乳剤中の臭化銀粒子に吸着したシアニン色素のイオン化エネルギーと励起準位の計算^{*1,*2}

(昭和41年6月16日受理)

谷 忠 昭・菊 池 真 一^{*3}

ハロゲン化銀写真乳剤に対する分光増感作用を、励起色素からハロゲン化銀粒子への電子移行として説明する場合、増感色素の励起準位は、臭化銀の伝導帯の底 (-3.5 eV) 近くか、上になければならないと考えられているが、色素の励起準位に関する十分な知見はまだ得られていない。本研究では、芳香族炭化水素を例にとり、気相、固相および吸着状態でのイオン化エネルギーを、定量的に説明できる関係式を導き、これを用いて、臭化銀粒子に吸着したシアニン色素のイオン化エネルギーと励起準位を計算した。その結果、乳剤中で臭化銀粒子に吸着したシアニン色素のイオン化エネルギーは、 $4.7\sim 6.0\text{ eV}$ で、色素結晶の外部光電効果の結果と良好な一致を示した。また、励起準位は $-2.9\sim -3.7\text{ eV}$ で、臭化銀粒子に吸着した励起色素から臭化銀への電子移行は、エネルギー的に可能であることがわかった。上記の結論は、吸着色素が孤立状態でも、会合状態でも、同様に成立することが示された。また、カチオン、アニオンおよび中性などの、荷電の異なる増感色素についても上記の結論が適用できることが示唆された。

1 緒 言

ハロゲン化銀写真乳剤に対する分光増感作用における、励起色素からハロゲン化銀粒子へのエネルギー移動の機構は、(a)共鳴によるエネルギー伝達と、(b)電子移行の二通りの考え方で説明されている¹⁾。特に (b) の場合、増感色素の励起準位の位置が、ハロゲン化銀の伝導帯の底 (-3.5 eV) より上か、または、ごく近傍にあることが必要であると考えられている^{1,2)}。ところで、Coulson による色素のイオン化エネルギーの計算値は、 $7\sim 8\text{ eV}$ ²⁾、励起準位は $-5\sim -6\text{ eV}$ と報告されている²⁾。また、Akimov らの気相状態での 2,2'-キノカルボシアニンのイオン化エネルギーの測定値は 7.28 eV 、励起準位は -5.1 eV である³⁾。これらの値から、励起色素からハロゲン化銀への電子移行は、エネルギー的に不可能であるとされた⁴⁾。一方、色素結晶の外部光電効果の測定によると、2,2'-キノカルボシアニン結晶のイオン化エネルギーは 4.9 eV 、励起準位は -3.1 eV と報告されており²⁾、この結果によれば、色素からハロゲン化銀への電子移行は可能である。この二つの結果のくいちがいは、まだ説明されていない。増感色素は、吸着量の多い場合は、ハロゲン化銀粒子の表面で会合体を作って吸着する⁵⁾。そこで、この会合体と色素結晶の構造の類似性を考慮して、後者の結果から、吸着色素の会合体からハロゲン化銀への電子移行は、エネルギー的に可能であると考えられた²⁾。一方、吸着量の少ないときは、色素は孤立状態でハロゲン化銀表面に吸着しているが、この状態でも増感作用を示すことがわかっている。しかし、この孤立吸着色素からハロゲン化銀への電子移行は、エネルギー的に疑問であるとされた。孤立状態の吸着色素に対しては、前者の気相でのイオン化エネルギーが適用できると

考えられたからである⁴⁾。

上記のような、吸着色素のイオン化エネルギーと励起準位に対する従来の知見の混乱は、色素分子のイオン化エネルギーの種々の状態 (気相、固相、吸着状態) での違いについて十分な考察がなされていなかったためである。本研究では、まずこの点に注目し芳香族炭化水素を例にとり、気相、固相および吸着状態での分子のイオン化エネルギーの関係を明らかにした。ついで、この関係をもとにして、前報で得られた気相でのシアニン色素のイオン化エネルギーから、臭化銀に吸着したシアニン色素のイオン化エネルギーと励起準位を求め、分光増感の機構との関係について考察を行なった。

