

「ワイゲルト効果」の研究(第二報)

主に光-鹽化銀に就いて

今 堂 健 雄

緒言

1919年 Weigert¹⁾には光鹽化銀のヂェラチン乳劑の膜を直線偏光にて excite して一種の新しい効果を呈することを見出した。即このものは少くとも光學的に單軸結晶の性質を持ち、excite の偏光の電氣ベクトルと磁氣ベクトルの方向とにより光の吸収の度を異にし、又それ等の方向により傳播の速度を異にし、所謂、ダイクロイズム(吸収常數の差及び重屈折(屈折率の差)の現象を呈する。更に Weigert²⁾は特殊の色素にて染めたコロジオン膜も同様に直線偏光によつて光學的異方性を呈することを見出した。彼は寫眞乾板の感光劑に用ふる色素 pinacyanol, pinachrom pinaverdol, orthochrom 及び cyanin 等について是を認めた。堀場及今堂³⁾は硝酸銀のヂェラチン乳劑を作り僅かの鹽素イオンの存在するとき是を強い光にあてれば硝酸銀は還元して黄色或は褐色に色付く、この色付いたもの(この場合純銀膠質とまではなつてゐなくとも普通の光鹽化銀よりは更に還元の進んだ状態にあるものが出來てゐる)並に鹽化水銀を光によつて還元したものはこの偏光の効果(Weigert 効果)を呈することを認めた。Zocher 及 Coper⁴⁾は臭化銅も又この効果を呈することを見出した。最近著者⁵⁾は約 1800 種の色素についての効果を研究し、そのうち數百種のものが Weigert 効果を呈するのを見出した。

効果を呈する膜を半影式の偏光計にて觀測するに polariser を出て

(92) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究(第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

来る直線偏光がこの膜の電気ベクトルの方向(e-方向)及び磁気ベクトルの方向(m-方向)とに對し同じ分ベクトルに分れて入射せしめれば、即ち polariser を出て来る偏光の電気ベクトルの方向が膜の e- 及び m- 方向と 45° をなす様に膜の位置を加減する。このとき e- 及び m- 方向によつて吸収の割合が異なるのであるから analyser を覗いて兩半圓の明るさが異つて来る。兩半圓の明るさを一樣にする爲に analyser を回轉する。この回轉角度からダイクロイズムの量を知ることが出来る。兩半圓の明るさを一樣にする爲に analyser を e- 方向の方に回轉すれば効果は正であり。それと反對の方向(m- 方向)の方に回轉すれば効果は逆である。又 Babinet 等の compensator を用ひてその縞の移動から、Brace 等の半影式の compensator を用ひてその回轉角度から重屈折の量を知ることが出来る。ダイクロイズム並に重屈折は excitation に用ふる偏光の色によつて大いにその趣が異ると共に、觀測の色によつても大いにその分散の度を異にする。

著者は主に光-鹽化銀につき是を偏光スペクトルにて excite して是を赤、570, 546, 436 $\mu\mu$ の色にて主にダイクロイズムを觀測し、excitation の色及び觀測の色に對する効果の分散度を見兼ねてそれ等の色の間の關係を研究した。

實驗方法

この實驗に於ては次の三種の乳劑から作つた感光膜を用ひた。

1. Valenta の處方^{*}による鹽化銀乳劑

* 硝酸銀	3.2 瓦	ゼエラチン	96 瓦	酒石酸	0.28 瓦
枸橼酸	0.8 瓦	鹽化アモモニウム	0.28 瓦	重曹	0.14 瓦
水	16 立方糎	水	70 立方糎	水	0.18 瓦
					14 立方糎

の三者を暗室中にて 50°C にて混合して作るのである。

(今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究(第二報) 主に光-鹽化銀に就いて (93)

この乳劑は焼付紙 P.O.P. 等の如きものであつて, Weigert はこの乳劑から作つた感光膜によつて最初に偏光による光學的異方性を見出したのである。

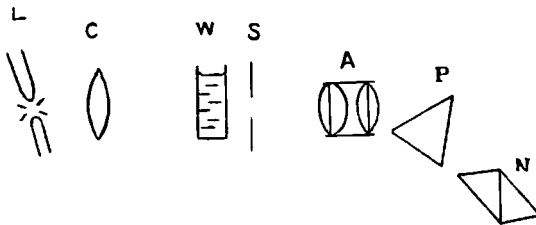
2. Valenta の處方によらず、單に硝酸銀、鹽化ナトリウム、ヂエラチン及び水を種々の割合にとり 50°C にて混合して作つた乳劑、

3. 更に特別に鹽化物を加へず。單に硝酸銀、ヂエラチン及び水とて以て作つた乳劑、

三者何れの場合にも用ひた水は蒸溜水にて多少の Cl-イオンを含有してゐる。

上に述べた如き處方の乳劑を更にヂエラチン—ゾルにて薄め、硝子板上に薄く布く。是を充分乾かした後太陽の光又はアーク燈に曝して還元しヂエラチンを分散媒とする光-鹽化銀或は銀の膠質を得る。Valenta の處方によるものが最も光に對して感度強く太陽の直射に曝

第 一 圖



(94) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

して數分にして濃い赤褐色の透明膜となる。2及び3の場合はそれよりも遙かに感光度小である。かくして光に曝した膜は凡て直線偏光によつて光學的異方性を示すに至るのである。次に是等の感光膜を直線偏光のスペクトルにて excite するに第一圖の如き装置を用ひた。

L: 光源にて炭素孤燈。

C: コンデンサー。

W: 水槽にて熱線を遮斷する。

S: スリットにてその開きは 3 mm。

A: 焦點距離 18 cm. の寫真用レンズ。

P: 硝子プリズム。

N: ニコル プリズム。

F: 感光膜。

F の位置に偏光した連續スペクトルの像が出来る。そのスペクトルの長さは約 4 cm. である。こゝに上に述べた感光板を置き一定時間偏光スペクトルに曝す。この際入射スペクトルの光束は發散して居り、從つて F の感光板を凡ての波長の入射光に對して垂直の位置に置くことは不可能なるも生ずるスペクトル像は長さ約 4 cm にてプリズムに至る距離に比して小ざく大體各色の光が感光膜に垂直に入射すると見做される。

實驗結果

Valenta の處方による乳劑。

Valenta の處方による乳劑を 50°C にて混合して作り、是を 9% チェラヂン—ゾルにて薄め $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{12}$ の濃度のものを作り是等から夫々 1 cc をとつて約 11.7 cm × 8 cm の硝子板に布き、乾した後太陽の直射に曝し

