

写真特性曲線の近似

——乳剤層中の光量分布について——

田 部 洋* 菊 池 真 一**

Simulation of Photographic Characteristic Curves

——On the consideration of the intensity distribution of the exposing light in a photographic emulsion——

Hiroshi TABE and Shin-ichi KIKUCHI

The scattering of the exposing light by silver halide microcrystals in an emulsion affects the intensity distribution of the light in the layer. The theory of multiple reflections among elementary layers, to which the emulsion was divided imaginatively, have been extended to facilitate the calculation of the intensity distribution of the light in a multi-coated emulsion. The theoretical characteristic curves of a thick emulsion were calculated by considering the contribution of that distribution. On the assumption that the minimum size of developable latent images was composed of three silver atoms, the calculated curves were corresponded to the observed curves.

1. 緒 言

写真乳剤層中に入射した光は、ハロゲン化銀によって、一部吸収され、一部反射され、残る部分が透過する。この散乱反射光は、2次的露光効果として有効露出量に寄与するので、特性曲線（すなわち、階調や感度）に影響する。従って、特性曲線から乳剤の感光材構に関する諸過程を検討するときには、乳剤層中の光量分布を考慮しなければならない。しかしながら、乳剤層中の散乱反射光の振舞は厳密に解析するのが難しく、何んらかの近似を取入れて検討されている。乳剤層中の光量分布を近似する方法の1つとして Monte

Carlo 法が使われているが¹⁾、多層塗布乳剤に適用するには膨大な計算時間を要するので実用的ではない。簡単な取扱いで良い近似を得る方法があれば、感光材料の設計、評価の面からも有用であろうと思われる。

乳剤層を均一な等方的完全散乱体とみなせば、光量分布の取扱いは比較的簡単になる。黑白印画紙のような単層塗布乳剤層中の光量分布は小口ら²⁾によって解析的に求められているが、これも多層塗布乳剤に拡張するのはかなり厄介な問題である。Farnell³⁾は、乳剤層を幾つかに細分化し、各単位層間での多重反射を考えることによって、散乱反射光の寄与が乳剤の表面近くで大きくなることを指摘している。しかし、彼のモデルは粗い近似でしかなく、実用感光材料との対応を得るまでには到らなかった。

* 東京工芸大学工学部写真工学科講師

** 東京工芸大学工学部写真工学科教授

昭和 59 年 9 月 19 日受理

本報では、多重反射モデル⁴⁾を発展させ、感光材料の透過率および反射率から計算に必要な光学的パラメーターを決定すれば、簡単な計算処理で実用感光材料の乳剤層中の光量分布を見積れること、また、特性曲線の理論的モデルに基いた計算曲線が、光量分布を考慮することによって実測曲線とよく対応することを示す。

2. 多重反射モデル

写真（光学的）特性の異なる m 層の乳剤からなる感光材料を考える。各乳剤層を n 層に細分化したとき、均一な露光を与えれば、 i 番目の乳剤の単位層に入射した光は平均的に反射率 r_i だけ反射され、吸収率 a_i だけ吸収されて次の単位層へ透過する。この過程を順次追跡すれば、各単位層に入射する全光量が求められる。

2-1 零次光

照射光量を I_0 、乳剤の外表面の反射率を r_{ss} として、最上層の乳剤の第1層に入射する零次光 ${}^0I_{1,1}$ は (1) 式となる (図 1-a)。

$${}^0I_{1,1} = I_0(1 - r_{ss}) \quad (1)$$

第2層に入射する零次光 ${}^0I_{1,2}$ は、次1層で ${}^0I_{1,1}a$ が吸収され、 ${}^0I_{1,1}(1 - a_1)r_1$ が反射されるので (2) 式となる。