2 理 論

2.1 分子のエネルギー準位とイオン化エネルギー

π 電子共役系を持つ分子の軌道エネルギー準位 ϵ_i は、半経験的 LCAO-MO 法により、

$$\epsilon_i = \alpha + x_i \beta \quad (1)$$

の形で求まる。係数 x_i は、LCAO-MO 法の計算で得られる。また、 α 、 β はそれぞれ、炭素原子の p 軌道の π -クロン積分と共鳴積分であり、一連の化合物について、定められた条件においては、一定の値をとるものと考えられる。分子のイオン化エネルギー I は、

$$I = -\epsilon_{\text{ho}} = -\alpha - x_{\text{ho}} \beta \quad (2)$$

で与えられる。ただし、 ϵ_{ho} は最高被占準位である。

本研究では、乳剤中の臭化銀に吸着したシアニン色素のイオン化エネルギーに対応する α 、 β を求め、前報で得られた最高被占準位の計算値から、各種シアニン色素の吸着状態のイオン化エネルギーを計算した。

2.2 固体中での分子のイオン化エネルギー

固体中での分子のイオン化エネルギー I_g は、真空中での値 I_g とは、かなり異なった値を示す。たとえば、アントラセンでは、 I_g は電子衝撃法の結果によると、 7.55 eV であるが、 I_g は外部光電効果によると 5.65 eV であり、 1.9 eV の差がある⁵⁾。 I_g と I_s の違いは、一般に次のようなエネルギーサイクルにより、イオン化で生成したカチオンの、周囲の分極による安定化エネルギー

5) 井口洋夫, “有機半導体”, 棋書店 (1964) p. 130.

*1 本報を「写真の分光増感作用の研究 (第3報)」とする。

*2 前報 (第2報), 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 69, 2053 (1966).

*3 Tadaaki TANI, Shin-ichi KIKUCHI 東京大学生産技術研究所: 東京都港区麻布新竜士町。

1) C.E.K.Mees, “The Theory of the Photographic Process”, Macmillan, New York (1954) p. 430.

2) H. Meier, *J. Phys. Chem.*, 69, 719 (1965).3) A. Terenin, I. A. Akimov, *Z. Physik. Chem.*, 217, 307 (1961).4) A. Terenin, I. A. Akimov, *J. Phys. Chem.*, 69, 730 (1965).

ーを見積ることにより説明することができる⁶⁾。ここでは簡単のため、分子性結晶の場合を取扱う。

固体中の分子 R のイオン化は、次の段階を経て達成されるとすれば、イオン化エネルギーとして I_g を要する。

(i) 固体中の分子 R を真空中に取出す。(+ W)

(ii) 真空中の R をイオン化する。(+ I_g)

(iii) 真空中のカチオン R^+ を固体中にもどす。(- $W' - P$) したがって

$$I_s = I_g + W - W' - P \quad (4)$$

ただし、 W , W' はそれぞれ、 R , R^+ の、周囲との主に van der Waals 力に基づく相互作用による安定化エネルギー、また、 P はカチオン R^+ のプラス価電に基づく、周囲の分極による R^+ の安定化エネルギーである。 W , W' , P は近似的に次式で表わされる。

$$W \approx W' \quad (5)$$

$$P \approx \left(1 - \frac{1}{D}\right) \frac{e^2}{2r} \quad (6)$$

D は固体の光学的誘電率、 r は分子 R の半径である。したがって、 I_g と I_s の間には

$$I_s = I_g - \left(1 - \frac{1}{D}\right) \frac{e^2}{2r} \quad (7)$$

の関係が成立する。

2.3 吸着分子のイオン化エネルギー

吸着分子のイオン化エネルギー I_{ads} も I_g とはかなり異なると考えられるので、 I_g の値から吸着分子の挙動を論ずるわけにはいかない。 I_{ads} と I_g の関係は、2.2 と同様にして求めることができる。吸着分子のイオン化は、次の段階を経て行なわれるとすれば I_{ads} のエネルギーを要する。

(i) 吸着分子 R を真空中にとり出す。(+ q)

(ii) 真空中で R をイオン化する。(+ I_g)

(iii) R^+ を吸着媒に吸着させる。(- $q' - P$)

