

現像液のサイクリックボルタモグラムのシミュレーション

田 部 洋*

On the Simulation of Cyclic-voltammograms of Photographic Developers

Hiroshi TABE

Cyclic-voltammetry of developing agent gives useful information for studies on the mechanism of photographic development. In this paper, a method of digital simulation of cyclic-voltammogram was presented for an analysis of complicated oxidations of developing agents in detail, using a personal computer. The method was a modified finite difference method that decreased the total number of elements by progressive broadening of element width from electrode surface to bulk solution. It was shown that the rates of the chemical reactions following the electrodic oxidations of developing agents, such as sulfonation, disproportionation and regeneration, could be estimated from this simulation.

1. 緒言

現像液には、現像反応を制御する（結果として画像を制御する）目的で種々の添加剤が加えられるが、これらの作用機構は必ずしも明確になってはいない。現像反応は、現像銀表面を電極とする電池の放電反応とみなす事ができ¹⁾、現像液の電極反応の測定から得られる情報は現像反応を検討する上で有用である。現像反応におけるこれらの物質の作用を検討する手軽な方法としてサイクリックボルタンメトリーが用いられる。しかし、現像主薬自身の電流-電位曲線（ボルタモグラム）ですら、詳細に解析されている例は少ない。

静止電極を用いたサイクリックボルタンメトリーは、得られるボルタモグラムの理論的解析が進んだ事、また、測定装置が比較的容易に入手できるようになった事などにより、電極活性物質の分析や電極反応機構の解明に有力な手段として、急速に利用されるようになった。単純な準可逆系の

サイクリックボルタモグラムの理論的解析は、松田と綾部²⁾によってなされたが、電極反応の単純な系は少ない。電極反応に付随する均一化学反応や電極への吸着を含むような複雑な系についてはShainらの研究グループ³⁾によって一部解析され、電極反応機構の検討可能な範囲が広がった。しかし、電極反応速度がButler-Volmer式で表される一般的な準可逆系についての理論的解析は進んでいない。

一方、近年のコンピュータのめざましい性能向上によって、より複雑な電極反応系の解析にデジタルシミュレーション法が適用されるようになり、クロノポテンショメトリー、クロノクーロメトリー、クロノアンペロメトリーなど電流や電位の時間応答曲線の計算例が種々報告されている⁴⁾。これらは、差分法や有限要素法など、電極表面の濃度勾配の時間変化を近似的に求める方法である。しかし、サイクリックボルタンメトリーのように測定に比較的長時間を要する系では、電極に接する溶液側の拡散層が厚くなり、計算する要素数を

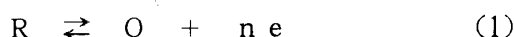
* 本学光工学科助教授
1996年10月8日受理

多くとらねばならないので計算には長時間を要する。従って、サイクリックボルタモグラムのシミュレーションはスーパーコンピュータを必要とし、手軽な解析法になっていなかった。計算時間を短縮する種々の工夫、検討もなされている⁵⁾。しかし、アルゴリズムの複雑さや誤差の問題からあまり普及してはいないのが現状である。

本報告では、サイクリックボルタモグラムの比較的短時間で近似計算できるように要素数を大幅に減らした改良差分近似法を採り入れ、現像液の電極反応に適用した結果を示す。

2. サイクリックボルタンメトリーにおける境界値問題

最初に、(1)式で示される単純な電極反応系に関して、電極電位を時間に比例して直線的に変化させたときの電極電位と電流密度の関係を考える。ここで、右向きの反応(アノード反応)を順方向とする。



平板電極表面を原点として溶液側に半無限遠の拡散のみを考え、Fickの第2法則に従うとすれば、反応種R、Oの濃度の時間変化は、(2)、(3)式で表される。

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \quad (3)$$

初期条件は、溶液相内部の濃度を c_{R^0} として、

$$t = 0, x \geq 0 \text{ において、} \\ c_R = c_{R^0}, c_O = 0 \quad (4)$$

境界条件は、

$$t > 0, x = 0 \text{ において、} \\ v = \frac{i}{nFA} = D_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right) = -D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right) \quad (5)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty \text{ において、} \\ c_R \rightarrow c_{R^0}, c_O \rightarrow 0 \quad (6)$$

ここで、 v は電極反応速度、 i はアノード電流、 F はファラデー定数、 A は電極表面積、 c_{R^0} 、 c_{O^0} は反応種の電極表面近傍の濃度である。電流は電極表面近傍の濃度を使って、(7)式(Butler-Volmer式)で表される。

$$v = k_+ c_{R^0} - k_- c_{O^0} \quad (7)$$

$$k_+ = k^0 \exp \left\{ \frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \right\}$$

$$k_- = k^0 \exp \left\{ -\frac{(1-\alpha) n F}{RT} (E - E^0) \right\}$$

k_+ 、 k_- 、 k^0 は電極反応の順、逆方向の速度定数および標準速度定数、 E 、 E^0 は電極電位および標準電極電位、 α は移動係数と呼ばれる速度の電位依存性を示す比例因子である。