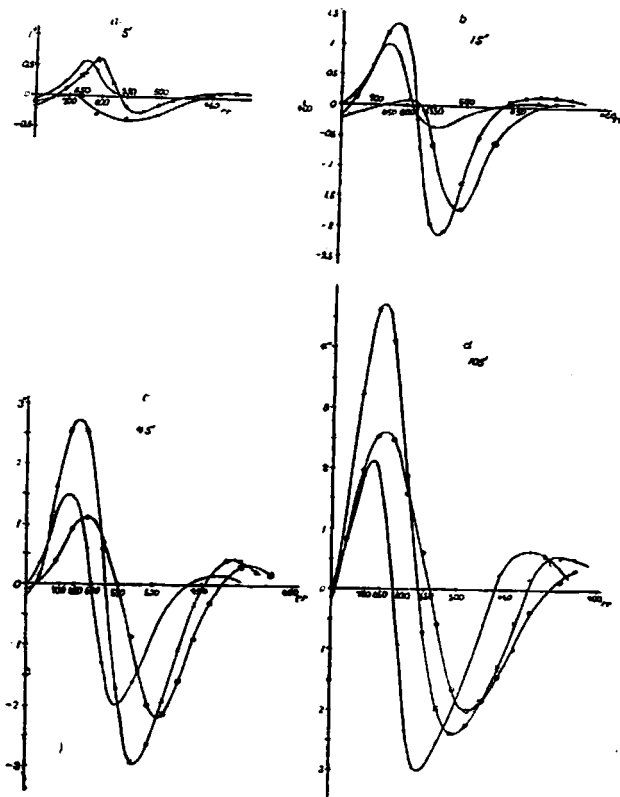
て鹽化銀を還元せしめ膠質狀の所謂光-鹽化銀を作る。此の際曝射は是を充分に行ふ。太陽の直射に曝す際には出来る限り光の方向に對し感光膜を垂直の位置に置く。若し斜に光が入射するときは感光膜内に入る光は幾分偏光して居り。その結果その偏光の影響を受けるからである。是を避けるには又感光板をその面内に回轉し乍ら光に曝し各方向に受ける偏光の影響を同一にすればよい。感光膜は強い赤褐色にて乳劑の濃度に従つて色は漸次濃くなる。その吸収スペクトルを見れば綠以下短波長の部分に強い吸収帶あり。600—500 $\mu\mu$ の範圍にその吸収帶の漸減的に變化する端を見られる。

次にこの感光膜を前に述べた様に偏光スペクトルにて excite し、その結果を偏光計にかけ四種の色にて觀測し更にその感光膜を前と同じ位置に置いて偏光スペクトルにて excite する。かくして偏光によつて起るダイクロイズムの時間的變化を測定する。第二—四圖にその結果を圖示す。横軸に excitation に用ひた偏光スペクトルの波長を示す。スペクトルは廣いスリットによつて作つたのであるから、スペクトルの各部分は幾分或範圍の波長が重り合つて居り嚴密な連續スペクトルと言ひ難いけれども指示した波長はその位置にてその波長の光は最大の光度を有す。猶この場合に硝子ブクズムを用ひた故スペクトルは可視部のみに限られてゐる。縦軸に偏光計の兩半圓の明るさを一様にする爲に analyzer を回轉するその回轉角度をとり。是にてダイクロイズムを表はす。曲線—●—●—は赤、—x—x—は 579 $\mu\mu$ 、—○—○—は 546 $\mu\mu$ にて觀測した結果を示す。第二圖は Valenta の處方の乳劑を 9% ジエラチン—ゾルにて $\frac{1}{3}$ の濃度に薄めたものについての結果である。a, b, c, d は夫々 5, 15, 45, 105 分間偏光スペクトルにて excite した後觀測した結果である。僅か 5 分間偏光スペクトルを

(96) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究(第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

投射することによつて既に明らかに偏光の効果を見ることが出来る。先づその効果を赤の色にて観測した結果を見るに効果は正にて $640\mu\mu$ 邊にその最大値あり。 $550\mu\mu$ 以下の偏光にて excite した部分は殆んど効果を認められない。 $579\mu\mu$ にて是を観測すれば効果は赤の端にて excite した部分は負であり漸次正となり $600\mu\mu$ の近くにて正効果は最大となり更に短波長の光にて excite した部分は効果は負とな

第 二 圖



—(原 報)—

り、 $530\mu\mu$ にて負効果は最大となり、更に短波長の偏光にて excite した部分は正効果となる。次に $546\mu\mu$ にて測定した結果は、この場合稍不常規にて負効果が非常に大きく、爲にスペクトルの $700\mu\mu$ 及び短波長の偏光にて excite した部分に僅かに正効果を見るに過ぎない。この光-鹽化銀の膜は赤褐色の色強く短波長の光に對して殆んど全く不透明であるのと、眼に對する感じが弱いのとにより、この効果を $436\mu\mu$ の光にて測定すること出来なかつた。偏光スペクトルを15分間 excite した後(第二圖 b)には効果は更に大きく現はれる。45分後(第二圖 c)には更に正及び負の方向に増し、三種の光にて觀測した結果は何れも赤の端にて excite した部分に僅かに負効果現はれ、それより赤から黄にて excite した部分に著しい正効果が現はれ、その効果の最大値の位置は觀測に用ひた光赤、 $579, 546\mu\mu$ の順に配列する。それより短波長の色にて excite した部分に現はれる負効果についても同様に觀測に用ひた光の波長の順に従つて効果の最大値の位置が配列する。次にスペクトルの青の端にて excite した部分に第二の正効果があらはれる。この事實は 105分間偏光スペクトルにて excite した後に更によく現はれてゐる。又効果を表はす曲線の轉曲點並に零値をとる位置もその波長の順に配列する。

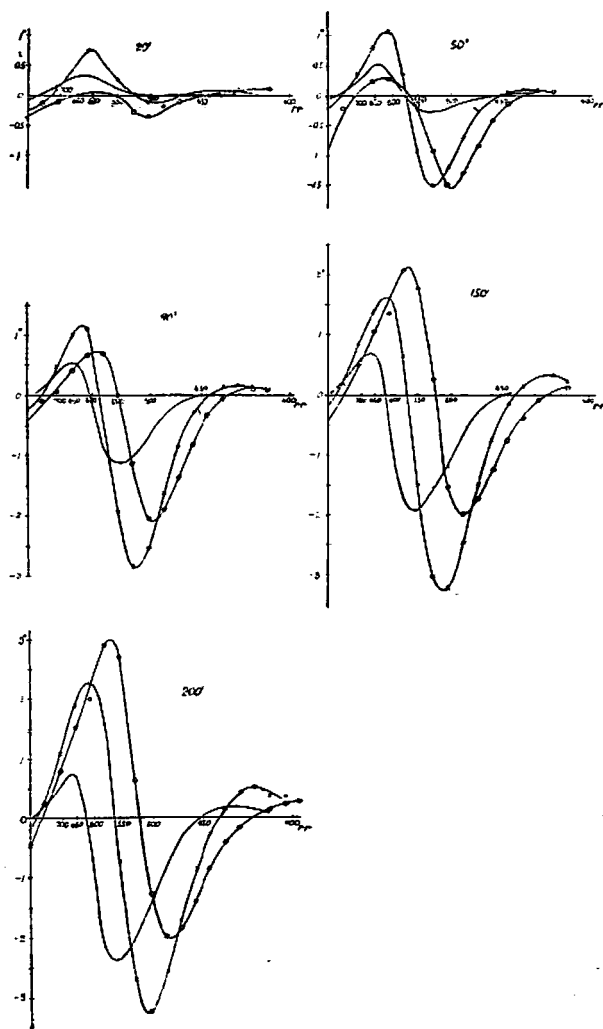
こゝに示した曲線は偏光計にて測定した analyser の回轉角度の最大値をそのまゝ示したのであるけれども、この値から計算した I_p/I_m の曲線についてもその曲線の傾向は同様である。又 excitation に用ひた偏光は單に可視部のものゝみであつてそれ以外の部分は含まれてゐない。圖に見る如くスペクトルの兩端にて効果は漸次零となるも、是は excite のスペクトルに赤外線及び紫外線が缺けてゐる爲であつて、必ずしも赤外線・紫外線の偏光にて excite して効果がないとは限らな