$${}^0I_{1,2} = {}^0I_{1,1}(1 - a_1)(1 - r_1) \quad (2)$$

i 番目の乳剤の第1層に入射する零次光は (3) 式で表わせる (図 1-b)。

$${}^0I_{i,1} = {}^0I_{i-1,n}(1 - a_{i-1})(1 - r_i) \quad (3)$$

2-2 一次反射光

最下層の乳剤の第 n 層に入射した零次光のフィルムベース側から反射される光がこの層の一次反射光である。裏面の反射率を R_b として、一次反射光 ${}^1I_{m,n}$ は (4) 式で表わせる (図 1-d)。

$${}^1I_{m,n} = {}^0I_{m,n}(1 - a_m)R_b \quad (4)$$

$n-1$ 層に入射する一次反射光 ${}^1I_{m,n-1}$ は、零次光の n 層での反射光 ${}^0I_{m,n-1}(1 - a_m)r_m$ と n 層を透過した一次反射光 ${}^1I_{m,n}(1 - a_m)(1 - r_m)$ の和であるから (5) 式となる。

$${}^1I_{m,n-1} = {}^0I_{m,n-1}(1 - a_m)r_m$$

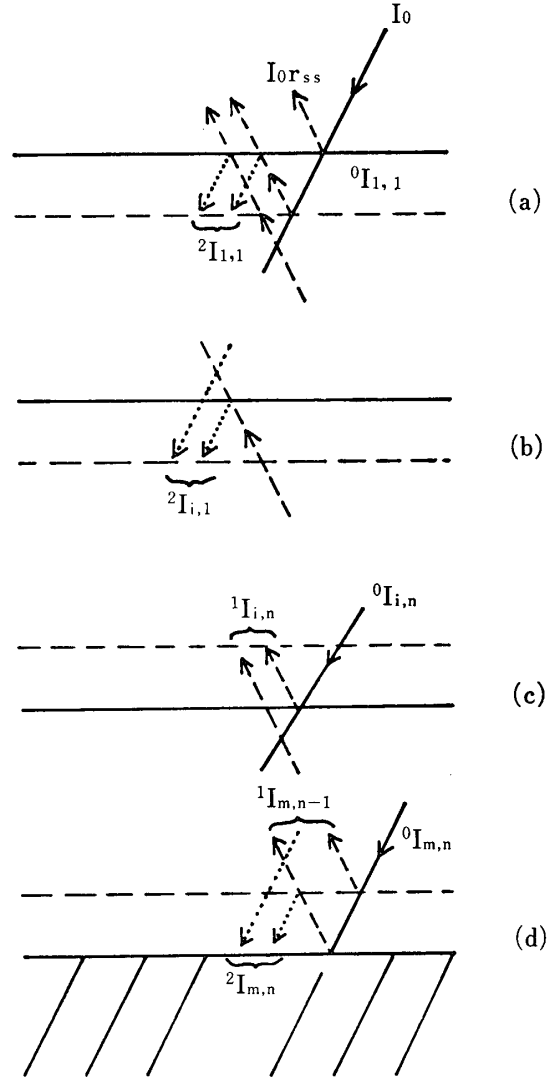


図 1 乳剤に入射した光の多重反射過程
—; 零次光, ---; 一次反射光, ...; 二次反射光

$$+ {}^1I_{m,n}(1 - a_m)(1 - r_m) \quad (5)$$

同様に、 i 番目の乳剤の n 層に入射する一次反射光は (6) 式で表わせる (図 1-c)。

$${}^1I_{i,n} = {}^0I_{i,n}(1 - a_i)r_{i+1} + {}^1I_{i+1,1}(1 - a_{i+1})(1 - r_i) \quad (6)$$

2-3 二次反射光

最上層の乳剤の1層に入射する二次反射光 ${}^2I_{1,1}$ は、この層に入射した一次反射光が表面で反射された光であり、乳剤の内表面反射率を r_s として、(7) 式で表わせる。

$${}^2I_{1,1} = {}^1I_{1,1}(1 - a_1)r_s \quad (7)$$

i 番目の乳剤の 1 層に入射する二次反射光 ${}^2I_{i,1}$ は、この層に入射した一次反射光が直上層で反射した光 ${}^1I_{i,1}(1-a_i)r_{i-1}$ と直上層を透過した二次反射光 ${}^2I_{i-1,n}(1-a_{i-1})(1-r_i)$ の和であるから (8) 式となる。

$${}^2I_{i,1} = {}^1I_{i,1}(1-a_i)r_{i-1} + {}^2I_{i-1,n}(1-a_{i-1})(1-r_i) \quad (8)$$