サイクリックボルタンメトリーは、 E を時間関数として、(8)、(9)式に従って変化させ、電流応答を測定する方法である。

$$0 < t < \tau \\ E = E_i + ut \quad (8)$$

$$\tau \leq t \\ E = E_i + 2u\tau - ut \quad (9)$$

E_i は初期設定電位、 u は電位走査速度、 τ は電位走査方向を反転するまでの時間であり、 $E_i + 2u\tau$ が折り返し電位である。ボルタモグラムの解析は、時間関数としての電位に対する電極表面近傍の濃度変化を計算し、(5)式より電流を求める問題である。

前述したように、これまでは、可逆系と見なせる系、即ち、 k^0 が非常に大きい場合には $v/k^0 \rightarrow 0$ として、(7)式を、

$$\frac{c_{O^0}}{c_{R^0}} = \exp \left\{ -\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right\} \quad (10)$$

非可逆系と見なせる系、即ち、 k^0 が非常に小さい場合には、(7)式の第2項を無視して、

$$v = k^0 c_{R^0} \exp \left\{ \frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \right\} \quad (11)$$

と近似して解析されていた。しかし、現実にはこの様な両極端の系は少なく、適用範囲が限られていた。

3. ボルタモグラムの差分法による近似計算

3-1 拡散方程式の改良差分法

一次元半無限遠の拡散方程式の差分近似法では、考慮する溶液層の厚さ l を限定した n 個の要素に細分化して、濃度勾配を各要素の平均濃度の差分として求める⁶⁾。しかし、サイクリックボルタンメトリーのように拡散層が厚くなる系において近

似を高めるには、前述したように l を充分大きく (即ち、要素数を多数) とる必要がある。ここでは、若干変形して、濃度勾配が急激に変化する電極表面近傍は要素を細かく、電極から離れた溶液層は比較的粗くとる事により、近似誤差の増加を

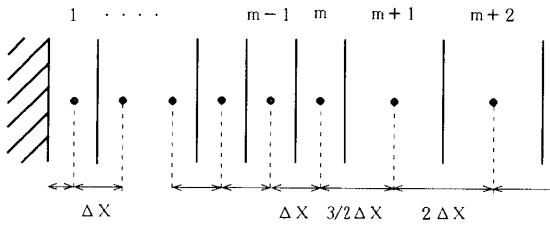


図1 要素幅の異なる境界の差分化

抑えて要素数を減らすことを考える。

電極に近い部分では、 Δx に細分化した要素 m 個 (第1ブロック) をとり、続く領域の要素は $2\Delta x$ に細分化したそれぞれ m 個 (第2ブロック) をとる。順に $4\Delta x$ の要素それぞれ m 個、 \dots 、 $2(n-1)\Delta x$ の要素それぞれ m 個 (第 n ブロック) として、全体では $m \cdot n$ 個の要素点をとる。

陰的差分法では、 Δt 時間後の各要素中の平均濃度を、隣接する要素中の平均濃度との関係を表す $m \cdot n$ 個の連立差分方程式を解くことによって求める。例えば、第1ブロックの m 番目の要素の差分方程式は、 $\lambda_1 = D \Delta t / (\Delta x)^2$ と置いて、(12)式のように表される。ここで、 c_{m+1} 、 c'_{m+1} は、それぞれ時間 t 、 $t + \Delta t$ における2ブロックの1番目の要素中の平均濃度である。

$$\begin{aligned} &-(2\lambda_1/5)c'_{m-1} + (1+2\lambda_1/3)c'_m - (4\lambda_1/15)c'_{m+1} \\ &= (2\lambda_1/5)c_{m-1} + (1-2\lambda_1/3)c_m + (4\lambda_1/15)c_{m+1} \end{aligned} \quad (12)$$

以上のように、電極表面から液相方向の $0 < x < l$ の間を $m \times n$ 個の要素に分割し、初期条件と境界条件の基に各要素の成分濃度の時間変化を差分化して得られる $m \cdot n$ 個の連立差分方程式を解いて、微小時間 Δt 後の成分濃度の近似値を求める。例えば、 n を7ブロックにとれば、計算する要素数を $1/18$ に減らせ、計算時間を $1/300$ 以下に短縮できることになる。

3-2 境界条件の差分化

$x = 0$ における反応種 R 、 O に関する境界条件(5)、(6)式の差分化は、表面に仮想的な要素 0 を考え、 $\delta_i = \Delta x / 2 D_i$ と置いて、(13)式となる。

$$\left. \begin{aligned} (1+k+\delta_R)c_{R,0} &= c_{R,1} + k - \delta_R c_{O,0} \\ (1+k-\delta_O)c_{O,0} &= c_{O,1} + k + \delta_O c_{R,0} \end{aligned} \right\} (13)$$