したがって、

$$I_{ads} = I_g + q - q' - P \quad (8)$$

q は R の吸着熱、 q' は R^+ の吸着熱のうち、広義の van der Waals 力 (分散力のほかに配向力と誘起力を含める) に基づく項、 P は静電引力に基づく項で、吸着媒の分極による R^+ の安定化のエネルギーに相当する。広義の van der Waals 吸着の場合は近似的に

$$q \approx q' \quad (9)$$

が成立つ。(6), (8), (9) より

$$I_{ads} = I_g - \left(1 - \frac{1}{D}\right) \frac{e^2}{2r} \quad (10)$$

ただし、 D は吸着媒の光学的誘電率である。 I_g が既知の場合、(8) または (10) を用いて I_{ads} を求めることができる。

色素には、シアニン色素のようなカチオンのもの他、中性およびアニオンのものがあるが、色素は反対電荷の雰囲気強いところへ吸着するうえに¹⁾、誘電率 D の大きい臭化銀上では、有効電荷が $1/D$ (臭化銀の場合 $D \approx 13$) に減少し、静電的エネルギーは十分小さいと考えられるので、色素分子の荷電の違いは無視できると考えてさしつかえない。

3 結果および考察

3.1 芳香族炭化水素分子の結晶中でのイオン化エネルギーの計算

(7) および (10) の妥当性を知るため、(7) を用いて、芳香族炭化水素分子の結晶中のイオン化エネルギー I_s を計算し、実測値と比較した。7 種類の芳香族炭化水素の I_g の文献値を、表 1 の第 2 欄に示す。縮合環の数の多いものについての I_g は、電子衝撃法などの直接的手段が適用できないので、大部分は Birks らにより電荷移動吸収スペクトルから求められたものを採用し、一部は、光イオン化法、電子衝撃法、ASMO 法で得られたものを用いた。また、Lyons⁶⁾により、外部光電効果の限界波長から求められた I_g の実測値を表 1 の第 6 欄に示す^{5,6)}。

表 1 芳香族炭化水素の結晶のイオン化エネルギーの計算値 I_s (calc) と実測値 I_s (obs)

芳香族炭化水素	I_g	D	P	I_s (calc)	$I_s^{(5)}$ (obs)
アントラセン	{ 7.5eV ^{b)} 7.37 ^{a)}	3.02	1.84	5.71 5.53	5.65
テトラセン	7.00 ^{a)}	3.24	1.74	5.26	5.28
ペンタセン	6.73 ^{a)}	3.51*	1.68	5.05	5.08
フェナントレン	8.09 ^{a)}	2.47	1.64	6.45	6.45
ビレネン	7.55 ^{a)}	2.99	1.73	5.82	5.81
1,2-ベンゾアントラセン	7.45 ^{a)}		1.73**	5.72	5.7
ベリレン	7.03 ^{a)}	3.19	1.65	5.38	5.4

a) J. B. Birks, M. A. Slifkin, *Nature*, 191, 761 (1961).

b) E. Wacks, V. H. Dibelen, *J. Chem. Phys.*, 31, 1557 (1959).

* $d=1.45$ として (12) より求めた。

** 縮合環の数が等しいビレネンと同じ値を用いた。

計算に際し、分子半径 r は次式より求めた。ただし、 V は

$$V = S \cdot l = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (11)$$

イオン化で生成したカチオン R^+ のプラス電荷のおよぶ範囲の体積、 S は分子面でプラス電荷のおよぶ面積、そして l は分子の厚さである。 S は図 1 のようにして求め、 l は $3.0 \text{ \AA}$ とした。イ

図 1 アントラセンカチオンのプラス電荷のおよぶ範囲

オン化の過程あるいは電子移動の過程は十分速いものと考えられるので、 D は光学的誘電率として屈折率の 2 乗を用いた。屈折率

$$N = \frac{M(n^2 - 1)}{d(n^2 + 2)} \quad (12)$$

n はより計算した。ここで、 N は分子屈折、 M は分子量、 d は比重である。分子屈折は原子屈折の和として求められる。これらを用いて得た D , P , I_s を表 1 に示した。実測値との一致は良好であり、(7) および (10) の妥当性を示している。したがって、(10) を吸着色素に適用することにより、十分信頼できる結果が得られるものと思われる。

3.2 乳剤中臭化銀粒子に吸着したシアニン色素のイオン化エネルギーの計算

第 1 報において、可視分光吸収の溶媒および吸着効果より、シ

6) L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.*, 1957, 5001.