以下、三次、四次反射は、それぞれ一次、二次反射光と全く同様に表わすことができ、 i 番目の乳剤の 1 層に入射する全光量 $I_{i,1}$ および吸収光量 $A_{i,1}$ は (9), (10) 式より求められる。

$$I_{i,1} = \sum_{j=0}^{\infty} {}^jI_{i,1} \quad (9)$$

$$A_{i,1} = a_i I_{i,1} \quad (10)$$

3. 多重反射モデルの検討

3-1 解析解との比較

多重反射モデルによって得られる光量分布は、乳剤の分割数 n および反射次数 j を充分大きく採れば、同じ仮定のもとで解析的に求めた分布と一致するはずである。乳剤を等方完全散乱体とみなした単一乳剤層内の光量分布は解析的に求められている²⁾。厚さ X の乳剤の表面を原点として光の入射方向を正にとれば、乳剤内の入射光成分 I_f と反射光成分 I_b は (11), (12) 式で与えられる。

$$dI_f/dx = SI_b - (S+K)I_f \quad (11)$$

$$dI_b/dx = (S+K)I_b - SI_f \quad (12)$$

ここで、 S , K は、それぞれ乳剤の散乱係数、吸収係数である。境界条件は (13), (14) 式で表わせる。この連立方程式を解けば、乳剤表面から x の距離における全光量 I_x は (15) 式となる。

$$(I_f)_{x=0} = I_0(1-r_{ss}) + r_s(I_b)_{x=0} \quad (13)$$

$$(I_b)_{x=X} = R_b(I_f)_{x=X} \quad (14)$$

$$I_x = I_f + I_b = I_0(1-r_{ss}) \frac{C_1 e^{b'(X-x)} - C_2 e^{-b'(X-x)}}{C_3 e^{b'X} - C_4 e^{-b'X}} \quad (15)$$

ここで、(15) 式の係数は、それぞれ次式を表わす。

$$\begin{cases} C_1 = 1 + a + b - (1 + a - b)R_b \\ C_2 = 1 + a - b - (1 + a + b)R_b \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_3 = a + b + (a - b)r_s R_b - r_s - R_b \\ C_4 = a - b + (a + b)r_s R_b - r_s - R_b \\ a = (S + K)/S \\ b = (2SK + K)^{1/2}/S \\ b' = (2SK + K)^{1/2} \end{cases}$$

多重反射モデルにおける光学パラメーター r , a と K , S の関係は、 n を充分大きくとれば、それぞれ (16), (17) 式で表わせる。

$$r = 1 - e^{-(SX/n)} \doteq SX/n \quad (16)$$

$$a = 1 - e^{-(KX/n)} \doteq KX/n \quad (17)$$

$r_{ss}=0$, $r_s=R_b=0.1$, $nr=1.0$, $na=0.5$ と置いて n を変えて計算した光量分布を、(15) 式より求めた分布と比較して図 2 に示した。 n が大きくなるに伴って多量反射モデルによる計算値が解析値に近づくことがわかる。計算に取入れる反射次数 j による誤差は、 n および反射率が大きいときに大きくなるが、 $j > 20$ とすれば 0.01% 以内に入る。

3-2 光学パラメーターの計算

乳剤の光学的特性は個々の乳剤によって異なるので、実際に感光材料の乳剤層中の光量分布を見積るには、光学パラメーターを決定しなければならない。簡単に測定できる感光材料の光学的特性