(98) (今堂健雄) 「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

いので、或はこの曲線が可視部の外の部分にて如何に發展するかは知れないのである。猶この實驗にあつてスペクトルは硝子プリズムを用ひて作つて

ゐるから短波長に至るに従つて分散度大きくなり、従つて excite 光の強さが著しく弱まつてゐる。こゝに示した曲線はそれに対する補正なく只觀測の結果をそのまま表はしたのである。又 excite する場合に感光膜が投射スペクトルに對して嚴密に全ての部分が垂直でなく、スペクトルの兩端の光は感光膜に對して稍斜に入射し従つてそれ等の部分では完

第三圖



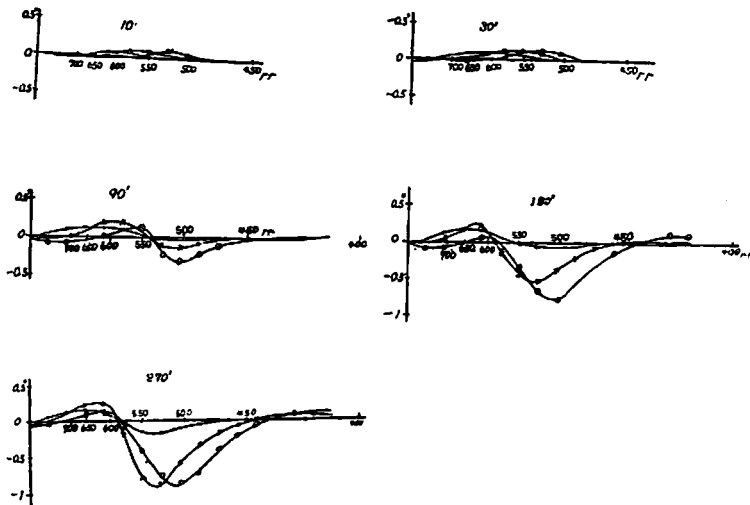
—(原 報)—

(今堂健雄) 「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて (99)

全に縦 (transversal) の方向の効果を觀測されず、稍斜に觀測することになる。然し乍ら効果の大體の傾向を示すにはこの曲線にて充分である。

第三圖は同じく Valenta の處方のものを 9% ゼラチンゾルに $\frac{1}{6}$ の濃度に薄めたものについて實驗し夫々 20, 50, 90, 150, 200 分後に觀測した結果である。第二圖に示す場合よりも効果は遙かに少なくなるもその模様はよく似てゐる。exciteの時間の短い間はその効果稍不規則にて殊に $546\mu\mu$ にて觀測した結果は長波長の部分及び $500\mu\mu$ 邊にて著しく負効果現はれ正効果が少い。exciteの時間を増すに従つてこのことはなくなり漸次規則正しい曲線に近づく。

第 四 圖



第四圖は前の場合より更に濃度を半分に薄めたものについてである。是等三者は何れの場合も分散媒ゼラチンの量は變りなく從

(100) (今堂健雄)「マイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

つて膜の厚さは一定にて單に光-鹽化銀の量即ち密度が漸次 $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{12}$ の割合に少なくなつてゐるのである。濃度 $\frac{1}{12}$ の場合には膜の色付きも少なく効果の量も著しく少なくなる。然しその曲線の傾向は前二者の場合と同様である。excitation の時間が進むにつれて負効果の増し方が漸次大となる。

是等の結果は偏光によつて excite した場合のダイクロイズム即ち excitation の方向とそれと直角の方向とに於ける吸収の違いについてである。是等の感光膜は同時に重屈折即ちそれ等の方向に於ける光の傳播の速度が異なり、それ等の方向の屈折率が異つてゐる。然し是等の場合の重屈折は非常に小さく、著者は是を Babinet の compensator を使用して觀測したるに、この compensator にては定量的に測定し得ないほど小さいものであつた。更に精密に測定し得られる compensator を用ひてダイクロイズムと平行に重屈折の量を測定すれば更に面白い結果に到達し得られやう。

硝酸銀-ヂエラチン及び硝酸銀-鹽化ナトリウム-ヂエラチン乳劑

Valenta の處方と全く別に硝酸銀溶液とヂエラチン-ゾルとを混合して作つた乳劑及びその乳劑に特別に鹽化ナトリウムを僅かに加へた乳劑とについて偏光の効果を見れば Valenta の處方の場合と稍趣を異にする結果が得られる。

硝酸銀 11 gr. を 21 cc. の水に溶した溶液と 10%ヂエラチン-ゾルとを用意し是を次に述べる様な割合に混じて 11.7 cm × 8 cm の硝子板に 2 cc. 宛布いた

