) に対して plot したおすと曲線 2 が得られる。曲線 3 は、

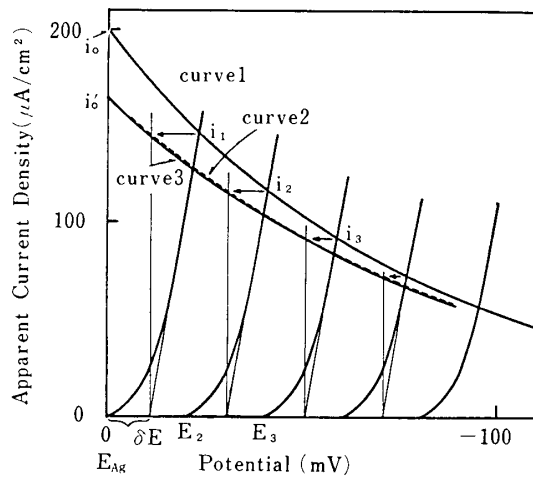


Fig. 7 Current-potential curves of the anodic and cathodic processes and the relationship between the development current and the cell potential.

- Curve 1; measured current-potential curve of the anodic process
- Curve 2; development current-potential difference curve replotted from curve 1
- Curve 3; calculated curve from the Butler-Volmer equation

曲線 1 の交換電流密度を i_0'/i_0 倍し、曲線の透過係数 α を 0.17 から 0.15 に修正して得た曲線である。

曲線 2 と 3 は非常によく一致する。すなわち Pontius らが現像電流をあらわすことができた Butler-Volmer 式は、アスコルビン酸のアノード反応速度式を上記のように修正して得られた式であり、その中には修正された交換電流密度、透過係数、電位としてカソード反応の速度も組み込まれていることになる。

(2) 電流—電位曲線および濃度—現像時間曲線の測定

実験方法 カソード反応の電流—電位曲線は、後記の AgBr 電極を、Table 2 の現像液から現

Table 2 Ascorbic acid developer composition

Sodium carbonate	0.22 M/l
Sodium bicarbonate	0.12
Potassium bromide	0.01
Benzotriazole	variable
Ascorbic acid	0.01

像主薬を除いた溶液中で AgBr 電極の平衡電位から卑方向に電位走査することによって測定した。アノード反応の曲線は、後記の銀電極を Table 2 の現像液中で現像液の酸化還元電位から貴方向に電位走査することによって測定した。

裏面および側面をエポキシ樹脂でおおった面積 0.025 cm^2 の平面電極を、研磨、洗浄後 0.01 M KBr を含む pH 10 の炭酸塩緩衝液中で陽極酸化し、その上にゼラチンを塗布して AgBr 電極を、またこの AgBr 電極をカソード還元してアノード用銀極を製造した。

すべての実験は、窒素を充分通じた 25°C の溶液中でおこなわれた。

写真乳剤の現像：一辺 $0.4 \mu\text{m}$ の立方体単分散未増感乳剤を、露光後現像主薬を除いた Table 2 の溶液中に 25°C で 15 分間前浴した。しかる後、水木らの設計¹⁶⁾になる現像機を用いて Table 2 の現像液によって 25°C で現像した。

測定結果 Fig.8(a) に 5-ブロムベンゾトリアゾールの電流電位曲線におよぼす影響を示す。ベンゾトリアゾール類はすべて、この図のようにカソード反応の電流電位曲線を卑方向に平行移動させる。アノード反応には全く影響を与えない。こ

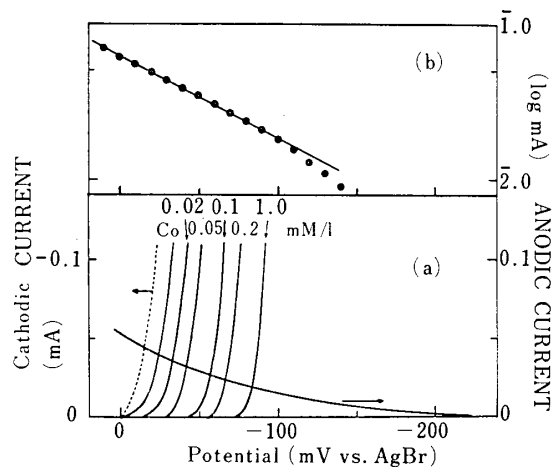


Fig. 8 a) Cathodic and anodic current-potential curve in 0.01 M ascorbic acid developer containing 5-bromo-benzotriazole. The numerical values are the concentrations of 5-bromobenzotriazole in the developer solution.
b) Tafel plot of the anodic current-potential relation.

