

AFMフォースカーブ法によるハロゲン化銀微結晶表面の研究(2) :

pH 環境とゼラチン種による表面特性の変化

AFM Force Curve Study on the Surface of Silver Halide Microcrystals(2):
The Dependence of Surface Characteristics on pH and Gelatin Type

鈴木 克彦* 石川 貞康*
Suzuki, Katsuhiko Ishikawa, Sadayasu

The surface characteristics of silver halide microcrystals used in photographic systems were investigated in aqueous media, using the force curve method of atomic force microscopy (AFM). The thickness of the gelatin layer adsorbed on the crystal surface was directly estimated using this method of AFM in aqueous media. It was found that the thickness of the gelatin layer depends on the pH of the aqueous media and the gelatin type, and that the minimum thickness of the gelatin layer is at the isoelectric point of the gelatin. It can be deduced that the repulsive force effect originating from the gelatin layer has a minimum value at the isoelectric point, so that the crystal is attracted to the surfaces of other crystals and to other surfaces.

1 はじめに

前報¹⁾において筆者らは原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy ; AFM) を用いた一つの実験手法であるフォースカーブ法によってゼラチン吸着層が臭化銀結晶表面に特徴的な性質、すなわち反発力と付着力をもたらすことを明らかにし、フォースカーブ法のハロゲン化銀科学への適用が有用となりうることを示した。

フォースカーブ法はコロイド科学の分野で、コロイド粒子表面の特性研究に用いられている実験手法であり²⁾⁻⁴⁾、試料表面とプローブチップ表面の間に働く力、すなわち表面間力を測定して、固体表面の特性を解析する手法である。表面相互作用の in situ 測定をマイクロ、ナノスケールで種々の溶媒中に行なうのに便利である。しかし、コロイド科学の分野以外では、一般的にフォースカーブは像観察の条件設定手段として補助的に用いられているものであり、ハロゲン化銀への適用研究例も無かった。

ハロゲン化銀科学において、結晶表面の物理的特性が、ハロゲン化銀粒子の関与する種々の現象、例えば粒子凝集や粒子付着のような現象と関連して、大きな関心事であることは前報で述べた通りである。

本研究において筆者らは、ゼラチン吸着層による反発力領域すなわち吸着ゼラチン層の厚さに着目し、測定 pH 環境およびゼラチンの種類の違いを中心に、環境による表面特性の変化を調べた。

2 フォースカーブ法について

フォースカーブ法の原理について説明する。カンチレバー先端に備えられたチップと、試料を周期的往復運動によって近付いたり遠ざけたりすることにより、チップと表面の間には表面間力すなわち引力と斥力が働く。この引力と斥力はカンチレバーのたわみあるいは反りとして検知することができ、カンチレバーの変位とそのバネ定数から、力の大きさを求める事ができる。このようにして、試料表面に働く表面間力をチップとの間の距離と相関付けて解析することができる。

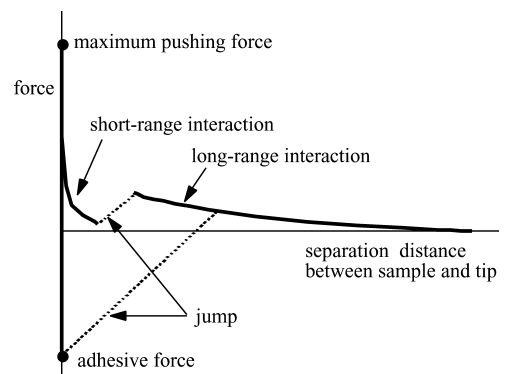


Fig. 1 Illustration of force curve.

フォースカーブ法により得られる情報には、近距離の相互作用、長距離の相互作用、付着力等があるが、本研究においては特に近距離の相互作用、すなわち近距離反発力について着目した。

* CI カンパニー IC 事業部 CM 開発センター

3 実験

3.1 試料調製

一般的なダブルジェット法により平板状の臭化銀乳剤を作成した。乳剤 200g 中に 0.353mol の AgBr と 7.0g のゼラチンを含むように調製し、この乳剤を用いて次の試料を作成した。

(1) ゼラチン除去試料

乳剤を 100 倍の容積の純水で希釈し、遠心分離を行なって上澄みをデカンテーションにより除去する過程を 5 回くり返したのち、沈澱物を純水に分散し、Indium Tin Oxide (ITO) ベースにスパークで塗布し、純水でリンスした後、乾燥させた。