表面濃度 $c_{R,0}$ 、 $c_{O,0}$ はこの連立方程式を解いて、

それぞれ、(14)式に示すように $c_{R,1}$ と $c_{O,1}$ で表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} c_{R,0} &= \phi_R c_{R,1} + \chi_R c_{O,1} \\ c_{O,0} &= \phi_O c_{R,1} + \chi_O c_{O,1} \end{aligned} \right\} (14)$$

ここで、

$$\phi_R = \frac{1+k-\delta_O}{1+k+\delta_R+k-\delta_O}$$

$$\chi_R = \frac{k-\delta_R}{1+k+\delta_R+k-\delta_O}$$

$$\phi_O = \frac{k+\delta_O}{1+k+\delta_R+k-\delta_O}$$

$$\chi_O = \frac{1+k+\delta_R}{1+k+\delta_R+k-\delta_O}$$

従って、要素1の反応種 R に関する差分方程式は(15)式になる。

$x = l$ における境界条件(6)式は、 l を拡散層の外側にとるものとして、 $D(\partial c^b / \partial x)_{x=l} = 0$ 、

$$\begin{aligned} &\{1+2\lambda_1(1-2\phi_R/3)\}c'_{R,1} - (2\lambda_1/3)c'_{R,2} - (4\lambda_1/3)\chi_R c'_{O,1} \\ &= \{1-2\lambda_1(1-2\phi_R/3)\}c_{R,1} + (2\lambda_1/3)c_{R,2} + (4\lambda_1/3)\chi_R c_{O,1} \end{aligned} \quad (15)$$

$$-(\lambda/2)c'_{R,mn-1} + (1+\lambda/2)c'_{R,mn} = (\lambda/2)c_{R,mn-1} + (1-\lambda/2)c_{R,mn} \quad (16)$$

即ち $C_{R, m+1} = C_{R, m}$ となるから、差分方程式は(16)式のように書ける。

3-3 改良差分法による準可逆系の計算結果

上に示した手続きをFORTRANでプログラミングし、準可逆系について計算したボルタモグラムの一例を図2に示した。要素の幅 Δx および時間刻み Δt を変えたときのピーク電位および電流値は、解析的に求められた値と比較して、 $\lambda_1 < 0.5$ の範囲であれば良好な結果が得られる。 Δx を大きくとれば、時間刻みも長くでき、要素数を減らせることになるが、誤差が大きくなる。従って、誤差を最小に抑えて要素数を減らす本報告の方法は計算時間の短縮に有効である。

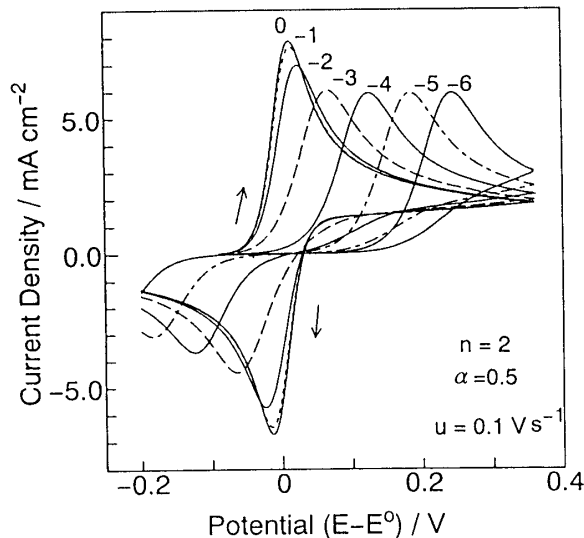


図2 準可逆系のサイクリックボルタモグラムの計算例

図中の数字は標準速度定数の対数値。

$D_R = D_O = 1 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$, $\Delta t = 0.2 \text{ (ms)}$, $\Delta x = 0.1 \text{ (}\mu\text{m)}$ として計算。

電極反応の標準速度定数 k^0 の変化に伴うピーク電位の変化を図3に示した。単純可逆系および非可逆系の解析値と良く一致している。 k^0 / \sqrt{u} の値が ~ 1 以上で可逆系、 $\sim 10^{-4}$ 以下では非可逆系として扱えるが、その中間(実例が多い)においては、いずれも粗い結果しか得られないことを示している。