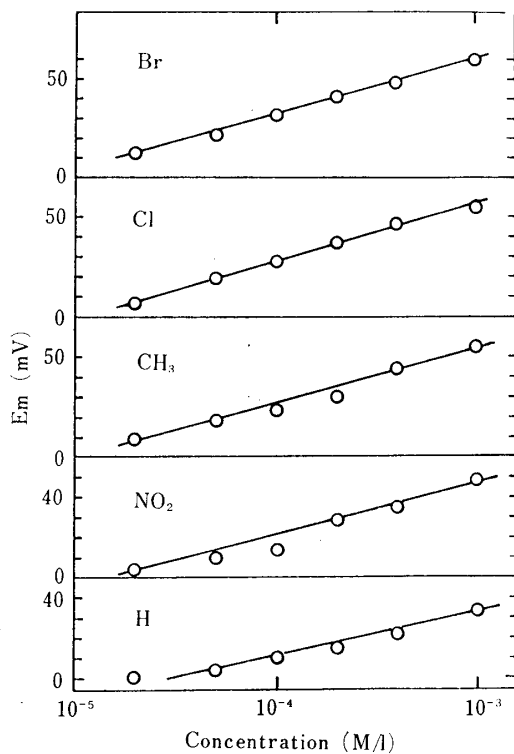


Fig. 9 Dependence of the negative parallel shifts E_m of the cathodic current-potential curve on the concentration of benzotriazoles in the developer.

これらの卑方向平行移動度 E_m を Fig. 9 に示す。

Table 2 の現像液のアノード反応の電流-電位曲線は、ゼラチンがない場合は、Butler-Volmer式に従わない。電極にゼラチンを塗布すると、電流値は約 1/100 に低下し、Fig. 8 (b) にみられるように Tafel 式が成立って、Butler-Volmer式に従う曲線となる。

(3) 現像液中でのアノード反応とカソード反応の電流-電位曲線から濃度-現像時間曲線の近似的算出

現像銀は最初球形に成長し、ある大きさ r_c に達するとフィラメント成長に転ずる¹⁾。

i 個の銀原子よりなる潜像核を出発点として成長する銀核の換算半径および重さを、 r_i および w_i 、フィラメントの半径を r_c とし、また ΔE を(1) に述べた換算電位差とすれば、(3) 式より銀核の成長速度は、球形成長段階では

$$\frac{dw_i}{dt}$$

$$= 2\pi r_i^2 M \frac{J_0}{F} \left[\exp \left\{ \frac{\alpha z F}{RT} \left(\Delta E - \frac{0.85 \times 10^{-8}}{r_i} \right) \right\} - \exp \left\{ \frac{-(1-\alpha) z F}{RT} \left(\Delta E - \frac{0.85 \times 10^{-8}}{r_i} \right) \right\} \right] \quad (11)$$

フィラメント成長段階では、 $0.85 \times 10^{-8}/r_c \doteq 0$ とできるから

$$\frac{dw_i}{dt} = M \left(2w_i/r_c + \frac{2}{3} \pi r_c^2 \right) \frac{J_0}{F} \left[\exp \left\{ \frac{\alpha z F}{RT} \Delta E \right\} - \exp \left\{ \frac{-(1-\alpha) z F}{RT} \Delta E \right\} \right] \quad (12)$$

現像銀のフィラメント成長の機構として Berry¹⁷⁾、Pontius¹⁾ らの提案したモデルを採用すると、球状核の成長速度が $64 D_c/\pi^2 N^0 a^2$ (ここで、 D_c は銀表面での銀原子の拡散係数、 a は銀原子の直径、 N^0 はアボガドロ数である) と等しくなった時、銀核はその半径が r_c に達し、フィラメント成長に転ずる。

この条件を入れて(11)、(12) 式を数値積分し、次の式によって現像銀量-現像時間曲線を算出することができる。

$$D = \sum w_i U_i / [\text{Ag}] \quad (13)$$

(ここで U_i は i 個の銀原子よりなる潜像核の単位面積あたりの分布値であり、 $[\text{Ag}]$ は写真フィルム単位面積中の銀量である。)