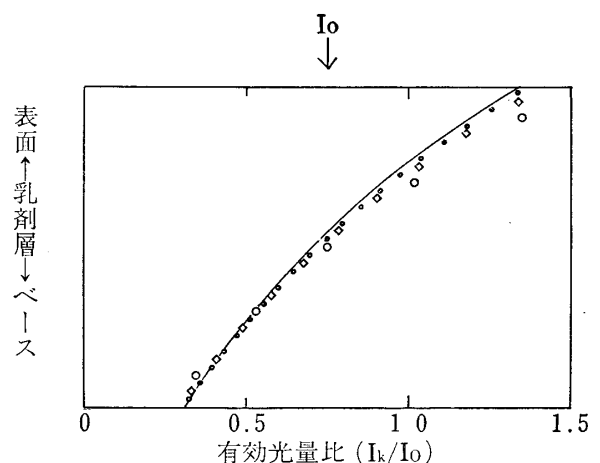


図 2 乳剤層中の光量分布の多重反射モデルによる計算値と解析解との比較

実線；乳剤の厚さを $5 \mu\text{m}$ として (15) 式で計算した曲線 ○； $n=5$, ◇； $n=10$, ●； $n=20$
 $nr=1.0$, $na=0.5$, $r_{ss}=0.04$, $r_s=R_b=0.10$

は反射率と透過率である。

単層塗布乳剤の表面から散乱反射する光は、照射光が乳剤の外表面で反射した光 $I_0 r_{ss}$ 、と表面第1層に入射した一、三、……次反射光が表面から透過した光の和であるから、(18) 式で表わせる。

$$I_r = I_0 r_{ss} + (1-a)(1-r_s) \sum_{j=1}^{\infty} (2j-1) I_1 \quad (18)$$

従って、表面の反射率 R_s は (19) 式で求められる。

$$R_s = I_r / I_0 = r_{ss} + (1-a)(1-r_s) \sum_{j=1}^{\infty} (2j-1) I_1 / I_0 \quad (19)$$

同様にして、透過率 T_b は (20) 式で求められる。

$$T_b = I_t / I_0 = (1-a)(1-R_b) \sum_{j=0}^{\infty} 2j I_n / I_0 \quad (20)$$

一般に、 r_{ss} 、 r_s および R_b は乳剤の特性には無関係と考えてよく、これらのパラメーターが既知であれば、(19)、(20) 式より r と a を決定することができる。

4. 特性曲線の理論計算

本報では、ハロゲン化銀粒子の光吸収および潜像核成長過程を単純な確率過程として扱う⁵⁾。乳剤表面から k 番目の単位層の単位面積当りの吸収光子数を Q_k 、ハロゲン化銀粒子を N とすれば、この層中の1個のハロゲン化銀粒子の平均吸収光子数 $q_k = Q_k / N$ である。吸収された光子の潜像形成に寄与する確率(銀原子生成の量子収率)を α として、 l 個の銀原子から成る潜像が形成される確率 $P(l)$ は (22) 式の Poisson 分布で与えられる。

$$P(l)_k = e^{-\alpha q_k} (\alpha q_k)^l / l! \quad (22)$$

l_c 個以上の銀原子から成る潜像を持ったハロゲン化銀粒子はすべて現像によって還元されるとすれば、 k 番目の単位層中で還元されるハロゲン化銀粒子の割合 $[Ag]_k$ は (23) 式となる。

$$[Ag]_k = \sum_{l=l_c}^{\infty} P(l)_k = 1 - \sum_{l=0}^{l_c-1} P(l)_k \quad (23)$$

