る。したがって、色素の写真作用を電子状態と関連させて議論することは妥当であると考えられる。

以上の結果から、シアニン色素分子と周囲の媒体との種々の相互作用の大体の大きさ（すなわち溶媒和のエネルギー）を表4に示す。

(1965 年 11 月, 日本写真学会秋季研究発表会講演, 1966 年 10 月, 第 12 回化学系学協会連合講演会発表)

本研究に対し、種々御指導を賜った東京大学工学部本多健一助教授に厚く感謝の意を表します。

シアニン色素の吸着に対するハロゲン化銀の格子欠陥部分の影響^{*1,*2}

(昭和 42 年 1 月 24 日 受理)

谷 忠 昭・菊 池 真 一・早 水 克 行^{*3}

シアニン色素と臭化銀との相互作用および臭化銀の格子欠陥部分の影響を、吸着色素の可視および赤外吸収スペクトルより検討した。次の二つの点から検討した結果、シアニン色素の分子構造は、臭化銀への吸着によっても変化しないことが示された。

(1) 臭化銀に吸着したシアニン色素の励起エネルギーの実測値と半経験的 LCAO-MO 法による計算値の比較。(2) 臭化銀に吸着したシアニン色素の赤外吸収スペクトルと色素結晶のスペクトルの比較。次に、通常の写真乳剤では臭化銀表面の欠陥部分により強い相互作用を受けた色素分子の数が、 $10^{12}/\text{cm}^2$ より少ないならば、色素から臭化銀へのエネルギー伝達に対する欠陥部分の影響は十分小さいことを考察した。そして、 $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度の吸着量の場合の吸着シアニン色素の可視および赤外吸収スペクトルと、吸着量の多い場合のスペクトルとの間に相違が認められなかったことから、本研究で用いた試料では、色素から臭化銀へのエネルギー伝達に対する欠陥部分の影響が大きい可能性を支持する結果は得られなかった。

1 緒 言

写真の分光増感作用の機構を究明するためには、写真用色素とハロゲン化銀との相互作用の性質を知ることが不可欠である。しかるに、従来この問題に関して得られている知見は、吸着等温曲線や吸着熱などに基づく間接的なものが多く¹⁾、色素とハロゲン化銀との相互作用を考察するには決して十分なものではない。やはり直接的な手段に基づく知見が必要である。そこで、さきに著者らは、ハロゲン化銀に吸着したシアニン色素の可視吸収スペクトルを検討し、シアニン色素のハロゲン化銀への吸着が、van der Waals 力に基づくことを確かめた²⁾。

ところで、ハロゲン化銀粒子の表面および内部には、不純物や格子欠陥などの欠陥部分が、かなりの濃度で存在するであろう。色素の吸着に対するこれらの欠陥部分の影響も無視できない。表面の欠陥部分に吸着した色素が、色素とハロゲン化銀との間のエネルギー伝達に大きく寄与しているとする考えがあるからである^{1,3)}。

欠陥部分は他に比べて活性が強いため、色素分子の電子状態のみならず、分子構造にも大きな変化を引起す可能性がある。吸着色素の電子状態については、さきに可視吸収スペクトルを用いて検討したが²⁾、吸着色素の分子構造上の変化についても調べる必要があるものと思われる。本研究では、可視および赤外吸収ス

ペクトルを用いて、吸着色素の分子構造上の変化を追跡し、さきに得られた電子状態に関する知見とあわせて、吸着色素に対するハロゲン化銀の欠陥部分の影響を検討した。

また、色素はハロゲン化銀表面の欠陥部分に優先的に吸着するものと考えられるので^{1,4)}、欠陥部分の影響を知るためには、できるだけ吸着量の少ない状態での吸着色素について調べなければならない。本研究では臭化銀表面上の吸着色素分子数が $10^{12}/\text{cm}^2$ (被覆率 0.5%) までの色素の吸着状態を可視および赤外吸収スペクトルで調べ、色素の吸着状態におよぼすハロゲン化銀の欠陥部分の影響を考察した。

2 試 料

2.1 シアニン色素

本研究で用いたシアニン色素は、日本感光色素研究所調製のもので、試薬特級に相当する。精製は、エタノール・エーテル混合溶液から低温 (-70°C) で再結晶させた。シアニン色素の構造と名称は次のとおりである。