(11)、(12) 式中の修正された透過係数 α および修正された交換電流密度 J_0 は、測定された電流-電位曲線より、Fig. 7 で説明した方法で近似的に求めることができる。また U_i は、漂白法による潜像核の酸化還元電位の分布の測定値^{18), 19)} から得ることができる。

本報では、 α には Fig. 7 で求めた値を用いたが、 J_0 には銀極の真の面積を測定することが容易でないため Pontius らによって測定された現像中心の成長の速度定数^{1), 2)} から算出した。また U_i には信頼しうるデータが未だ得られないため簡単な Poisson 分布を仮定した。計算に用いた数値を下に示す。

$$\Delta E = E_{\text{AgX}} - E_{\text{Redox}} - \delta E = 0.22 \text{ V (測定値)}$$

$$J_0 = 1.77 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ (Pontius らの測定より)}$$

$$\alpha = 0.15 \text{ (測定値)}$$

U_i 中心値 25

(4) 現像銀量—現像時間曲線の実測曲線と計算曲線の比較

ベンゾトリアゾール類の電流—電位曲線におよぼす影響は、Fig.8 に示したように、カソード曲線の卑方向への平行移動度だけである。従ってベンゾトリアゾール類の効果は、(11)、(12) 式中の ΔE を $(\Delta E - E_m)$ とおくことによってあらわすことができる。ただし E_m はカソード曲線の平行移動度である。

Fig.10 に現像銀量—現像時間曲線の実測曲線と計算曲線を示す。また Table 3 にベンゾトリアゾール類を含むアスコルビン酸現像液による現

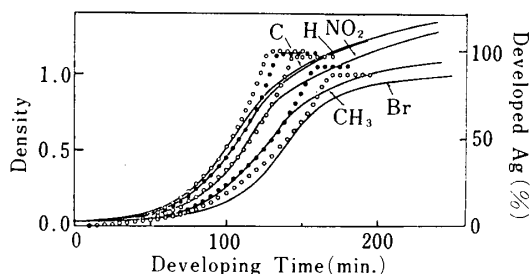


Fig.10 Comparison of the calculated fractional quantity of silver-development time curves (O, ●) with the experimentally measured density-development time curves (—).

NO₂; 5-nitro-benzotriazole, H; Benzotriazole, CH₃; 5-methyl-benzotriazole, Br; 5-bromo-benzotriazole, C; control Benzotriazole content in the developer; 5×10^{-5} M

Table 3 Summary of measured and calculated development rate ratio and negative shift (E_m) by benzotriazoles

	mM/l	rate ratio		E_m mV
		Meas.	Calc.	
5-Bromobenzotriazole	0.05	0.72	0.73	23
5-Chlorobenzotriazole	"	0.78	0.79	19
5-Methylbenzotriazole	"	0.80	0.79	18
5-Nitrobenzotriazole	"	0.89	0.89	10
Benzotriazole	"	0.96	0.96	4
"	0.2	0.77	0.77	18
"	1.0	0.42	0.58	34

像速度のベンゾトリアゾールを含まない現像液による現像速度に対する比を E_m とともに示す。表中の現像速度は、実測曲線では濃度 0.5 まで現像するに要する時間の逆数をもって、また計算曲線では銀量を 50% まで現像するに要する時間の逆数をもってあらわした。

計算曲線と実測曲線を比較して、粗い近似計算にもかかわらずベンゾトリアゾール類の現像抑制は非常によく一致する。これらの結果は、AgX には吸着するが銀には吸着しない現像液添加物の現像抑制作用を電極モデルによって非常によく説明できることを示している。これは、アスコルビン酸のようなアノード反応速度の小さい現像液による現像に対してばかりでなく、CD-3 現像液のようなアノード反応速度が大きく、アノード電流が拡散律速か、あるいはそれに近い現像液についても同様であることを示すことができる。