乳剤全体の還元される粒子の割合を相対濃度とす

れば、相対濃度 D は (24) 式で求められる。

$$D = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n [Ag]_k \quad (24)$$

露光量と各単位層の吸収光量の関係は (10) 式で求められるから、露光量と相対濃度の関係、即ち特性曲線が計算できる。

一般的実用感光材料を扱う場合には、これにハロゲン化銀粒子サイズ分布を考慮すればよい⁶⁾。

5. 実験結果との対応

5-1 実験方法

感光材料には、未増感の単分散立方体純臭化銀乳剤(粒径 0.3μ 、写真1)を 0.1 M/l 亜硝酸ナトリウム水溶液 (20°C) に5分間浸漬し、室温で送風乾燥したものを使用した。光源に、150 W 高圧水銀灯と東芝色ガラスフィルター VY-43+V-40 の組合で得られる 435 nm の単色光を使い、感光材料に Kodak step tablet No.3 を密着して30秒間露光した。現像処理は、M-AA-1 表面現像液を用い、ジュワー瓶中 (20°C) 間欠攪拌方式で5分間現像し、定着、水洗後乾燥する標準的方法で行った。露光量および写真濃度の測定には、それぞれ真空熱電対放射計 RMS-8 (日本分光) および拡散透過濃度計 TD102 (Macbeth) を用いた。

露光光源の波長 435 nm における感光材料の反射率および透過率の測定は、それぞれ分光光度計 QV-50 (島津製作所) および 139 (日立製作所)

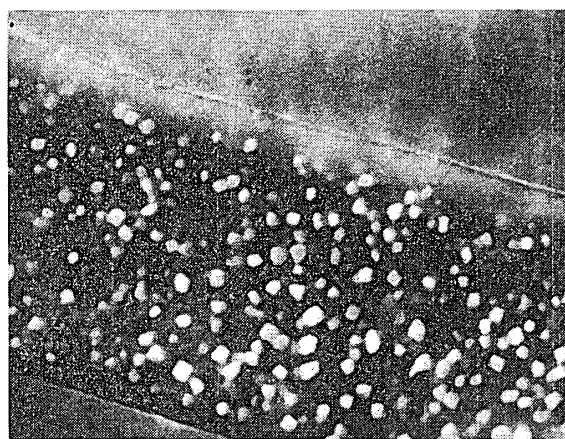


写真1 試料乳剤の断面の走査電顕写真 $\times 7500$

に付属積分球を用いて行った。測定値は、それぞれ平行光に対する拡散反射率および拡散透過率である。標準反射試料には、Al 板に充分厚く蒸着した MgO 表面を、反射率 97% として用いた。

5-2 光学パラメーターの決定

乳剤の外表面反射率 r_{ss} 、内表面反射率 r_s およびフィルムベース内表面反射率 r_b は実測困難なので、ゼラチンおよびフィルムベースの屈折率から推定した。ゼラチンの屈折率⁷⁾が 1.51 であるから、平行光に対する反射率 r_{ss} は 0.04 と見積れる。フィルムベースの屈折率⁸⁾もゼラチンの屈折率とほぼ同じ値 (1.48~1.50) なので、ゼラチンとフィルムベース界面での反射は無視してよい。 r_s 、 r_b は散乱反射光に対する反射率であり、乳剤層中での散乱光の特性が分からなければ正確に見積ることが難しいので、本報では、 $r_s=r_b \doteq 0.10$ とした。

乳剤層を透過した光の一部はフィルムベース内表面で反射し、残る部分はフィルムベースを透過し、フィルム支持板で反射して再び乳剤層に入射する。従って、乳剤裏面の反射率 R_b は支持板の反射率 r_p に依存する。 R_b と r_p の関係は次のようにして求められる。図 3 に示したように乳剤

裏面からの総反射光 I_d はくり返し反射光 I_{d0} 、 I_{d1} 、 \dots の和である。フィルムベースに入射した光 I^0 がフィルムベース内表面で反射した光 I_{d0} は $I_0 r_s$ である。支持板で 1 回反射して乳剤に入射する光 I_{d1} は (25) 式となる。

$$I_{d1} = I_0' (1 - r_0) r_p (1 - r_s) \quad (25)$$

同様に、支持板で j 回反射してから乳剤層に入射する光は (26) 式で表わせる。

$$I_{dj} = I_0' (1 - r_b) r_p (1 - r_s) (r_s r_p)^{j-1} \quad (26)$$

$r_s r_p < 1$ であるから、総反射光量 I_d は (27) 式となる。

$$\begin{aligned} I_d &= I_0' \{ r_b + (1 - r_b) (1 - r_s) r_p \sum_{j=1}^{\infty} (r_s r_p)^{j-1} \} \\ &= I_0' \{ r_b + (1 - r_b) (1 - r_s) r_p / (1 - r_s r_p) \} \end{aligned} \quad (27)$$