(2) ゼラチン再吸着試料

ゼラチン除去試料を 1% のゼラチン溶液に 30 分浸漬後、純水でリンスして乾燥させた。

再吸着に用いるゼラチンは通常のアルカリ処理ゼラチン (等電点 pH は 5.0) の他に、アミノ基の 90% 以上をフェニルカルバモイルで修飾した当電点 pH4.6 のゼラチン (PC ゼラチン) を用いた。

3.2 フォースカーブ測定

フォースカーブ測定は純水中、または必要に応じて pH や Br⁻濃度、塩濃度を調整した水溶液中で、Nanoscope III (Digital Instruments 社製) AFM システムと市販の Si₃N₄ カンチレバー (バネ定数 0.12N/m、チップ先端の曲率半径 40nm) および D スキャナー (最大観察領域 12.0 μm 四方) を用いて、スキャンスピード 200nm/秒で実施した。試料は Drake らの方法⁵⁾を参考に水系中に保持した。カンチレバーマウントに透明板を取り付け、純水または水溶液は透明板と試料ホルダーの間に表面張力で保持されるようにした。測定に先立って像観察を行ない、観察された AgBr 平板粒子の主平面上にフォースカーブ測定点を置いた。

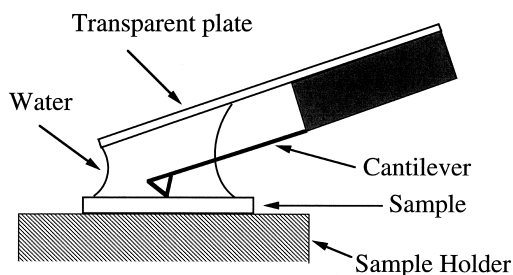


Fig. 2 Force curve measurement in water.

4 結果と考察

4.1 近距離フォースカーブにおける反発力領域

Fig. 3 に純水中のゼラチン除去試料とゼラチン再吸着試料の近距離フォースカーブ例を示す。ゼラチン再吸着

試料の近距離フォースカーブにおいては、数 10nm オーダーの厚さをもつ非直線領域が存在することがわかる。一方、ゼラチン除去試料ではこのような非直線領域は見られない。

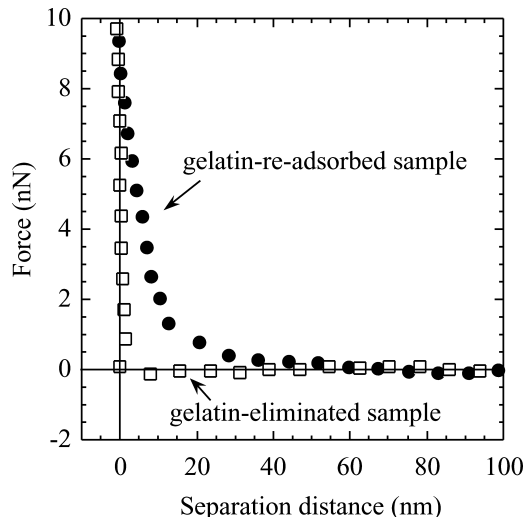


Fig. 3 Short-range force curves of the gelatin-eliminated sample and gelatin-re-adsorbed sample.

前報で検証したように、ゼラチン再吸着試料における非直線領域は、結晶表面上に吸着しているゼラチン層を、プローブチップがプレスダウンする過程を示すことが示唆される。推定されるモデルは Fig. 4 に示すようなものである。

チップ先端がゼラチン表面に達するまではフォースカーブは直線的である。次に柔らかいゼラチン層に食い込んでいく過程において、チップはゼラチン層から反発力を受けフォースカーブは非直線的となる。チップ先端が結晶表面に到達するとそれ以降フォースカーブは再度、直線的になる。

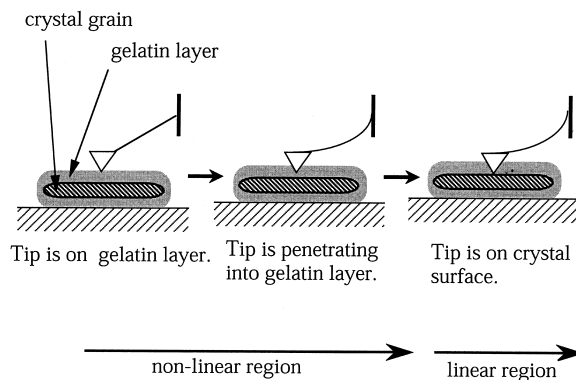


Fig. 4 Model for non-linear force curve region.