かようなアノード反応速度が大きい現像薬の場合、ベンゾトリアゾールは現像の開始段階の速度を抑制し、後期段階の速度はほとんど抑制しない。従来この事実は、後期段階では電極機構で現像が進行するが、開始段階では触媒機構で進行することによるものとされていた²⁰⁾。これは次のように説明できる。現像開始段階では銀核は小さく、従ってその電位 ($E_{Agx} - 0.85 \times 10^{-8}/2$) は、Fig.6 の E_s ように現像液の酸化還元電位に近い。アノード反応速度が大きく、その電流—電位曲線が同図の A_1 のような場合は、AgX へのベンゾトリアゾールの吸着によってカソード曲線が C_s から C_s' へ変化した時、現像電流が i_{Ds} から i_{Ds} へ減小し、現像速度がいちじるしく抑制される。しかし後期段階では銀核は大きく、その電位は E_{Ag} へ近づく。従ってカソード電流が抑制されても、図の i_{DL} と i_{DL}' のように現像電流はほとんどかわらない。

色素の現像速度におよぼす影響²¹⁾

色素はカソード反応だけではなくアノード反応にも影響を与える。Fig.11 にフェノサフランinの添加による電流—電位曲線の変化を示す。現像液に色素を添加した時、ゼラチンを塗布した銀電極でのアノード電流は時間とともに変化するた

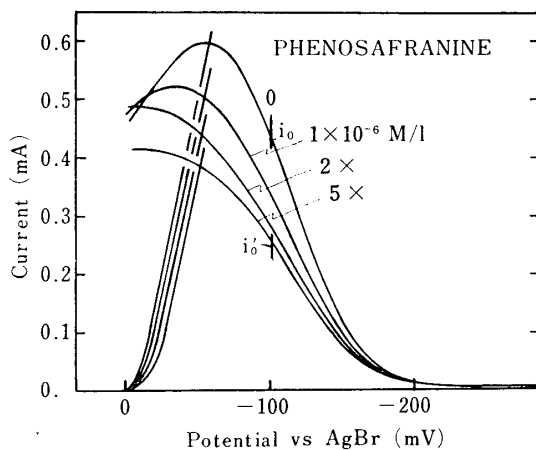


Fig. 11 Cathodic and anodic current-potential curves in 0.01 M ascorbic acid developer containing phenosafranine. The numerical values are the concentration of the dye in the developer solution.

め、再現性のよい電流-電位曲線が得られていない。図に示した曲線はゼラチンを塗布しない銀電極で得られたものである。

これらの色素によるカソード電流-電位曲線の変動は、ベンゾトリアゾールの場合と同様に卑方向への平行移動とみなすことができる。アノード曲線の変動は、粗い近似として交換電流密度の減少のみとしてよいであろう。ゼラチン塗布電極でも同様として (11), (12) 式における J_0 に電流

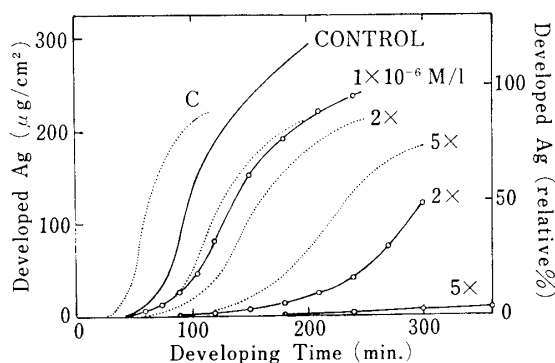


Fig. 12 Comparison of the calculated fractional quantity of silver-development time curves (dotted curves) with the experimentally measured density-development time curves (----) by the ascorbic acid developer containing phenosafranine. The numerical values are the concentration of the dye in the developer solution.

の減少率 (Fig. 11 より i/i_0) を乗じ、 ΔE より E_m を減じてベンゾトリアゾールの場合と同様にして計算して得た現像銀量-現像時間曲線を実測曲線と比較して Fig. 12 に示す。この場合もベンゾトリアゾールよりもなお粗い取扱いであることを考慮すれば、両者はよく一致する。