$n=0$ $X=I$ 1,1'-diethyl-2,2'-quinocyanine iodide (I-a)

$n=0$ $X=Br$ 1,1'-diethyl-2,2'-quinocyanine bromide (I-b)

$n=0$ $X=Cl$ 1,1'-diethyl-2,2'-quinocyanine chloride (I-c)

$n=1$ $X=I$ 1,1'-diethyl-2,2'-quinocarbocyanine iodide (II)

4) W. West, B. H. Carroll, D. H. Whitcomb, *J. Phys. Chem.*, 56, 1054 (1952); E. Klein, F. Moll, *Phot. Sci. Eng.*, 3, 232 (1959).

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究(第7報)」とする。

*2 前報(第6報), 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 70, 2203(1967)。

*3 Tadaaki TANI, Shinichi KIKUCHI, Katsuyuki HAYAMIZU 東京大学生産技術研究所 光化学教室: 東京都港区六本木7丁目。

1) C. E. K. Mees, T. H. James, "The Theory of the Photographic Process (Third Edition)", Macmillan, New York (1966) p. 233.

2) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 70, 2203 (1967)。

3) J. E. Luvall, *Phot. Sci. Eng.*, 8, 229 (1964)。

$n=2$ $X = I$ 1,1'-diethyl-2,2'-quinodicarbocyanine iodide

(III)

$n=0$ 3,3'-diethyl-thiacyanine iodide (IV)

$n=1$ 3,3'-diethyl-thiacarbocyanine iodide (V)

$n=2$ 3,3'-diethyl-thiadibocyanine iodide (VI)

$n=0$ 3,3'-diethyl-oxacyanine iodide (VII)

$n=1$ 3,3'-diethyl-oxacarbocyanine iodide (VIII)

$n=2$ 3,3'-diethyl-oxadibocyanine iodide (IX)

3,3'-diethyl-selenacarbocyanine iodide (X)

1,1',1',3,3'-hexamethyl-indocarbocyanine iodide (XI)

2-2 ハロゲン化銀

実験に用いたハロゲン化銀は次のようにして調製した。1 N 硫酸銀水溶液に、1 N ハロゲン化カリウム水溶液を、10% 過剰に25℃で急激に加え、生成した沈殿を傾斜法により10 数回水洗し、微細な浮遊粒子を取除き、沈降する粒子のみを取出し、十分に乾燥して試料とした。熟成は行なわなかった。また操作はすべて安全灯下で行なった。

3 実験

3-1 色素の吸着量の測定

既知濃度、既知量の色素水溶液と既知量のハロゲン化銀粉末を褐色ガラス容器中に密封し、暗所で40℃の恒温槽中で約15時間かきまぜて吸着させ、遠心分離でハロゲン化銀を沈殿させたのち、溶液の色素濃度を比色定量して吸着量と平衡色素濃度を求めた。比色定量には伊藤超短波の分光光度計QU-3を用いた。

ハロゲン化銀の比表面積は、柴田化学のBET 表面積測定装置を用い、素素ガスの吸着を利用して測定した⁵⁾。

5) 谷 忠昭, 菊池真一, 早水克行, 工化, 70, 1288 (1967)。

6) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 69, 2049 (1966)。

3-2 可視吸収スペクトルの測定

色素の可視吸収スペクトルには、島津自記分光光度計IV-50およびMPS-50を用いた。ハロゲン化銀に吸着した色素は、MPS-50で反射スペクトルを測定して吸収を求めた。波長較正は、高圧水銀灯およびディディミウム・ガラスフィルター(Corning #5120)を用いて行なった。

3-3 赤外吸収スペクトルの測定

色素の赤外吸収スペクトルの測定には、日本分光赤外分光光度計DS-301を用い、赤外線領域(2.5~16μ)ではNaClプリズムを、また遠赤外領域(11~25μ)ではKBrプリズムを用いた。色素結晶はKBr錠剤法で、また色素溶液は溶媒にメタノールを用いて、約10⁻² mol/lの濃度で、0.25 mm NaClセルで測定した。色素の吸着したハロゲン化銀は、そのまま400 kg/cm²の圧力をかけて錠剤としたのち測定した。