a: 硝酸銀溶液を $\frac{1}{32}$ に薄めたもの 2 cc. とヂエラチン-ゾル 13 cc. とを混す。

b: 硝酸銀溶液を $\frac{1}{64}$ に薄めたもの 2 cc. とヂエラチン-ゾル 13 cc. とを

—(原 報)—

混す。

c: 硝酸銀溶液を $\frac{1}{125}$ に構めたもの2cc.とヂエラチン-ゾル13cc.とを混す。

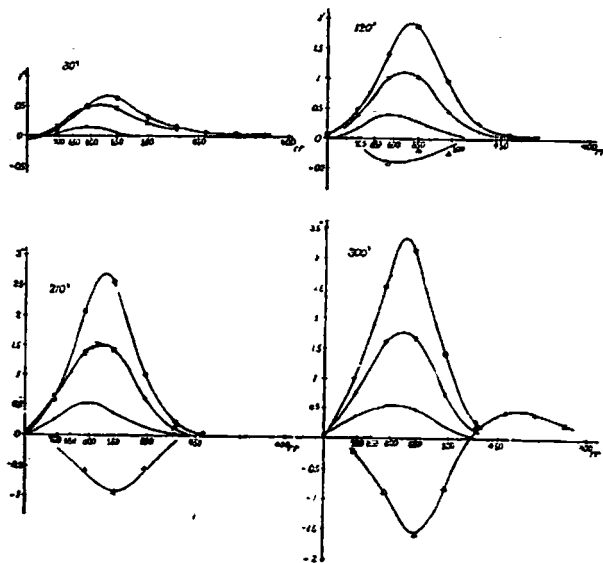
猶この外に a, b, c の各に $\frac{1}{250}$ gr. の鹽化ナトリウムを加へて a', b', c' を作る。是等の乳剤は出来る限り同一の條件の下に作り水は凡て蒸留水を用ひた。かくして作つて感光板を同時に太陽の直射の下に充分に曝す。Valenta の處方の場合より遙かにその感光度が悪い然し約5分間ほどにて充分な還元が行はれ膜は黄褐色或は褐色に色付く。この場合に鹽素イオンが全然なければ硝酸銀の還元が行はれないのであるが特別に鹽化ナトリウムを加へない a, b, c の場合にてもヂエラチン及び蒸留水中に多少の鹽素イオンを含んでゐるから、その鹽素イオンの根跡の爲に硝酸銀は光化學的に還元し膜は色付く⁶⁾。これは鹽素イオンの接觸作用による銀膠質の生成によるものである。但し此の際に誰も極めて微量の光鹽化物の残留を想像し得る。かくして充分光に曝した感光膜を前の場合と同様に偏光スペクトルにて excite してダイクロイズムの時間的變化を觀測した。第五圖は a について順次 30, 120, 210, 300 分後のダイクロイズムを偏光計で觀測した analyser の回轉角度を以て表はした曲線である。Valenta の處方によつて作つた感光膜よりも遙かに感光度悪く偏光に對する活性度も遙に劣る。そのダイクロイズムの模様は Valenta の處方の場合より大いにその趣を異にする。前に述べた如く、横軸は excitation の偏光スペクトルの波長にて縦に偏光計に現はれる 45° の位置に於ける analyser 回轉角度を示し、—●—●— は赤、—×—×— は 579 $\mu\mu$, —○—○— は 545, —△—△— は 436 $\mu\mu$ の光にて測定した結果である。第五圖に示す様にこの種感光膜は長波長の光にて excite した部分に効果大にて短波長の光にて

(102) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

excite した部分は効果が非常に少ない、而も赤、579 及び $543\mu\mu$ にて測定した結果は全て正効果であり短波長の偏光にて excite した部分にて漸次効果は減少す。短波長の光にて excite した部分に現はれる負効果は非常に小さくこの場合には殆んど認められない。436 $\mu\mu$ の光にて観測した結果は長波長の部分に逆効果が現はれ短波長の部分に正効果が現はれる。一般にこの種感光膜は短波長の偏光に對し効果が非常に少ない。

第 五 圖

Valenta の處方の場合には正効果及び負効果の最大値はその観測の光の波長の順に配列するに過ぎなかつたも、この種感光膜の場合には大體色對應が認められる即 excitation の色と観測の色とが一致するとき大。

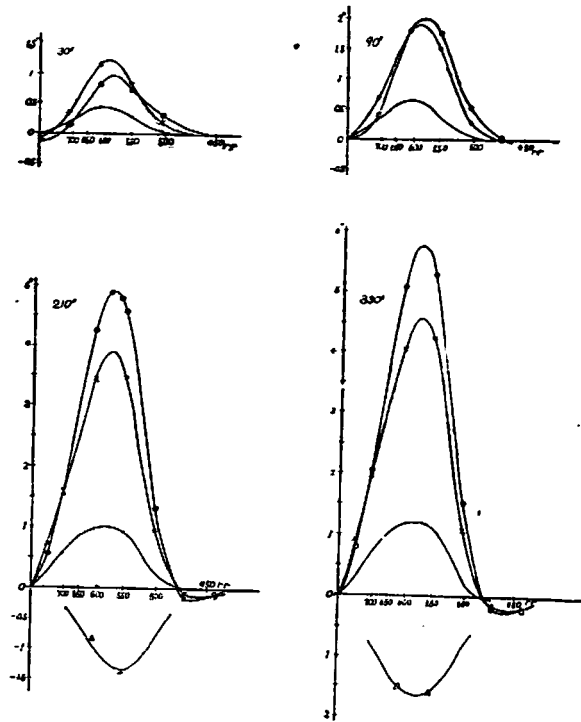


體正効果はその部分にて最大値をとる。この事實は excitation の時間の短いきよく認められる。

次に上に述べた感光膜に更に特別に鹽化ナトリウムを加へた感光膜 α' についてその偏光スペクトルの効果を見る。第六圖は夫々 30, 90, 210, 330 分間 excite した後のダイクロイズムの模様を示す。曲線

第 六 圖

の模様は α の場合即特別に鹽化物を加へない場合とほぼ同様である。短波長の偏光にて excite した部分に 546 及び $579 \mu\mu$ にて観測して僅かに逆効果が現はれてゐる。又この部分には $436 \mu\mu$ にて観測して前と同様正効果を呈してゐるだらうけれども光が弱く測定が困難



であつた。 α の場合より一般に各色についての効果が大である。然し α のときと同様短波長の偏光に對して活性度が非常に小さい。 α 及び α' について見るに $500-700 \mu\mu$ の範圍に於て効果が最も大きく赤 $579, 546 \mu\mu$ にて観測して正効果を呈し、 $546 \mu\mu$ にて観測した効果がそのうちでも最も大きい。又この範圍は $436 \mu\mu$ にて観測して逆効果を示す。

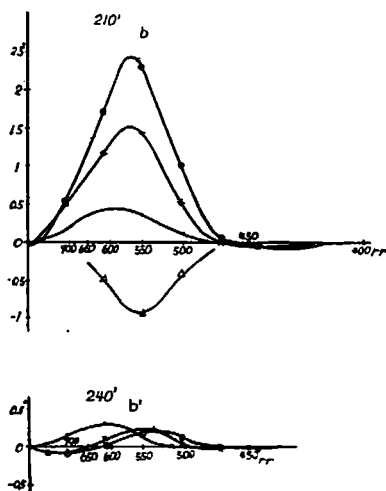
鹽素イオンの量の影響

α 及び α' に示す如く硝酸銀-ヂェラチンの感光膜よりもそれに特別

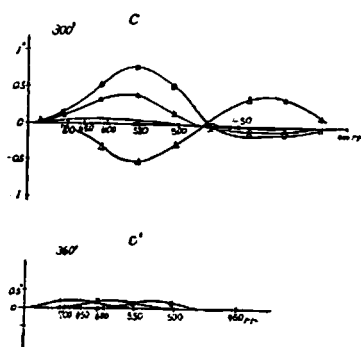
(104) (今堂健雄) 「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