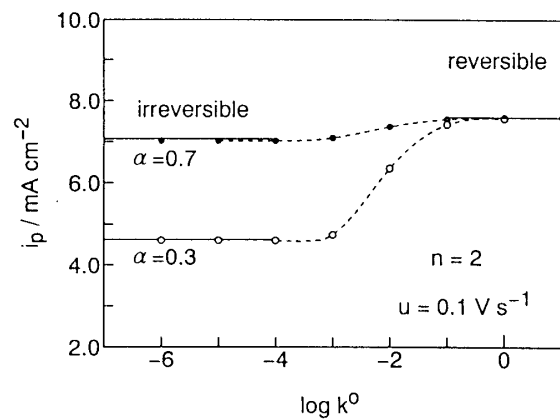
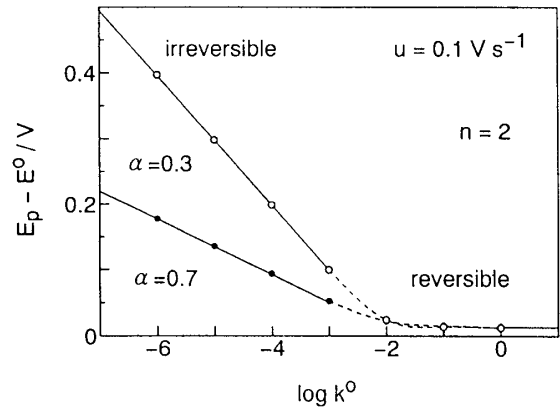
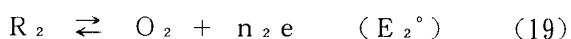
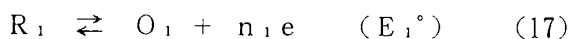


図3 電極反応の標準速度定数とピーク電位およびピーク電流との関係

点; 近似計算値、実線; 解析値²⁾
計算条件は図2に同じ。

4. 後続化学反応生成物の電子移動を含む系

亜硫酸塩を含む現像液での現像反応において、ベンゼン環のパラ位に2つの官能基を有する多くの現像主薬の酸化体はスルホン化する。生成した現像主薬のスルフォネートは電極活性であり、引き続いて電極で酸化される⁷⁾。また、p-phenylenediamine系現像主薬の酸化体は脱アミノ化することが知られている。このような系はECEあるいはECEC機構としてよく知られた電極反応過程であり、反応式は(17)、(18)、および(19)式で示される。ここでは、さらに2段目の電極反応の酸化体の後続化学反応を考慮する。



通常の現像液では $c_A \gg c_{O1}, c_{O2}$ の条件が成立し、Aの濃度変化を無視して擬一次反応として扱うことができる。ただし、ここでは $E_2^\circ > E_1^\circ$ の場合をとり、 $O_1 + R_2 \rightleftharpoons R_1 + O_2$ の反応が無視できるものとする（この系については6節で扱う）。各反応種の濃度の時間変化は、(18), (20) 式の擬一次反応速度定数を、それぞれ k_1', k_2' と置いて、(21)~(24)式となる。

$$\frac{\partial c_{R1}}{\partial t} = D_{R1} \frac{\partial^2 c_{R1}}{\partial x^2} \quad (21)$$

$$\frac{\partial c_{O1}}{\partial t} = D_{O1} \frac{\partial^2 c_{O1}}{\partial x^2} - k_1' c_{O1} \quad (22)$$

$$\frac{\partial c_{R2}}{\partial t} = D_{R2} \frac{\partial^2 c_{R2}}{\partial x^2} + k_1' c_{O1} \quad (23)$$

$$\frac{\partial c_{O2}}{\partial t} = D_{R2} \frac{\partial^2 c_{O2}}{\partial x^2} - k_2' c_{O2} \quad (24)$$

初期条件は、 $t = 0, x \geq 0$ において、(25)式である。

$$\left. \begin{aligned} c_{R1} &= c_{R1}^0, & c_{O1} &= 0 \\ c_{R2} &= 0, & c_{O2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

境界条件は、 $t > 0, x = 0$ において

$$\left. \begin{aligned} D_{R1} \left(\frac{\partial c_{R1}}{\partial x} \right) &= -D_{O1} \left(\frac{\partial c_{O1}}{\partial x} \right) = v_1 \\ D_{R2} \left(\frac{\partial c_{R2}}{\partial x} \right) &= -D_{O2} \left(\frac{\partial c_{O2}}{\partial x} \right) = v_2 \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

$x \rightarrow \infty$ において

$$\left. \begin{aligned} c_{R1} &\rightarrow c_{R1}^0, & c_{O1} &\rightarrow 0 \\ c_{R2} &\rightarrow 0, & c_{O2} &\rightarrow 0 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

と表される。ここで、 v_1, v_2 は R_1, R_2 の電極反応速度であり、3節と同様である。

N,N-diethyl-p-phenylenediamine(DEPA)現像液の亜硫酸イオンの添加効果について計算した結果を図4に示した。アルカリ性の現像液においてDEPAの酸化体は脱アミノ化し、quinone-mono-imine(QMI)に、さらにquinoneになる⁸⁾。図4の破線で示したボルタモグラムにおいて、カソード電流ピークの減少、また、0Vより卑な電位でQMIの還