従って、乳剤裏面の反射 R_b は (28) 式から求められる。

$$R_b = r_b + (1 - r_b) (1 - r_s) r_p / (1 - r_s r_p) \quad (28)$$

本報では、乳剤の透過率 T_b および、反射率の異なる 3 種類の支持板を用いたときの反射率 R の計算値が実測値に一致するまで試行錯誤を繰返すことで r および a を決定した。表 1 に、 $n=20$ 、 $r=0.065$ 、 $a=0.026$ と置いて計算した結果を実測値と比較して示した。乳剤の平面性に起因すると思われる測定誤差が $\pm 0.2\%$ 程度あることを考慮すれば、計算値と実測値はよく一致していると言える。支持板に黒色ベルベットおよびバライタ紙を用いたときの乳剤層中の光量分布の計算結果を図 4 に示した。裏面からの反射光の寄与が大きい印画紙等の光量分布は比較的フラットになることがわかる。

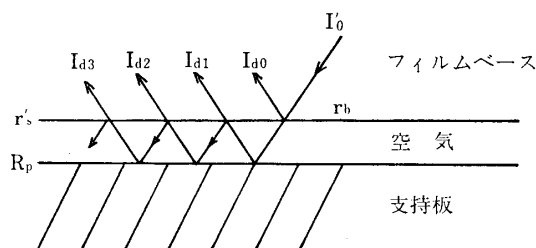


図 3 乳剤裏面からの散乱反射光に対するフィルム支持板の影響

表 1 乳剤の反射率および透過率の計算値と実測値の比較 $n=20$, $r=0.065$, $a=0.026$

支持板反射率	R_b	反射率 (実測) (計算)		透過率 (実測) (計算)		吸収率 (計算)
黒色ビロード 3%	12.5%	39.6%	39.71%	—	21.17%	39.12%
灰色紙 31	36.9	41.1	41.20	—	16.99	41.81
バライタ紙 90	90.6	46.1	46.05	—	3.37	50.57
(透過)	10	—	39.57	21.3	21.55	38.88

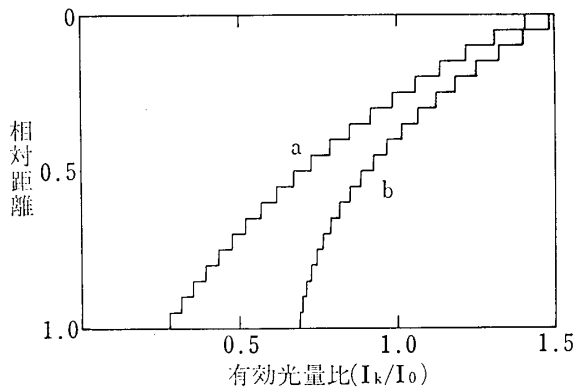


図 4 試料乳剤の反射率および透過率から計算された光量分布

(a); $R_b=0.125$, (b); $R_b=0.906$
 $r_s=0.10$, $r=0.065$, $a=0.026$, $r_{ss}=0.04$