に鹽化ナトリウムを加へた感光膜の方がより光に對して感度大にて、又偏光に對する効果の模様は相似てゐるも、その活性度に差違ありて、鹽化ナトリウムを特別に加へた方が効果大である。次に a 及び a' の場合より硝酸銀の濃度を半分とした b 及び b' についてワイゲルト効果を見る(b' の含む鹽素イオンは a' のと同量である)。鹽化ナトリウムを特別に加へた b' の方が加へない b よりも遙に効果が少ない。第七圖は夫々 b を 210 分間、 b' を 240 分間 excite した後のダイクロイズムを示す。 c 及び c' の場合には更にそれが明らかである(第八圖)、是等の場合にはゼラチン及び蒸留水中に含まれてゐる微量の鹽素イオンにて硝酸銀を還元するに充分であり、特別に鹽素イオンを加へたものは返つて光學的に感度悪く從つて又ワイゲルト効果の活性度も小である。

第七圖



第八圖

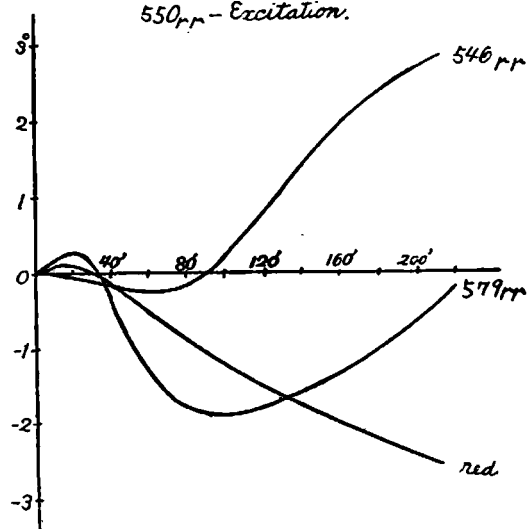


單色偏光によつて呈するダイクロイズムの時間的變化

—(原 報)—

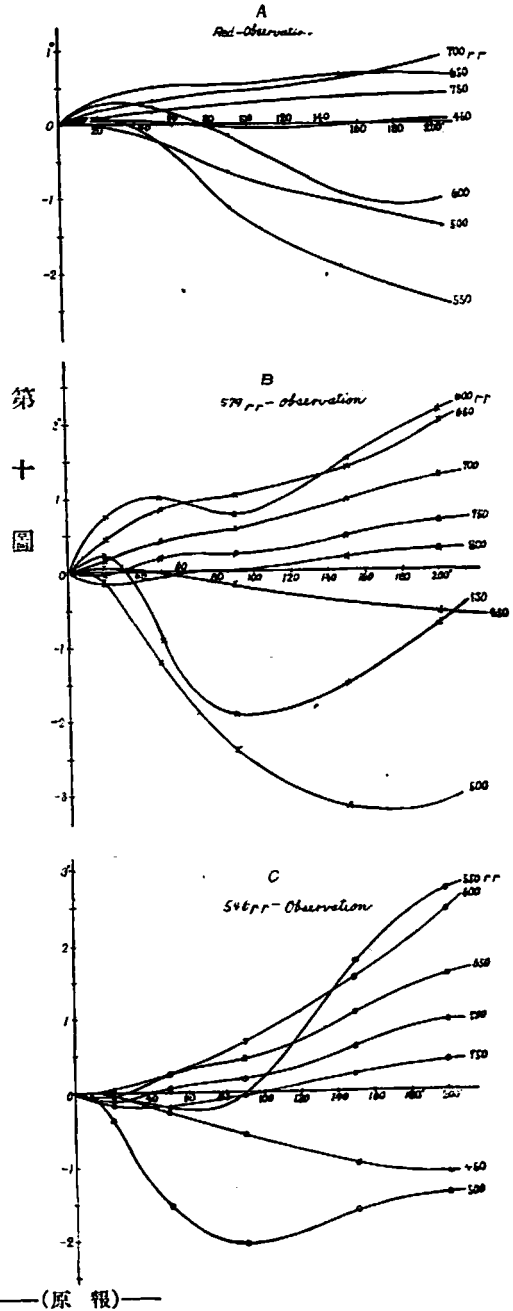
Valenta の處方による感光膜を偏光スペクトルにて excite してそのダイクロイズムは第二—四圖の如く表はされる。この曲線から更に excitation の各波長の部分についてその場所に於ける、各色にて觀測したダイクロイズムの時間的變化を考へて見る。第三圖に於て假に $550\mu\mu$ にて excite した部分について赤にて觀測した結果のみを考へて見るに20分後には僅かに正であり、50分後には効果は逆方向に進み、90分後には -1.1° 、150分後には -1.9° 、200分後には -2.4° となり、この時間的變化を曲線に表せば第九圖の red と記した曲線となる。同様に $550\mu\mu$ の偏光にて excite した部分を $579\mu\mu$ の光にて觀測した結果は第九圖の曲線 $579\mu\mu$ となり効果は excitation の時間の短い間は正であり漸次少なくなり時間を増すと共に効果は逆の方向に著しく進み90分後に最大値をとり次いで逆効果は減少して行く。又その部分を $546\mu\mu$ にて觀測した結果は第九圖の曲線 $546\mu\mu$ を以て表はされ、始めの間は効果は逆に現はれるも漸次正の方向に進み次いで著しく正効果を増す。かく第三圖の曲線から excitation のスペクトルの或波長の範圍についてのみ考へればその點に相當する波長の單色偏光にて excite した場合のダイ

第九圖



(106) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

クロイズムの時間的變化の結果が得られる。かくしてスペクトルの各部分に於けるダイクロイズムの時間的變化を赤にて觀測した結果は第十圖Aに示す如くである。縦にダイクロイズムをanalyser回轉角度を以て表はし、横に excitation の時間を示す。例へば第十圖Aに於て 650μ と記した曲線は 650μ の單色偏光にて excite して是を赤色にて觀測したダイクロイズムの時間的變化である。他の曲線についても同様に曲線に付した波長が excitation の偏光の波長である。第十圖Bは同様に種々の偏光にて excite した部分を 519μ の光にて觀測した時間的變化である。Cは 543μ にて觀測した結果を集めたものである、 750μ の偏光にて excite して是を赤にて觀測すれば効果は始め

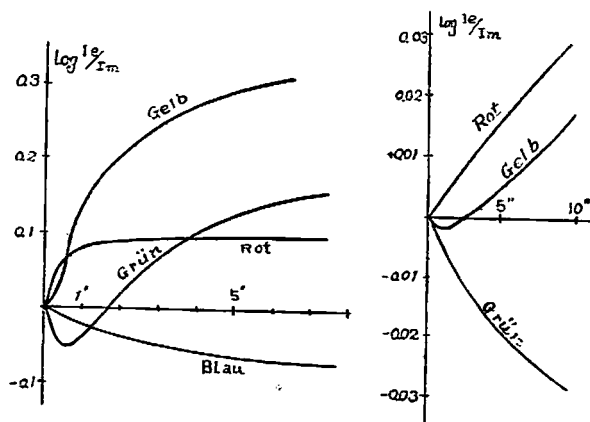


より正であり漸次その正効果を増す(第十圖 A, 曲線 750μ)。次にこの部分を 579μ の光にて観測すれば excitation の極く短い時間の間のみ逆効果を示し次いで正効果に進む(第十圖 B, 曲線 750μ)。又この部分を 546μ の光にて観測すれば第十圖 C, 曲線 750μ に見る如く 579μ にて測定したより多く始めの間逆効果を呈し次いで正の方向に進む。この事實は Weigert が赤濾光板を用ひて赤の偏光を作り、是にて光鹽化銀の感光膜を