このようにして結晶表面に吸着しているゼラチン層厚はフォースカーブの非直線領域の厚さとして測定可能である。

4.2 pHおよびゼラチン種によるゼラチン層の変化

Fig. 5およびFig. 6にゼラチン吸着層厚のpH依存性を示す。Fig. 5は当電点5.0の通常のアルカリ処理ゼラチンを再吸着させた試料のデータ、Fig. 6は当電点4.6のPCゼラチンを再吸着させた試料のデータである。

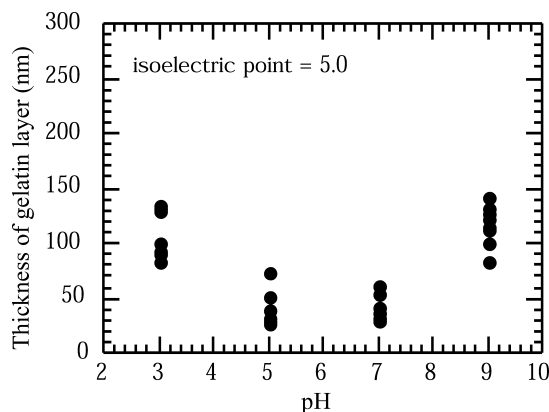


Fig. 5 pH dependence of the thickness of gelatin layer (alkali-processed gelatin).

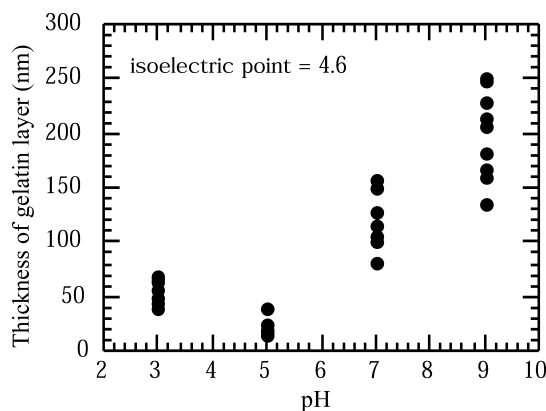


Fig. 6 pH dependence of the thickness of gelatin layer (PC gelatin).

図に示した結果からゼラチンの等電点近傍でゼラチンの吸着層の厚さが最小となっていることがわかる。逆に言えば、等電点を外したpHではゼラチン層による反発力がより広範囲に及ぶということになる。このpHに依存する現象は、ゼラチンのスウェル特性⁶⁾と傾向が一致しており、吸着しているゼラチン層が膨張すること起因すると推測できる。

等電点近傍ではゼラチン層が最も収縮しており、反発力のおよぶ表面間距離は最も短く、また同程度の距離まで接近した場合の反発力は最も小さい。このような粒子

表面の特性は粒子凝集や付着に大きく影響するものであると考えられる。すなわちゼラチン等電点pHの環境下では、ゼラチン吸着層による反発効果が小さい分、凝集や付着といった現象につながり得る粒子同志あるいは粒子と他の物質表面の接近が起こりやすいということが示唆される。

ゼラチンの収縮モデルについてFig. 7に示す。

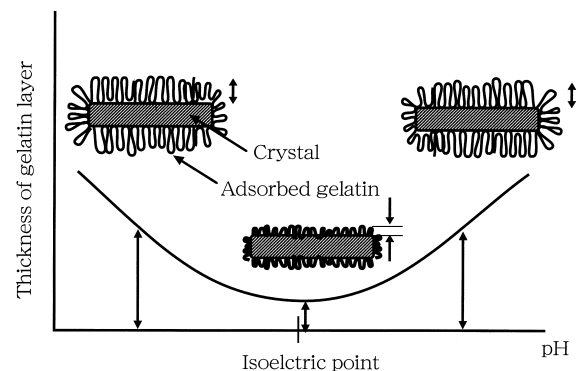


Fig. 7 Model for pH dependence of the thickness of gelatin layer.