アニン色素の臭化銀への吸着は、広義の van der Waals 吸着であることを確かめた⁷⁾。これは多くの研究者の報告とも一致する¹⁾。したがって、臭化銀粒子に吸着したシアニン色素のイオン化エネルギー $I_{\text{ads}}^{\text{AgBr}}$ は (10) より求めることができる。3・1の結果に基づき、(10) を 2,2'-キノカルボシアニン(ii)に適用して、 $I_{\text{ads}}^{\text{AgBr}}$ を計算した。(ii) の I_g は前報において

$$I_g = 6.93 \text{ eV} \quad (13)$$

と得られている。 S は 3・1 と同様にして図2のような面積について計算し、 $l=3.0 \text{ \AA}$ とし、(11) より $r=3.04$ が得られた。イ

図2 キノカルボシアニンの S

オン化の過程は十分速いものとし、光学的誘電率を用いた。乳剤中で臭化銀粒子に吸着した色素は、一方を臭化銀、他方をゼラチンで囲まれているので、それぞれの光学的誘電率 4.62⁸⁾ と 2.31⁹⁾ の算術平均をとり $D=3.47$ とした。上記の数値を (10) に代入し、(ii) に対し

$$I_{\text{ads}}^{\text{AgBr}} = 5.24 \text{ eV} \quad (14)$$

が得られた。

Akimov らによると、臭化銀に吸着した (I) のイオン化エネルギーは 5.25 eV と報告されており¹⁰⁾、(14) の妥当性を示唆している。そこで (14) を用いて、吸着シアニン色素のイオン化エネルギーに対する α , β を求め、(2) より、各種シアニン色素の $I_{\text{ads}}^{\text{AgBr}}$ を求めた。 β は第1報において、臭化銀に吸着した各種シアニン色素の吸収波長から得られた、

$$|\beta| = 3.34 \text{ eV} \quad (15)$$

を用いた⁷⁾。 α_{ho} は前報において、LCAO-MO 法の計算により、 $\alpha_{\text{ho}}=0.290$ と得られている。上記の数値を (2) に代入することにより、 α として

$$|\alpha| = 4.27 \text{ eV} \quad (16)$$

が得られた。ところで、黒鉛の最高被占準位は $\epsilon_{\text{ho}}=\alpha$ であり、イオン化エネルギーは 4.39 eV である^{5,11)}。したがって、黒鉛の場合 $|\alpha|=4.39 \text{ eV}$ となり、(16) が十分妥当な値であることがわかる。(2), (15), (16) を用い、エネルギー準位の計算値より求めた各種シアニン色素の $I_{\text{ads}}^{\text{AgBr}}$ を表2の第3欄に示す。

3・3 シアニン色素の励起準位と増感機構

3・2 で得た $I_{\text{ads}}^{\text{AgBr}}$ に負符号をつけたものは、(2) より明らかに、吸着色素分子の最高被占準位の位置にはかならない。第1報

において、シアニン色素では光吸収により、最高被占準位の電子が最低空準位へ遷移することが明らかになっている⁷⁾。したがって、励起された電子のエネルギー準位 (励起準位) は、吸着色素の最低空準位に相当し、(15), (16) を用い、LCAO-MO 法による最低空準位の計算値から求めることができる。各種シアニン色素の最低空準位の計算値を表2の第4欄に、また臭化銀に吸着したシアニン色素の励起準位 ϵ^*_{ads} を表2の第5欄に示した。

表2で明らかのように、吸着シアニン色素の励起準位は、臭化銀の伝導帯の底 (-3.5 eV) より上か、ごく近くにあり、励起色素から臭化銀への電子移行は、エネルギー的に可能であることがわかった。得られたエネルギー準位図を図3に示す。