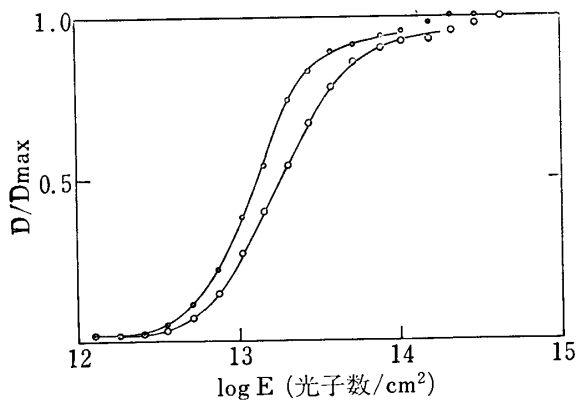


図 5 試料乳剤の特性曲線

○; 支持板反射率 3%, ●; 支持板反射率 90%

5-3 近似特性曲線と実測曲線の比較

図 5 に、露光時の支持板に黒色ベルベットおよびバライタ紙を用いたときの実測曲線を示した。バライタ紙を用いたときの曲線は実効感度およびガンマが高くなっており、裏面からの反射光の寄与が大きいことを示している。

特性曲線の計算に必要なハロゲン化銀粒子数 N は、試料乳剤の銀量 $480 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と立方体臭化銀粒子サイズ（一辺 $0.3 \mu\text{m}$ ）から 4.78×10^9 個になる。量子収率 α を 0.0025 とし、現像可能な最小潜像サイズ l_c をパラメーターとして計算した曲線を図 6-a, b に示した。図 6-a, b は、それぞれ図 4 の光量分布 a , b を用いて計算したものである。図 6-a の点線で示した曲線は吸収光量

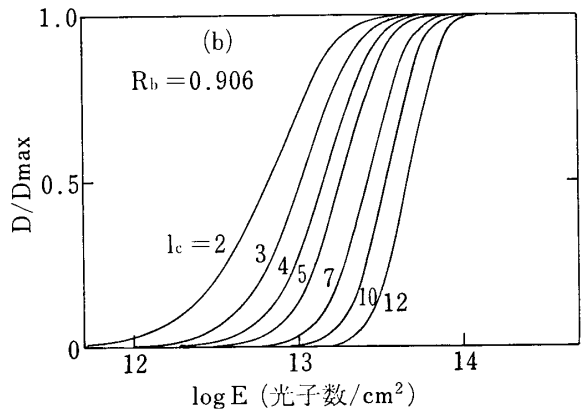
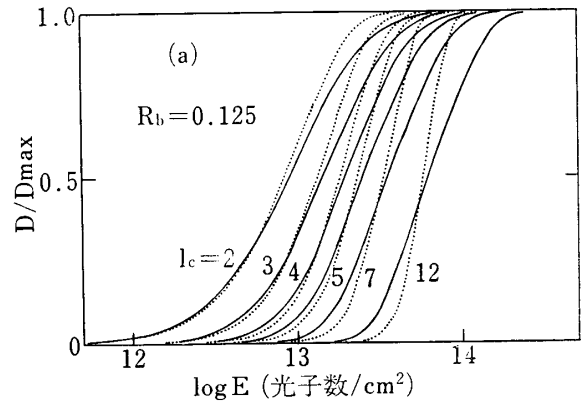


図 6 計算により求めた特性曲線

(a); 支持板反射率 3%

(b); 支持板反射率 90%

点線：光量分布を無視した特性曲線

の平均値を使った、即ち光量分布を無視したときの特性曲線である。光量分布を考慮することによってガンマは低下し、実測曲線に近い形になる。図 4 と比較すれば明らかのように、光量分布がフラットであればガンマは大きくなるという当然の結論に達する。

実測曲線はいずれも $l_c=3$ 、即ち現像可能な最小潜像サイズと考えられている $\text{Ag}_4^{+5)}$ の曲線に最も近く、妥当な結果が得られた。

因に、光量分布を考慮した特性曲線の計算に要する時間は、CASIO-FP-1100 で倍々精度にて平均 15 分程度であり、OKITAC-50 DOS で 16 秒程度である。