第十圖

excite して excitation の時間の短い間は綠にて観測して逆効果があらはれ更に短い excitation の間即 1.2 秒の間は黃にて観測した効果も僅かに逆であることを認め

Rot-Erregung Dichroismus
Anfangs-Zustand



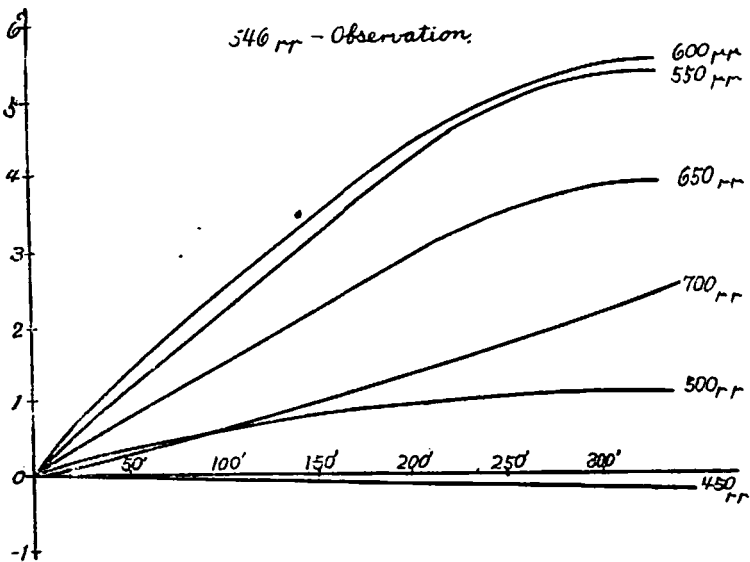
次に 450μ の偏光にて excite した場合について考へて見るに、それを赤にて観測すれば僅かに正効果を増して行く(第十圖 A, 曲線 450μ)、 579μ にて観測すれば第十圖 B, 曲線 450μ に見る如く最初の間は僅かに正効果であり次いで逆の方向に増して行く、又 546μ にて観測した結果は第十圖 C, 曲線 450μ の如く 579μ にて観測した場合より更に短い時間の間のみ正効果であり、漸次逆の方向に効果を増して行く。其の他の波長にて excite した場合を考へても同様に第十圖 A, B, C か

(108) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

ら効果が時間的に變化して行く模様を知ることが出来る。

上に述べた効果の時間的變化は Valenta の處方によつて作つた感光膜についてある。硝酸銀-ヂエラチン或は硝酸銀鹽化ナトリウム-ヂエラチンにて作つた感光膜について是れを單色偏光にて excite した場合の時間的變化は極めて單純で大體正又は逆の方向に漸次増して行き効果が正から負に又は負から正に變る様なことは殆んど認められず、只僅かに赤の端及び紫の偏光にて excite した部分に是を認める。第十二圖はダイクロイズムの時間的變化を $546\mu\mu$ の光にて觀測した結果を示す(第六圖の曲線よりとる)。excitation のスペクトルの各部分につき漸次同方向に増して行き、その變化の模様は一般に簡單である。

第 十 二 圖



—(原 報)—

光による漂白作用との關係

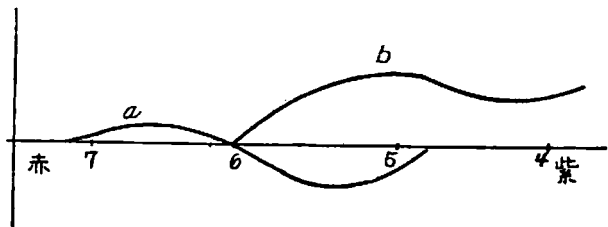
強い光にて充分色付けた光鹽化銀或硝酸銀-ヂェラチンの感光膜に普通の分光寫眞器の装置にて連續スペクトルを寫せば膜は赤黄の光にて漂白作用が行はれ緑の部分にて漂白と反對に返つて膜の色を一層深める作用が行はれる(第十三圖 a)。第十三圖の曲線 a に於て横軸に excite のスペクトルを表はし横軸より上は漂白作用を、下は漂白と反對に色を深める作用を示す。大體 600—700 $\mu\mu$ の範圍にて漂白作用が行はれ色を深める作用は 600 $\mu\mu$ 邊から始まり 500 $\mu\mu$ 邊にて最大である。この色を深める作用は或はその一部は光によつて鹽化銀の還元が進み新に光鹽化銀が出来るか或は更に還元された状態に進むによるかも知れないけれども、若しそれのみによるものとすればこの色を深める現象は 550 $\mu\mu$ 邊から始まつて短波長に及び上に述べたよりも更に短波長の部分に最大値がなければならぬ。赤の光によつて漂白作用が行はれる如く緑及び青の光によつて漂白と反對に色を深める作用が行はれると考へられる。このことにつき Weigert⁷⁾ は次の事な事實を認めてゐる。即光鹽化銀の膜を赤の光にて excite すればその部分は赤に對する吸収が前よりも少なくなり他の色に對する吸収率は反つて前よりも大となる、又緑の光にて excite した部分は同様に緑を通し易くなり他の色を通し難くなる、青にて excite した場合も同様で色對應の現象が起る。多くの色素の中にも光の作用によつて分散媒中で漂白をなし又反對に色を深める作用をなすものがある。pinacyanol, pinaverdol 等はコロヂオン中にて又 rhoduline violet, tannin blue methylene blue 等はヂェラチン中にて漂白作用が行はれる。漂白作用又は色を深める作用をなす色はそれ等色素の吸収帶の波長の範圍と大體一致してゐる。即よく吸収する光によつて漂白又は色を深める

(110) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

作用が行はれる。

第 十 三 圖

而も是等の色素はその媒質中にワイゲルト効果を呈するのである。光-鹽化銀の場合の漂白及



び色を深める作用は色素の場合と異り、それを漂白する光は吸収帯の部分の波長と一致しない。光-鹽化銀の膜は緑から漸次短波長の方に吸収する吸収帯があり、赤及び黄は最もよく透する色である。然るに光-鹽化銀の漂白は主に $600-700\mu\mu$ の波長の部分によつて行はれる。又色を深める作用を起す光もこの吸収帯の位置と一致しない。第十三圖曲線 b は光-鹽化銀の膜の吸収帯を示す。光-鹽化銀の感光膜はこの漂白並に色を深める作用をなす光に對して最もそのワイゲルト効果は活性度大である。