図3 乳剤中での色素と臭化銀のエネルギー準位図

表2 乳剤中の臭化銀粒子に吸着したシアニン色素のイオン化エネルギーと励起準位

α_{ho} : 最高被占準位の係数の計算値 ($\epsilon_{\text{ho}}-\alpha$)/ β

α_{lv} : 最低空準位の係数の計算値 ($\epsilon_{\text{lv}}-\alpha$)/ β

$I_{\text{ads}}^{\text{AgBr}}$, ϵ^*_{ads} : 乳剤中の臭化銀粒子に吸着した色素のイオン化エネルギーと励起準位

シアニン色素	α_{ho}	$I_{\text{ads}}^{\text{AgBr}}$	$-\alpha_{\text{lv}}$	$-\epsilon^*_{\text{ads}}$
(i) 2,2'-キノシアニン	0.378	5.53 eV	0.318	3.22 eV
(ii) 2,2'-キノカルボシアニン	0.290	5.24	0.281	3.33
(iii) 2,2'-キノジカルボシアニン	0.236	5.06	0.250	3.44
(iv) 2,2'-キノトリカルボシアニン	0.199	4.93	0.223	3.53
(v) 2,2'-キノテトラカルボシアニン	0.173	4.85	0.201	3.60
(vi) 2,2'-キノペンタカルボシアニン	0.153	4.78	0.182	3.66
(vii) チアシアニン	0.436	5.73	0.376	3.02
(viii) チアカルボシアニン	0.360	5.47	0.290	3.30
(ix) チアジカルボシアニン	0.305	5.29	0.237	3.48
(x) チアトリカルボシアニン	0.263	5.15	0.200	3.60
(xi) チアテトラカルボシアニン	0.231	5.04	0.173	3.69
(xii) チアペンタカルボシアニン	0.206	4.96	0.153	3.76
(xiii) オキサシアニン	0.527	6.03	0.396	2.95
(xiv) オキサカルボシアニン	0.417	5.66	0.301	3.27
(xv) オキサジカルボシアニン	0.345	5.42	0.243	3.46
(xvi) オキサトリカルボシアニン	0.292	5.25	0.204	3.59
(xvii) セレナシアニン	0.416	5.66	0.355	3.09
(xviii) セレナカルボシアニン	0.332	5.38	0.295	3.29
(xix) セレナジカルボシアニン	0.303	5.28	0.224	3.52
(xx) セレナトリカルボシアニン	0.263	5.15	0.189	3.64

3・4 色素の会合状態および荷電に対する考察

3・2 および 3・3 で得られた、シアニン色素のイオン化エネルギーと励起準位は、孤立状態で臭化銀粒子に吸着している色素についての値であると考えられる。ところで、(7) および (10) が妥当であるならば、固体および吸着状態の分子のイオン化エネルギーと励起準位に影響を与えるのは、主に媒体の誘電率である。一方、乳剤中の臭化銀粒子表面上の吸着色素層は、単層またはそれ以下であるから¹⁾、これら色素層が媒体の誘電率に大きく寄与す

- 7) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 69, 2053 (1966).
- 8) 水木栄一, “界面現象・格子欠陥 (写真感光現象)”, 共立 (1963) p. 350.
- 9) C. D. Hodgman, “Handbook of Chemistry and Physics”, Vol. 2, Chemical Rubber Pub., (1939) p. 1788.
- 10) I. A. Akimov, A. N. Terenin, Zhur. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr, 6, 108 (1961).
- 11) R. M. Hedges, F. A. Masten, J. Chem. Phys., 28, 950 (1958).

るとは考えられない。したがってまた、会合状態で吸着しているシアニン色素にしてもそのイオン化エネルギーと励起準位は、孤立吸着状態での値とあまり変わらないであろうと考えられる。したがって、会合吸着色素から臭化銀への電子移行も孤立吸着色素と同程度に、エネルギー的には可能であろう。

増感色素には、カチオン、アニオン、中性の3種類あるが、乳剤中の色素の有効電荷は、周囲の媒体の分極により $1/10$ となり、色素分子の荷電による静電的エネルギーの寄与は、 $2 \cdot 3$ で述べた理由から、無視できる程十分小さくなるものと考えられる。このことが恐らく、各種写真用色素の写真作用や光電効果に、色素の荷電による差がみられないという事実と、密接な関係を有するものであろう。もしそうだとすれば、シアニン色素をはじめ、アクリジンオレンジなどのカチオン性増感色素、エリスロシンなどのアニオン性増感色素、メロシアニンなどの中性増感色素などの場合も、励起色素からハロゲン化銀粒子への電子移行は、エネルギー的に可能であると思われる。