元に伴うカソード電流の増大となって現れている。白丸で示した曲線は脱アミノ化反応のみかけの1次反応速度定数を 0.35 s^{-1} として計算した曲線である。実線は、現像液に5 mM 亜硫酸ナトリウムを添加したときのボルタモグラムである。DEPAのスルホン化速度定数として報告されている2次反応速度定数 $k = 1 \times 10^5 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ ⁹⁾ を、DEPAのスルフォネート(DEPAS)には $k = 1.5 \times 10^4 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ を使って計算した結果は、実測された曲線とほぼ一致する。貴な電位側（即ち、拡散電流域）で実測曲線とのずれが大きくなるのは、測定時の溶液の対流による現像薬の供給および生成物の散逸によるものと思われる。

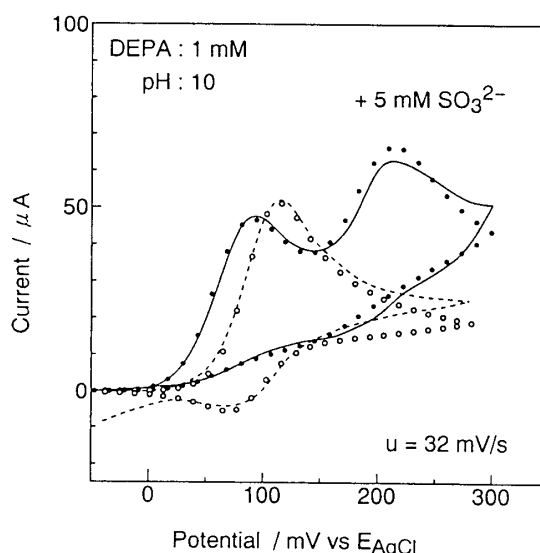


図4 DEPA現像液のボルタモグラムとシミュレーション結果の比較

実線及び破線(DEPAのみ): 実測曲線
点: 計算値

(計算に用いたパラメータ)

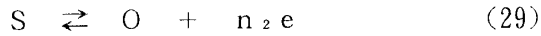
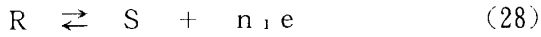
| | DEPA | DEPAS |
|---|----------------------|---|
| k° | 8×10^{-3} | $3 \times 10^{-3} \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$ |
| α | 0.40 | 0.45 |
| E° | 0.093 | 0.198 (V vs E_{AgCl}) |
| D | 6.6×10^{-6} | $6.0 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ |
| 電極面積: (0.16 cm^2) 、DEPA濃度: 1.0 (mM) | | |

5. 連続電子移動を伴う系

5-1 反応中間体の電子移動を考慮した場合

電極活性な有機化合物の酸化還元反応はラジカル中間体を経る1電子2段階反応である場合が多

い⁴⁾。中間体 S の電子移動が極めて速ければ、実質上 2 電子反応とみなされる。このような 2 段階電子移動過程は(28), (29)式で示される。ここで、 n_1 、 n_2 は各過程の反応電子数である。



各反応種に関する拡散方程式は 2 節と同様であるので、境界条件のみ示せば、 $t > 0$ での各反応種の電極表面 ($x = 0$) での濃度フラックスに関して、次の関係が成立する。

$$D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) + D_S \left(\frac{\partial C_S}{\partial x} \right) + D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) = 0 \quad (30)$$

$$2 D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) + D_S \left(\frac{\partial C_S}{\partial x} \right) = v = v_1 + v_2 \quad (31)$$

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) = -v_2 \quad (32)$$

v_1 、 v_2 は R、S の電極反応速度であり、電極表面近傍の濃度を用いて次のように表される。

$$v_1 = k_{1+} C_R^* - k_{1-} C_S^* \quad (33)$$

$$v_2 = k_{2+} C_S^* - k_{2-} C_O^* \quad (34)$$

ここで、

$$k_{1+} = k_1^\circ \exp \left\{ -\frac{\alpha_1 n_1 F}{R T} (E - E_1^\circ) \right\}$$

$$k_{1-} = k_1^\circ \exp \left\{ -\frac{(1-\alpha_1) n_1 F}{R T} (E - E_1^\circ) \right\}$$

$$k_{2+} = k_2^\circ \exp \left\{ -\frac{\alpha_2 n_2 F}{R T} (E - E_2^\circ) \right\}$$

$$k_{2-} = k_2^\circ \exp \left\{ -\frac{(1-\alpha_2) n_2 F}{R T} (E - E_2^\circ) \right\}$$

$k_{i\pm}$ 、 k_i° 、 E_i° 、 α_i は、それぞれ i 種に関する電極反応の順、逆方向の速度定数、標準速度定数、標準電極電位、および移動係数である。