吸収帯の位置との關係

光-鹽化銀の感光膜は黄褐色或は赤褐色にてその吸収スペクトルを見れば緑邊より以下短波長に至る吸収帯あり、而もその緑邊に於ける吸収帯の端は漸減的に變化してゐる。硝酸銀-ヂェラチン及び硝酸銀-鹽化物-ヂェラチン等にて作つた乳劑即感光度の悪い光-鹽化銀の感光膜はこの吸収帯の漸減的に變化する端の部分に對してワイゲルト効果は著しく現はれる。Valentaの處方による光-鹽化銀の感光膜はこの範圍の光に對し正或は負の効果が逆進する部分である。長波長の偏光にて excite した部分は例へば是を $579\mu\mu$ の光にて觀測して効果は正であり、是に反して短波長の光即青の偏光にて excite した部分は 579

(今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて (111)

$\mu\mu$ にて観測して負効果である、丁度緑邊の偏光にて excite した部分にてその正負の効果が交代する。他の色にて観測した場合を考へても同様である(第二三圖)。吸収帶の端に相當する範圍の偏光に對して効果の變化が最も著しい。

前に述べた如く光に曝して媒質内にて漂白する色素はその吸収帶の位置の如何に拘らず大部分その媒質内にてワイゲルト効果を呈する。光に曝したとき漂白作用を伴はない色素にてもゼエラチン或はコロチオン内でワイゲルト効果を呈するものが澤山ある。その効果を呈するものゝ大部分はその吸収スペクトルに於て緑邊に撰擇吸収帶を有するか緑以下短波長に至る吸収帶があり緑邊にある吸収帶の端は漸減的に變化してゐる。⁵⁾

結論

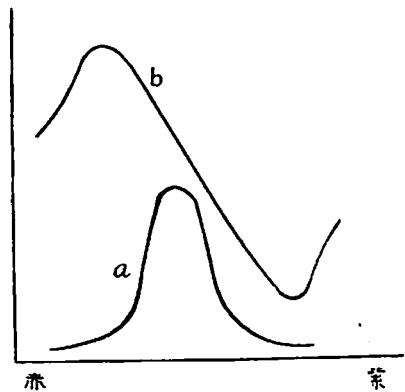
Valentaの處方による感光度高い乳劑並に硝酸銀鹽化アムモニウムより作つた感光度の低い乳劑によりワイゲルト効果を稍定量的に研究した。スペクトルの黄緑及び青の偏光に對して最も感度大である。Valentaの處方によつて作つた感光度高い乳劑の感光膜は青の偏光に對して感度大にて、その効果は黄などの偏光が及ぼす効果と全く逆の方向に進む。感光度の低い乳劑の膜は短波長の偏光によつて受ける効果は非常に少なく、青の偏光にて呈する効果は黄及び緑の偏光のなすものと同方向に進み、僅かに紫の偏光によつてそれと逆の方向の効果が起る。Valentaの處方による感光膜の偏光に對する活性度は又乳劑を作るときの混合溫度によつて左右される。著者は混合溫度 50°C 及び 70°C のものにつき比較したるに 70°C のものが遙かに偏光に對する活性度が大であるのを見た。著者は實驗にあたつてダイクロイズムと同時に Babinet の compensator によつて重屈折を観測してゐたけれ

(112) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

ども重屈折の量は小さく Babinet の compensator にては充分是を定量的に測定し得ない程度であつた。ダイクロイズムの結果と同時に重屈折の結果があれば、それ等の間の関係は更に面白い結果を導くと考へられる。

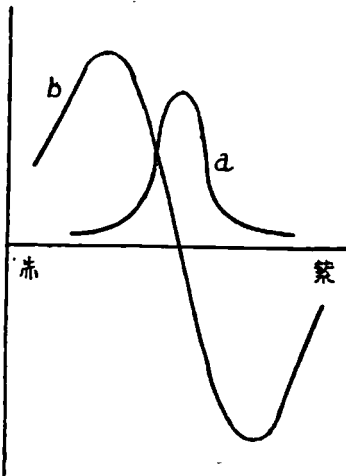
Babinet は鑛物の結晶につきダイクロイズム及び重屈折の間に「強く吸収される光は亦強く屈折する」といふ一つの規則を導いた。然しこの規則は一般の撰擇吸収をなすものにはあてはまらない。吸収のない物質又は吸収の少い物質についてはその屈折率の分散は正規であり、(即屈折率と波長の逆數との間に簡単な比例関係がある)。然し一般の撰擇吸収をなす

第 十 四 圖



物質については一般に第十四圖に示す如き関係がある。a は吸収常數にて b は屈折率である。横軸は觀測の色にて縦は吸収常數及び屈折率の大きさを表はす。撰擇吸収をなすものにて光學的異方性を示すものはそのダイクロイズム及び重屈折との間にその簡單なものは一般に第十五圖に示す如き関係が

第 十 五 圖



ある。a はダイクロイズムにて b は重屈折である。長波長の側に於てはダイクロイズム及び重屈折はその正負が一致して居り、短波長の側に於ては相反する。又ダイクロイズムの最大値の部分より長波長の側に於ては、強く吸収される光は亦強く屈折し、短波長の側に於ては反対に弱く屈折する、即この場合には Babinet の規則は長波長の側に於てのみあてはまる。

Zocher 及 Jacoby⁵⁾ は多くの色素のアルコール又は水溶液を硝子板上に布き是を乾かした後、一方の方向に研磨して色素膜を光學的異方性のものとなし、そのダイクロイズム及び重屈折の間の關係を研究した。第十五圖に見る如くダイクロイズムの最大値の部分にて重屈折は零値をとり、重屈折の極値はダイクロイズムの轉曲點の部分にある。Zocher 及び Jacoby は亦 pinacyanol, penaverdol, pinachrom, orthochrom, aethyl rot, eosin, chrysophenin 等の色素につき直線偏光の及ぼす効果を觀測し、ダイクロイズム及び重屈折の分散の間に同様の關係あるを認めた。重屈折の値の正負交代する位置、即零値をとる部分はその色素の撰擇吸収の吸収帶の位置と大體一致してゐる。即綠の部分に撰擇吸収帶を有する色素はその重屈折は綠の邊にて零値をとりその兩側に正負相反す。

著者はさきに約 1800 種の色素について是れにてゼンラチン或はコロチオン膜を染めてワイゲルト効果を研究した。その結果ワイゲルト効果は光による漂白作用並びに色素の撰擇吸収の吸収帶の位置に關係あることを認めた。⁵⁾ 色素の中にはヂエラチン又はコロヂオン等の媒質内で光によつて漂白されるものがある、それ等の色素はその吸収帶の位置の如何に拘らずその媒質内でワイゲルト効果を呈する。媒質内で光によつて漂白作用の伴はない色素についてもこの偏光の