以上のように (1) で述べた近似法によって従来電極説では説明できないとされていた添加剤の現像におよぼす影響を成功的に説明できた。

IV 現像の超加成性

適当な 2 種類の現像主薬を一緒に用いると、現像速度は、それぞれを単独で用いた時の速度の和よりもはるかに大きくなる。これを現像の超加成性と呼び、ハイドロキノン現像液やアスコルビン酸現像液にメトールやフェニドンを加えた時などにみられる。超加成性の触媒説による説明は定性的便宜的であり、また電極説による説明は未だ成功していない。Jaenicke ら²²⁾ は、フェニドン-ハイドロキノン-亜硫酸塩系現像液 (ゼラチンを含まず) のアノード反応を研究し、フェニドンとハイドロキノンのモル比が 1:2 ないし 1:5 程度の時、約 2 倍のアノード電流の超加成性を観測している。しかし、現像においては 1:100 程度のモル比で大きな超加成性がみられるが、Jaenicke らの測定では 1:10 程度ですでに電流値の超加成性がみられなくなる。従って電極説によって現像の超加成性が説明されたとは云えない。

筆者らがゼラチンを塗布した平滑銀電極で測定したアノード反応の電流-電位曲線を Fig. 13 および 14 に示す。

Fig. 13 において、0.01 M のアスコルビン酸と 2×10^{-4} M のメトールの両方を含む現像液のアノード曲線 (M+AA) の電流値は、0.01 M アスコルビン酸現像液の曲線 (O) と 2×10^{-4} M メトール現像液の曲線 (M) の電流値の和よりもはるかに大きい。またフェニドンアスコルビン酸現像液においても、フェニドンをアスコルビン酸の 1/200 のモル比で含む系でも電流値の超加成性がみられる。フェニドンハイドロキノン-亜硫酸塩系現像液でも Fig. 14 の曲線 (O), (P) と曲線

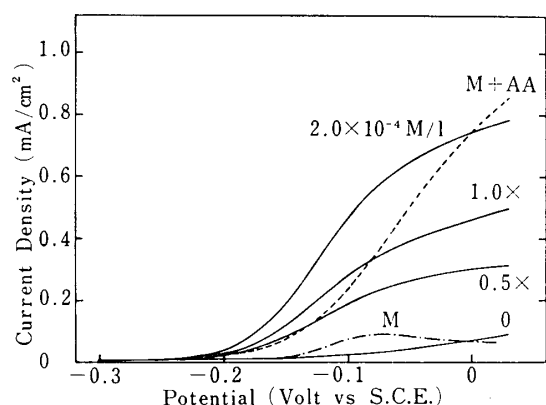


Fig. 13 Superadditive effects on the anodic current-potential curves in Phenidone-ascorbic acid and Metol-ascorbic acid developer. (—); 0.01 M ascorbic acid developer containing Phenidone. The numerical values are the concentrations of Phenidone. (----); 0.01 M ascorbic acid developer containing 2×10^{-4} M Metol. (— · — · —); 2×10^{-4} M Metol alone.

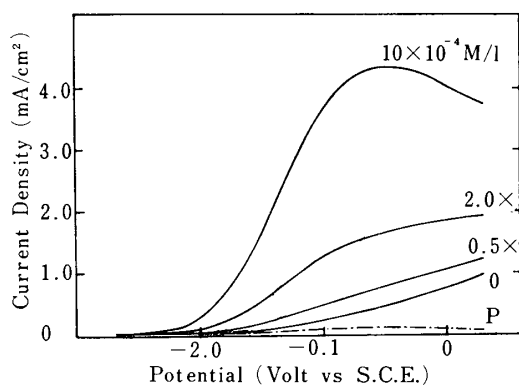


Fig. 14 Superadditive effects on the anodic current-potential curves in Phenidone-hydroquinone developer. (—); 0.01 M hydroquinone developer containing Phenidone with 0.1 M sodium sulfite. The numerical values are the concentrations of Phenidone. (— · — · —); 1×10^{-3} M Phenidone alone.

(10×10^{-4} M/l) を比較すれば、アノード電流—電位曲線の超加成性は明白であろう。

以上のように現像における同じ条件の銀電極、すなわちゼラチンでおおわれた銀電極でのアノード電流、従って現像電流 (Fig.6 参照) は、大きな超加成性を示すことが見出され、IV で示したようにこれらの電流—電位曲線から現像の超

加成性を説明することができる。

V ま と め

現像の後期段階においては、現像反応は、現像薬から銀核への電子移動反応とハロゲン化銀粒子中の銀イオンによる銀核上の電子の中和反応およびハロゲンイオンの粒子外への移動とからなる電池反応であると考えてよい。