4 結 び

本研究で次のことが明らかになった。

(1) 気相、固相および吸着状態での分子のイオン化エネルギーの違いを、定量的に説明した。

(2) 増感色素として代表的なシアニン色素の、乳剤中で臭化銀に吸着した状態でのイオン化エネルギーは $4.7 \sim 6.0 \text{ eV}$ 、励起準位は $-2.9 \sim -3.7 \text{ eV}$ で、励起色素から臭化銀粒子への電子移行はエネルギー的には可能であることが示された。また、これは吸着色素が孤立状態の場合と同様に、会合状態の場合でも、同程度に成り立つことが示唆された。

(3) カチオン、アニオンおよび中性の各種増感色素においても、シアニン色素と同様に、励起状態で電子を臭化銀粒子に与えることが、エネルギー的には可能であることが示唆された。

(1965 年 4 月、日本化学会第 18 年会講演)

ポリビニルアルコールを含む臭化銀ゾルの金属イオンによる凝析

(昭和 41 年 6 月 9 日 受理)

杉 浦 正 昭^{*1}

負に荷電された臭化銀ゾルが金属イオン (Al^{3+} , Ce^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) によって凝析する場合のポリビニルアルコール (PVA) の効果について、低い濃度の PVA が共存するゾルの電気泳動および濁度と、その金属イオンを含む PVA 溶液の電気泳動および粘度を測定し研究を行なった。ゾルの負の値の ζ 電位は金属イオン濃度の増加にともない低下し、そして PVA 分子の ζ 電位に相当する一定の値に到達する。ゾルの濁度は金属イオン濃度の増加にともない上昇し、 ζ 電位が一定の値に達する点で最大値になるが以後低下する。濁度の変化は 2 価のイオンよりも 3 価のイオンを添加した場合の方が大きい。

1 緒 言

金属イオンによるハロゲン化銀ゾルの凝析に関して多くの研究が報告されているが、その中で Matijević らは負に荷電されたハロゲン化銀ゾルに種々の金属塩を添加して、ゾルの凝析過程における粒子の凝集状態および ζ 電位の変化を濁度および電気泳動法により測定した結果¹⁻⁶⁾、金属塩濃度の上昇にともない、多価金属塩、特に 3 価以上の金属塩においてゾル粒子の電位は負から正に変換されゾルは再び安定化することを示した。そしてこれは添

加された金属塩の加水分解によって生じた金属の錯イオンがハロゲン化銀粒子表面に吸着するもので、溶媒中における pH の依存性が大きく、pH の高いところでは小さい原子価の金属塩においても容易に吸着されるが、中性のゾルに金属塩を添加した場合にはその濃度の上昇にともない pH は低下し、金属塩濃度の上昇に比較して金属イオンの吸着はそれほど大きくならない。したがって 3 価以上のアルミニウム、トリウム塩を多量に添加すると粒子の ζ 電位は正に変換されるが、2 価の亜鉛ではゾルを凝析させるのみで粒子を正に変換するまでに至らない。

さてハロゲン化銀ゾルにポリビニルアルコール (PVA) のような親水性ゾルを加えておけばハロゲン化銀が PVA によって保護され、金属塩を添加しても容易に凝析を起こさない。このイオンによるゾルの凝析を妨げる PVA の性質は、PVA のハロゲン化銀表面への吸着状態に依存され、これは PVA の濃度、溶媒中における PVA 分子の拡がり、共存するイオンと PVA 分子の親和性等に影響される。

本研究では金属イオンによる臭化銀ゾルの凝析に関して PVA がどのような作用を示すかを研究するために、PVA を含む臭化銀ゾルに金属電解質を添加して、そのゾルの凝析の過程におけるゾル粒子の凝集状態および ζ 電位の変化を濁度、電気泳動の測定により、また溶媒中における PVA 分子の挙動を粘度、電気泳動

*1 Masaaki SUGIURA 工業技術院 東京工業試験所 第7部：平塚市新宿。

- 1) E. Matijević, K. G. Mathai, R. H. Ottewill, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **65**, 826 (1961).
- 2) E. Matijević, G. E. Janauer, M. Kerker, *J. Colloid Sci.*, **19**, 333 (1964).
- 3) E. Matijević, M. B. Abramson, K. F. Schulz, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1157 (1960).
- 4) E. Matijević, M. B. Abramson, R. H. Ottewill, K. F. Schulz, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1724 (1961).
- 5) E. Matijević, J. P. Couch, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **66**, 111 (1962).
- 6) E. Matijević, K. G. Mathai, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1799 (1962).