またPCゼラチンでは極小値が低pH側にシフトしており、アミノ基修飾による等電点シフトに対応しているものと考察される。

4.3 Br⁻濃度、塩濃度に対するゼラチン層厚の依存性

通常のアルカリ処理ゼラチン再吸着試料を用いて、測定環境のBr⁻濃度および塩濃度を制御し、ゼラチン吸着層厚の変化を測定した。結果をFig. 8およびFig. 9に示す。

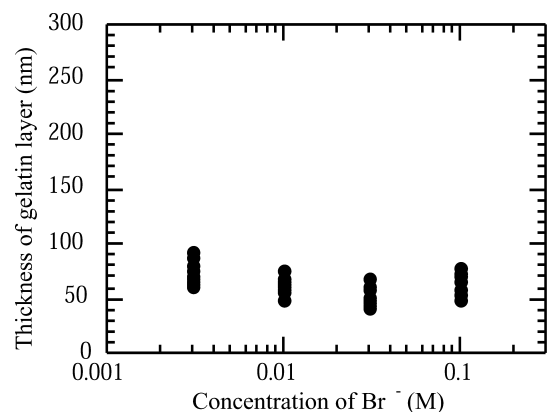


Fig. 8 Dependence of gelatin layer thickness on Br⁻ concentration.

Br⁻濃度および塩濃度は実際の写真乳剤調製において取りうる数値範囲で実験を行った。

Fig. 8およびFig. 9に示されるようにゼラチン吸着層の厚さはBr⁻濃度によってはほとんど変化せず、塩濃度の高濃度側で膨張の傾向が見られる。

塩濃度の影響についてはさらなる検討による解釈が必要であるが、塩によってゼラチンのスウェルが促進されるという知見もあり、⁶⁾ 妥当な結果だと思われる。

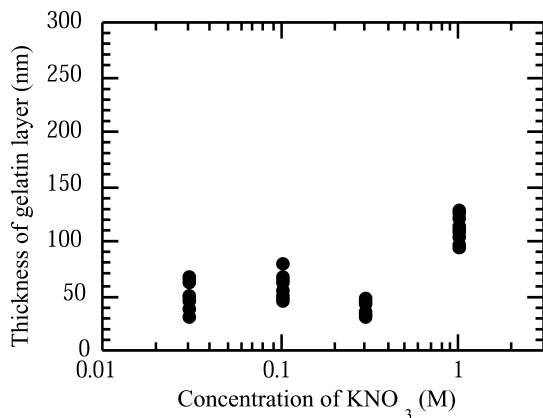


Fig. 9 Dependence of gelatin layer thickness on KNO₃ concentration.

5 まとめ

本研究において実際に AFM フォースカーブ法を、ハロゲン化銀表面特性の環境要因依存性研究に適用し、pH、ゼラチン種類、Br⁻濃度、塩濃度による表面特性の変化すなわち吸着ゼラチン層厚の変化を調べることができた。

検討したパラメータの中で、反発力を有するゼラチン層厚への影響は、pH とゼラチン種類が大きい事が分かった。

凝集や付着といった写真乳剤検討の中でしばしば出くわす問題に対して、ゼラチン層が有する反発力は大きな影響があることが推測され、本研究はそういった問題に対する解決手段に結びつく要因を提供するものと考えます。今後さらに本研究を拡張して、平板粒子の主平面と側面の表面特性差異、面方位による特性の違い、および増感色素や抑制剤吸着による粒子表面特性の変化など種々の項目にフォースカーブ法を適用し、乳剤性能の改良に役立てていくことが可能であると考えます。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なる御助言をいただきました京都大学東谷公教授に感謝いたします。

●参考文献

- 1) 鈴木克彦 石川貞康, KONICA TECHNICAL REPORT, 14, 5 (2001).
- 2) K. Higashitani, and K. Ishimura, J. Chem. Eng. Japan, 30, 52 (1997).
- 3) Y. Kanda, T. Nakamura, and K. Higashitani, Colloids Surf. A, 139, 55 (1998).
- 4) Y. Kanda, S. Iwasaki, and K. Higashitani, J. Colloid Interface Sci., 216, 394 (1999).
- 5) B. Drake, C. B. Prater, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T. R. Albrecht, C. F. Quate, D. S. Cannel, H. G. Hansma, and P. K. Hansma, Science, 243, 1586 (1989).
- 6) P. I. Rose, "The Theory of the Photographic Process", 4th ed. by T. H. James, Macmillan, New York, 1977, Chap. 2.