(13)式と同様に、(30), (31), および(32)式を差分式に書き換えて(35)式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} (1 + k_{2-} \delta_o) C_{O,0} &= C_{O,1} + k_{2+} \delta_o C_{S,0} \\ (1 + k_{1+} \delta_R) C_{R,0} &= C_{R,1} + k_{1-} \delta_R C_{S,0} \\ \{1 + (k_{1-} + k_{2+}) \delta_S\} C_{S,0} \\ &= C_{S,1} + k_{1+} \delta_S C_{R,0} + k_{2-} \delta_S C_{O,0} \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

この連立方程式を解いて、各反応種の電極表面濃度は要素 1 の濃度を用いて(36)式の形で求められる。

$$C_{i,0} = \phi_i C_{R,1} + \chi_i C_{S,1} + \psi_i C_{O,1} \quad (36)$$

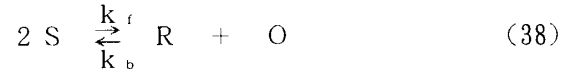
また、電流 i は(37)式で計算される。

$$i = F A (n_1 v_1 + n_2 v_2) \quad (37)$$

この系は、必ず次に述べる不均化反応を伴うので、實際上、特定の条件下でのみ成立する。

5-2 不均化反応を考慮した場合

電極反応に加えて、中間体の不均化反応(38)式を考慮すれば、



各反応種の濃度の時間変化は、(38)式の順、逆反応の速度定数を k_f 、 k_b と置いて、それぞれ、(39)~(41)式で表される。

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} + k_f C_S^2 - k_b C_R C_O \quad (39)$$

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2} - 2(k_f C_S^2 - k_b C_R C_O) \quad (40)$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} + k_f C_S^2 - k_b C_R C_O \quad (41)$$

初期条件および境界条件は、5-1節の系と同様である。

(38)式で示される不均化反応は、溶液中で両酸化還元系の間平衡が成立する方向に進行し、平衡状態に達すれば各反応種の濃度の間に(42)式の関係が成立する。

$$\frac{C_R C_O}{C_S^2} = \frac{k_f}{k_b} = \exp \left\{ \frac{F}{R T} (E_1^\circ - E_2^\circ) \right\} = K \quad (42)$$

ここで、 K は平衡定数である。 $E_1^\circ > E_2^\circ$ であれば、 $k_f \gg k_b$ であるから(28)式の反応の進行に伴い、(38)式の反応も進行し、結果として 1 電子反応で R が O に酸化される。逆に、 $E_1^\circ < E_2^\circ$ であれば、(40)式の右向き反応は無視でき、その極限は 1 電子 2 段階反応になり、5-1節の系として扱うことができる。

この系に陰的差分法を適用する場合、(39)~(41)式をあらわな形で採り入れるのが困難なので、本報告では次のように近似する。後続反応は各要素内での均一化学反応であるから、 t から $t + \Delta t$ 時間内での反応量を別途計算し、補正する方法を採用する。R の Δt 内の不均化反応による濃度変化を平衡状態への緩和として表わし、時間 $t + \Delta t$ における R の濃度は(43)で計算する。また、平衡濃度からのずれ Δc は、(42)式より求める。

$$c_{R'} = c_{R''} + \beta \Delta c \cdot \left[1 - \frac{K_1 \exp(-k_b K_1 \Delta t)}{K_1 + K_2 \Delta c \{1 - \exp(-k_b K_1 \Delta t)\}} \right] \quad (43)$$

Δc は(44)式であり、 \bar{c}_i は、それぞれ i 種に関する各要素中の時間 t における濃度 c_i と拡散のみ考慮して計算した $t + \Delta t$ における濃度 c_i'' の平均値である。

$$\begin{aligned} \Delta c &= (\bar{c}_s - c_{s^{\circ}}) / 2 \\ &= \bar{c}_R - c_{R^{\circ}} \\ &= \bar{c}_O - c_{O^{\circ}} \end{aligned} \quad (44)$$

$K_1 = 4Kc_{s^{\circ}} + (c_{R^{\circ}} + c_{O^{\circ}})$ 、 $K_2 = 4K - 1$ と置いた。 β は補正係数であり、 $\beta = 1$ とした。

本方法では、 Δt が k_f あるいは k_b によって制限されるので、これらの値が大きい場合に計算時間が長くなるのは否めない。

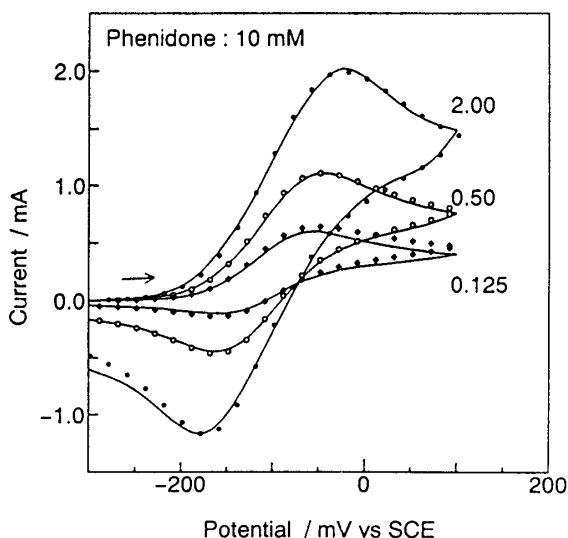
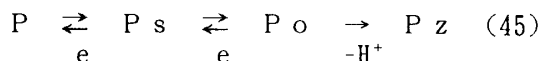