(114) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

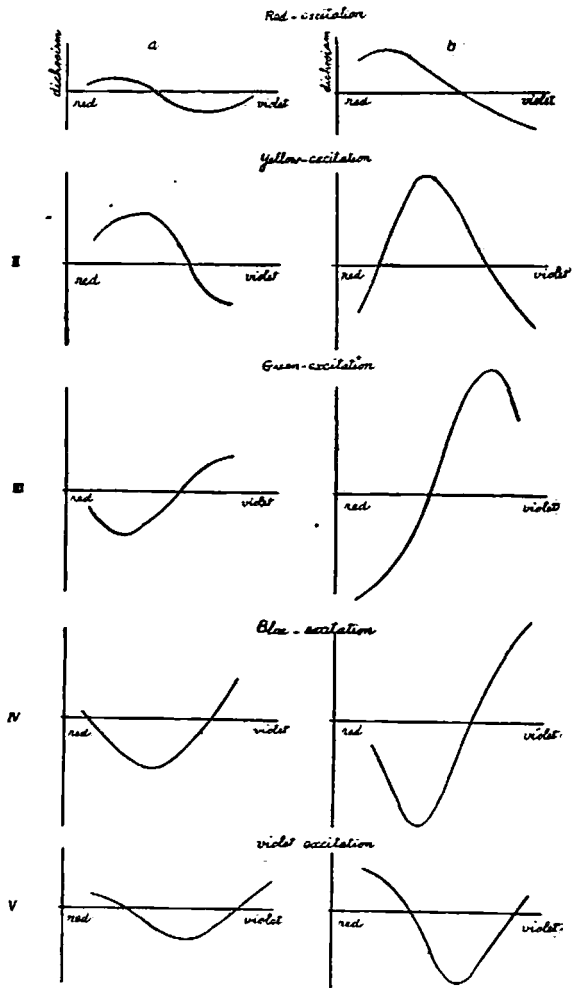
効果を呈するものが澤山ある。是等効果を呈するものは縁邊に撰擇吸収帶を有するか縁邊に吸収が始まりそれ以下短波長に至る吸収帶を有するもの、即外觀、藍色、薔薇色、橙色、黄色をなす色素である。例へば azo brown, benzo orange, benzopurpurine, brilliant Congo, Congo, Cotton red, cotton brown, direct bordeaux, erika, Fast yellow, hessian purple, metanil yellow, ponceau 等である。光鹽化銀は縁より以下短波長に至る吸収帶あり而もスペクトルの赤橙の光にて漂白作用が行はれ縁の光にて漂白と反對に返つて色を深める作用をなす。

Valenta の處方に随つて作つた乳劑の膜を偏光にて excite して起る光學的異方性の色に對する分散は excite に用ふる偏光の色によつて大いにその趣を異にする。第二—四圖に示す結果及び第五—八圖等に見る如く青にて觀測した結果は黄などにて觀測した結果と全く逆に進むことを考へて、そのダイクロイズムの色に對する分散度を考へて見れば大體第十六圖の如く表はされる。第十六圖 Ia は赤の偏光にて excite した場合のダイクロイズムの分散を示す、横軸に觀測の色を赤より順次紫にとる。長波長に對するダイクロイズムは正であり短波長に對して負である。excitation の時間が長くなれば a は b に示す如き分散に進む。II, III, IV, V は夫々黄、綠、青、紫の偏光にて excite した場合を考へそれ等のダイクロイズムの分散を示し、a は時間的に b の如き形に進むことを示す。excitation の偏光の色が順次赤より紫に進むに従ひ極値の位置が漸次短波長の側に移つて行く。分散曲線の時間的に變化する度は縁の偏光にて excite した場合に最も著しい。是等はダイクロイズムの分散についてとるが重屈折についても Zoehrer 及び Jacoby が色素について認めた結果の如く消長をなす分散曲線を形成すると考へられる。感光度低い光銀 (photo-silver) の膜につ

いてそのダイクロイズムの分散は第五—八圖を見て知る如く極めて簡單である。

ワイゲルト効果は直線偏光によつて光學的異方性を起すのであつて、Zoehrer 及び Jacoby は色素を一方の方向に研磨して光學的異方性を附與したので夫等の場合にはその光軸は夫々電氣ベクトル或は研磨の方向に存在する。猶この外に種々のゾルを光學的に異方性となす方法がある。 V_2O_5 或は色素 benzo-purpurine 等のゾルを管の中にて一方の方向に流動せしめ、或は又種々の色素の濃厚な

第十六圖



ゾルを硝子板上に滴下しその上に第二の硝子板を重ねてそれを一方の方向にすらせる、然るときは是等のゾルは明らかに光學的異方性を

(116) (今堂健雄)「ワイゲルト効果」の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて

示すに至り、その流動の方向に光軸が存在する。かかる場合にはゾルの粒子は棒状又は板状のものより成り、それらが研磨或は流動等によつて整向しその結果異方性を呈すると考へられてゐる。ワイゲルト効果の場合にも是は光の化學的作用ではなく恐らく光の機械的作用によつて上の種々の方法によるものと相似た機作が行はれて光學的異方性を呈すると考へられる。上述のワイゲルト効果は全て直線偏光的作用であるも最近 Zocher⁹⁾ 及び Coper は硝子板上に媒質なしに鹽化銀或は臭化銅の薄膜を作り是を圓偏光にて excite して同様の効果を起し得ることを見出した。但しこの場合に起る効果は圓ダイクロイズム及光學的活性度である。直線偏光にて起る効果の場合は簡単に粒子を棒状と考へられても圓偏光の場合にはそれは不適當である。是に對し Zocher 及 Coper は螺旋狀の粒子を考へてゐる。是等偏光のなす機作については更に更に研究を要すべき餘地が多く殘されてゐる。

終りに臨み終始懇切なる指導を賜はりし堀場教授に對し深甚の謝意を表す。

文 献

- 1) Weigert, Ann. Physik, 63, 681 (1920).
- 2) Weigert, Verd. d. D. phys. Ges. 21, 479 (1919); ZS. f. Physik, 5, 410(1921)
- 3) 堀場及今堂, The Sexagint (being a collection of papers dedicated to Prof. Y. Osaka by his pupils), p, 61, 271 (1927), Kyoto;
「物理化学の進歩」 第二輯, 27 (昭和二年);
第二卷第一輯, 20 (昭和三年).
- 4) Zocher u. Coper, ZS. f. phys. Chem., 132, 303 (1928).

(今堂健雄)「ワイゲルト効果の研究 (第二報) 主に光-鹽化銀に就いて (117)

- 5) 今堂, 近日發表
- 6) 堀場及陳, 「物理化学の進歩」 第二卷第二輯, 49 (昭和三年)
- 7) Weigert, ZS. f. Physik, 2, 1 (1920).
- 8) Zocher u. Jacoby, Kolloidchem. Beih., 24, 365 (1927).
- 9) Zocher u. Coper, ZS. f. phys. Chem., 132, 312 (1928).