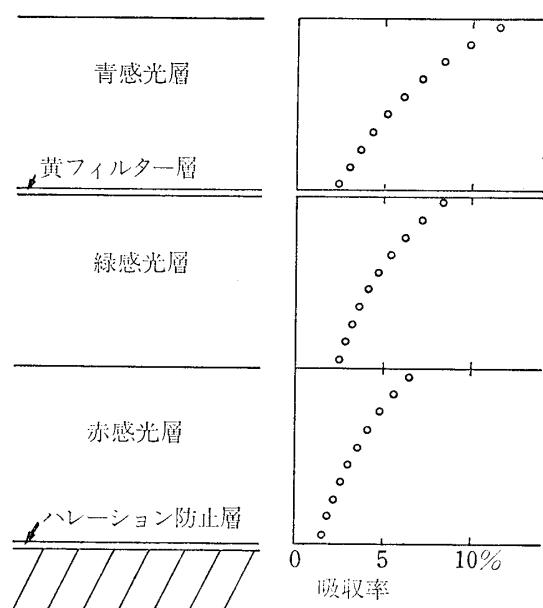


図 7 カラー感光材料の層構造と3感光層の吸収光量分布の計算例

$$r_{450}=0.057, r_{550}=0.048, r_{650}=0.044 \quad a_{450}=a_{550}=a_{650}=0.10, n=10, R_b=0.03$$

6. 考 察

以上、厚みを持った実用感光材料の特性曲線を理論近似するのに必要な乳剤層中の有効光量分布を推定する方法として、多重反射モデルを検討した。本報での多重反射モデルの扱いは、計算機処理を前提としており、数学的取扱いは全く必要とせず、また多層塗布乳剤へ容易に拡張できることが特長である。多層塗布乳剤に適用する場合には、各乳剤層の光学パラメーターを決定することが難しいので、ここでは、カラー感光材料を単純化したモデル感光材料を想定し、3色光の吸収光量分布を試算した例を示しておく。カラー感光材料の基本構成は、図7に示したように、青、緑、赤感光層、黄色フィルター層およびハレーション防止層から成っている。各感光層が対応する色光のみ吸収し、他の色光は散乱反射することを考慮し

て計算した結果を図7に示した。光学パラメーター r は露光の波長に依存する。青色光 (450 nm)、緑色光 (550 nm) および 赤色光 (650 nm) における r の値を前節に示した方法で推定して用いている。3感光層の対応する色光の吸収率は等しいとした。下層の乳剤の吸収光量は、上層で吸収されないにもかかわらず、かなり減少することがわかる。緑感乳剤層の光量分布が他の層に比してフラットになっており、高ガンマになる傾向のあることが推測できる。

各感光層の乳剤を個々に塗布した試料が作れるならば、各層の光学パラメーターを正確に決定できるので、感光材料製造メーカーにおいては本報で示した取扱いにより感光材料設計に有用な知見を得ることができよう。

謝辞 本研究に御助言頂いた本学浜野裕司教授に、また電子計算機処理に協力された皆川栄光氏(昭和 55 年度卒研生)に謝意を表します。

引用文献

- 1) B. E. Bayer and J. F. Hamilton: J. Opt. Soc. Am., **55**, 439 (1965). J. F. Hamilton and B. E. Bayer: *ibid.*, **55**, 568 (1965); *ibid.*, **56**, 1088 (1966).
- 2) 小口正信, 大塚正男: 日写誌, **45**(1), 24 (昭和 57).
- 3) G. C. Farnell: J. Photogr. Sci., **7**, 83 (1959).
- 4) F. R. Clapper and J. A. C. Yule: J. Opt. Soc. Am., **43**, 595 (1953). F. C. Williams and F. R. Clapper: *ibid.*, **43**, 600 (1953).
- 5) J. H. Webb: *ibid.*, **29**, 314 (1939); *ibid.*, **38**, 312 (1948). A. E. Ames: Photogr. Sci. & Eng., **17**, 153 (1973). M. Kawashaki, S. Fujiwara and H. Hada: *ibid.*, **22**, 290 (1978).
- 6) G. C. Farnell: J. Photogr. Sci., **24**, 169 (1976).
- 7) Handbook of Chemistry and Physics, 54th ed., Hodgman (1973).
- 8) 辻延雄: 写真工学の基礎 (銀塩写真編), 日本写真学会編, コロナ社 p. 223 (1978).