図5 銀電極で測定されたフェニドン現像液のボルタモグラムとシミュレーション結果の比較

図中の数値は電位走査速度 ($V s^{-1}$)
(計算に用いたパラメータ)
 k° : 1×10^{-2} ($cm s^{-1}$)、 α : 0.40
 K : 4.2×10^{-4} 、 D : 6.85×10^{-6} ($cm^2 s^{-1}$)
電極面積: 0.25 (cm^2)

1-phenyl-3-pyrazolidone (フェニドン) 現像液のボルタモグラムをシミュレーションした結果を図5に示した。フェニドンは比較的安定なラジカルを経る1電子2段階の電極反応系であるが、

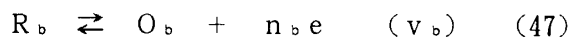
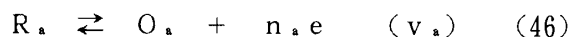
現像液中で2電子酸化体Poは脱プロトン化し、速やかに1-phenyl-3-hydroxypyrazol(Pz)になることが知られている。即ち、(45)式ようになる。



フェニドンの不均化反応の速度定数については、いくつかの報告があるが¹⁰⁾、実測曲線にフィットする値は、 $k_f = 1.5 \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$ であった。この値は、最近、川島等が分光電気化学的手法で求めた値¹¹⁾と一致する。

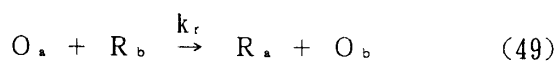
6. 電極反応種間の酸化還元反応を含む

モノクロ用現像液は、通常2種類の現像主薬を混合して用いている。混合系では溶液中で2種類の現像主薬の酸化還元系の間で平衡状態が成立する方向へ、反応が進行する。この系の反応は(46)~(48)式で示される。



特に、触媒機構と呼ばれる系は、(46)、(47)式で示される反応の標準電極電位が $E_a^{\circ} \geq E_b^{\circ}$ の条件を満たし、右向きの反応速度が $v_a > v_b$ であり、且つ O_b が速やかに消失する場合である。

現像反応においては、超加成性の再生機構として知られた系である。この場合、 O_b が速やかに電極不活性な物質になるような条件(50式)下では、 $\nu_a = \nu_b = 1$ の場合、実質的に(48)式が(49)式で置ける過程である。



両酸化還元系についての各反応種の拡散方程式、初期条件、および境界条件に関しては2節と同様であり、後続酸化還元反応の取扱いは5-2節と

同様なので、N-methyl-aminophenol(M)-アスコルビン酸(AA)現像液についての結果のみを示す。

触媒電流のRb濃度依存性について計算した結果を、ゼラチン塗布銀電極で測定された結果と比較して図6に示した。ゼラチン塗布銀電極を用いると、AAの電極反応は強く抑制され、非可逆系となるが、Mの電極反応は大きく抑制されることはない^{1,2)}。また、AAの酸化体は速やかに加水分解する。従って、M-AA系現像液では(49)および(50)式の反応が有効に作用する条件が成立する。しかし、現像液中で銀電極は $E_{A_{sc1}}$ 付近より貴な電位で酸化するため、測定電位範囲が制限されてしまう。そこで、触媒電流として、現像反応の作用電位に近い、-30 (mV vs $E_{A_{sc1}}$)におけるアノード電流から同電位におけるRb(AA)のアノード電流を差し引いた値を用いた。この触媒電流とRb濃度の関係は速度定数にあまり敏感ではないので、正確な速度定数を求めるには多少問題があるが、実測された触媒電流の濃度依存性は、再生反応の速度定数 $k_r = 1 \times 10^4 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ として計算された曲線にほぼ一致している。この値は、tetra-methyl-p-phenylenediamine - AA現像液などの系について報告されている値^{1,3)}に比して1桁小さい値であるが、これらの現像液による現像速度の超加成性の比較からも妥当な値である。

7. あとがき

本報告の測定データおよびプログラムの大半は10数年前に作成されたものであるが、最近、100 MHz以上のCPUを搭載したパーソナルコンピュータ(パソコン)が比較的容易に利用できるようになり、本方法によって、パソコンでも現実的な時間で計算が可能になったので、報告させていただいた。従って、本報告で示した結果は比較的単純な系として扱える例のみであり、現像液の酸化反応に関して特に新規な結果を含んでいる訳ではない。また、現像液中の電極活性種は解離したイオンであり、電極反応速度はpHに依存する。従って、本報告で用いた速度定数は“見かけの反応速度定数”である。