銀核が小さい初期段階へこの考えを延長するには、銀核が小さくなるに伴って ① 銀核の電位がより卑になっていくこと、さらに小さくなると ② 銀核の電位が1個の銀原子の増減によって不連続的に変化すること、③核のエネルギー準位が離散的になっていくことを考慮しなければならない。

これらを考慮して潜像核の成長および崩壊の速度、潜像核をもたない AgX 粒子の還元を計算し、現像液の電位によってきまる大きさ以上の潜像核をもった AgX 粒子は核をもたないものに比べてはるかに速く還元されることを示し、現像による感光 AgX 粒子の選別の機構を明らかにした。

①のみを考慮した現像速度式を修正して用い、現像液のゼラチン塗布銀電極でのアノード反応の電流—電位曲線および現像液中のゼラチン塗布 AgX 電極のカソード反応の電流—電位曲線から現像銀量—現像時間曲線を算出する近似法を提案し、それを用いて、従来電極説によっては説明できないとされていた現像液添加剤、ベンゾトリアゾール類およびフェノサフラニン、の現像速度におよぼす影響をほとんど完全に説明し得た。

また、ゼラチン塗布銀電極においてメトールアスコルビン酸、フェニドン—アスコルビン酸、フェニドン—ハイドロキノ—亜硫酸塩現像液のアノード電流が超加成性を示すことを見出し、現像の超加成性を現像液の電流—電位曲線から説明することができた。

以上より、電極説は、現像の初期段階においても現像機構の有効な近似モデルであることを示すことができた。

おわりに

本研究の一部は、杉浦千之助記念財団橋会研究奨励会によっておこなわれた。同会に厚く感謝する。

富士写真フイルム足柄研究所の上田博造所長、谷忠昭氏に単分散写真乳剤を製造していただき、有益な御討論をいただいたことを、また本学助手、森紀夫氏、鈴木英佐氏に電子計算機の使用に多大の援助をいただき、また結晶成長理論について御教示をいただいたことを感謝する。

参考文献

- 1) Pontius, R. B., Willis, R. G., Newmiller, Phot. Sci. Eng., **16**, 406 (1972).
- 2) Pontius, R. B., Willis, R. G., Phot. Sci. Eng., **17**, 21 (1973).
- 3) Pontius, R. B., Willis, R. G., Phot. Sci. Eng., **17**, 326 (1973).
- 4) 菊池真一, 「写真化学」, p.54 (共立出版 1952).
- 5) Konstantinov, I., Panov, R., Malinowski, J., J. Phot. Sci., **21**, 247 (1973).
- 6) Konstantinov, I., Malinowski, J., J. Phot. Sci., **23**, 1 (1975).
- 7) Konstantinov, I., Malinowski, J., J. Phot. Sci., **23**, 145 (1975).
- 8) Hamano, H., J. Phot. Sci., **27**, (1979).
- 9) Hamano, H., Arai, G., J. Phot. Sci., **27**, 17 (1979).
- 10) 浜野裕司, 菊池真一, 日本写真学会誌, **40**, 314 (1977).
- 11) Trautweiler, T., Phot. Sci. Eng., **12**, 138(1968).
- 12) Tani, T., Phot. Sci. Eng., **14**, 72 (1970).
- 13) Hamano, H., Tabe, H., Kikuchi, S., J. Phot. Sci., **27**, 203 (1979).
- 14) Brown, E. R., Tong, L. K. J., Phot. Sci. Eng., **19**, 314 (1975).
- 15) Milchev, A., Malinowski, J., J. Phot. Sci., **22**, 12 (1972).
- 16) Mizuki, E., Akashi, G., Iwano, H., Taguchi, S., Furusawa, R., 日本写真学会誌, **22**, 121 (1959).
- 17) Berry, C. R., Phot. Sci. Eng., **16**, 269 (1972).
- 18) Hillson, P. J., J. Phot. Sci., **6**, 97 (1967).
- 19) Hamano, H., ICPS Tokyo (1967) 3-14.
- 20) Sahyun, M. R. V., Phot. Sci. Eng., **18**, 383 (1974).
- 21) 田部洋, 浜野裕司, 菊池真一, 日本写真学会, 昭和 53 年度秋季大会講演要旨集, p.48.
- 22) Jaenicke, W., Raithel, H., Brezina, M., Phot. Sci. Eng., **15**, 230 (1971).