実際の現像液の現像核上での酸化反応では、種

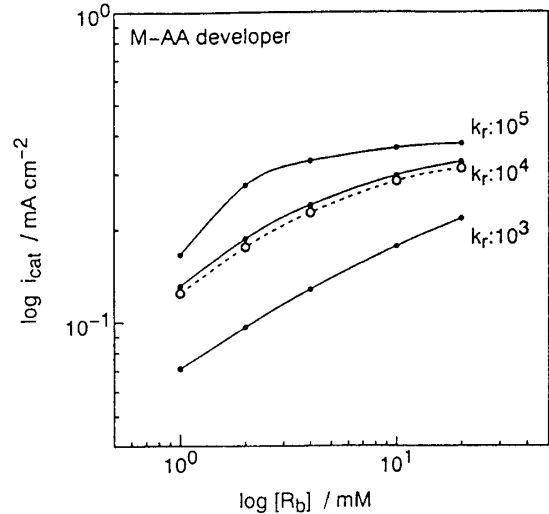


図6 ゼラチン塗布銀電極で測定されたM-AA現像液のアノード電流のAA濃度依存性とシミュレーション結果の比較

実線：計算曲線、破線：実測曲線

(計算に用いたパラメータ)

| | Metol | Ascorbic Acid |
|-----------|---|--|
| k° | 1×10^{-3} | $6 \times 10^{-6} (\text{cm s}^{-1})$ |
| α | 0.40 | 0.15 |
| E° | -0.133 | -0.168 (V vs $E_{A_{sc1}}$) |
| D | 6.5×10^{-6} | $6.0 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ |
| u: | 8 (mV s ⁻¹)、Metol濃度: 0.2 (mM) | |

々の反応が併発的(競争的)に起こっており、また現像核への現像主薬や添加剤の吸着が関与している。このような電極反応過程のシミュレーションに本方法を拡張することも容易である。しかしながら、シミュレーションには多くの不確定なパラメータが含まれており、詳細に検討するには、物理的パラメータ(例えば、ゼラチンゲル中での拡散定数や吸着係数など)に関するデータを集積する努力も必要であろう。

最後に、本研究の遂行にあたり、ご指導、ご鞭撻を戴いた本学名誉学長菊池真一先生、並びに浜野裕司教授に謝意を表します。

概要

現像反応機構を解明する上で電位走査法による現像液の電流-電位曲線(ボルタモグラム)から

定量的な知見を得るために、パソコンでも計算可能なデジタルシミュレーション法が検討された。

本計算法では、電極面から溶液中への要素幅を段階的に増加させることで要素数を減らし、計算時間の短縮を図った修正差分法を用いた。

いくつかの現像液のボルタモグラムについてシミュレーションの結果から、比較的小さな誤差で計算時間を大幅に短縮でき、現像薬の酸化に伴う後続化学反応の速度の評価などに利用できることが示された。

引用文献

- 1) R. B. Pontius, *et al.*, *Photogr. Sci. Eng.*, 16, 406(1972); H. Hamano, *et al.*; *J. Photogr. Sci.*, 27, 203(1979).
- 2) H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Elektrochemie*, 59, 494 (1955); H. Matsuda, *ibid.*, 61, 489(1957).
- 3) R. H. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964); D. S. Polcyn, I. Shain, *ibid.*, 38, 370 (1966); R. H. Wopschall, I. Shain, *ibid.*, 39, 1535(1967).
- 4) R. W. Murray, "Electrochemical Methods", B. W. Rossiter, J. F. Hamilton Ed., Physical Methods of Chemistry, vol. II, John Wiley & Sons, New York, 1986 p. 525.
- 5) A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 146, 397(1983).
- 6) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975, Chap. 13.
- 7) L. K. J. Tong, "The Theory of the Photographic Process", 4ed., ed. by T. H. James, Macmillan, New York, 1975 p. 344.
- 8) 小林、他; 日本写真学会誌, 48, 175(1985).
- 9) E. R. Brown, L. K. J. Tong, *Photogr. Sci. Eng.*, 19, 314(1975); Y. Kobayashi, *et al.*, *J. Imaging Sci.*, 32, 90(1988).
- 10) A. Castellan, *et al.*, *J. Photogr. Sci.*, 14, 164 (1966); M. L. Olmstead, R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 41, 862(1969); C. J. Battaglia, *et al.*, *Photogr. Sci. Eng.*, 14, 397(1970).
- 11) 川島、他, 日本写真学会1996年次大会要旨, p. 64.
- 12) 田部、他, 日本写真学会誌, 44, 329(1981).
- 13) H. Kobayashi, *et al.*, *J. Imaging Technol.*, 30, 121(1986).