波長較正は、2.5~1.6μではポリスチレンフィルムで、また11~25μでは空気の吸収で行なった。

4 可視吸収スペクトルによる吸着色素の分子構造の検討

吸着色素の電子スペクトルからは、色素分子の電子状態の変化を直接知ることができるが、分子内のどの位置の結合に変化があったかを直接知るのは困難である。しかし、吸着色素の分子構造に変化が起これば、それによって電子状態はきわめて大きな影響を受けるのが普通であり、電子スペクトルにも分子構造上の変化に対応した変化が現われるはずである。

シアニン色素の励起エネルギーは、半経験的LCAO-MO法の計算値で十分説明できることを第1報で示した⁶⁾。LCAO-MO法の計算は、対象とする分子の分子構造に基づいて永年方程式をたて、それを解いて分子の電子状態の知識を得るものである。したがって、吸着色素の分子構造をいくつか仮定して永年方程式をたて、計算結果を実測値と比較することにより、吸着色素の分子構造を推定することができる。第1報では、シアニン色素分子が、周囲から何ら特別な相互作用を受けていない状態に対し半経験的LCAO-MO法を適用して、その電子状態を求めた⁶⁾。

このようにして得られたシアニン色素の励起エネルギーの計算値を表1に示す⁶⁾。一方、励起エネルギーの実測値($E_{\max}$)は、吸収極大波長($\lambda_{\max}$)から次式によって与えられる⁶⁾。

表1 シアニン色素の励起エネルギーと吸収極大波長

色 素	E_{calc}		E_{calc}		E_{calc}		E_{calc}	
	$E_{\text{EtOH}}^{\text{EtOH}}$	$E_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$	$E_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}$	$E_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}$	$E_{\text{AgBr}}^{\text{AgBr}}$	$E_{\text{max}}^{\text{AgBr}}$	$E_{\text{max}}^{\text{AgBr}}$	$E_{\text{max}}^{\text{AgBr}}$
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{AgBr}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{AgBr}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{AgBr}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{AgBr}}$
	(mμ)	(mμ)	(mμ)	(mμ)	(mμ)	(mμ)	(mμ)	(mμ)
I	0.696	525	2.37	537	2.31	552	2.25	—
II	0.571	607	2.04	623	1.99	650	1.91	—
III	0.485	705	1.76	—	—	750	1.63	—
IV	0.811	425	2.92	434	2.86	450	2.76	—
V	0.650	560	2.21	580	2.14	600	2.06	—
VI	0.541	655	1.89	677	1.86	700	1.77	—
VII	0.923	375.8	3.32	387	3.20	400	3.10	—
VIII	0.718	484	2.58	502	2.47	520	2.38	—
IX	0.588	583	2.12	603	2.06	620	2.00	—
X	0.627	572	2.17	593	2.09	610	2.03	—
XI	0.659	545	2.28	564	2.20	580	2.14	—
ナフタリン	1.236	282	4.40	—	—	—	—	—

：半経験的 LCAO-MO 法による色素の励起エネルギーの計算値

：エタノールに溶解した色素の吸収極大波長と励起エネルギーの実測値

：ブロムベンゼンに溶解した色素の吸収極大波長と励起エネルギーの実測値

：写真乳剤中の臭化銀粒子に吸着した色素の吸収極大波長と励起エネルギーの実測値

$$E_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\max}}$$

エタノール溶液、ブロムベンゼン溶液および乳剤中の臭化銀粒子に吸着したシアニン色素の励起エネルギーの実測値²⁾を表1に示す。また、これらを計算値に対して目盛って図1に示す。比較のため、ナフタリンについても図示した。ナフタリンを含めて、実測値がいずれも計算値と良い直線関係を示したことは、シアニン色素が、エタノール溶液、ブロムベンゼン溶液および臭化銀に吸着した状態で上記のような共鳴構造をもつ同一の分子構造で存在していることを示している。色素分子とブロムベンゼンとは、色素の分子構造が変化するほどの大きな相互作用が働いているとは考えられないので、これらのシアニン色素は、臭化銀への吸着によっても、分子構造に変化は起こっていないものと考えられる。

図1 シアニン色素の励起エネルギーの実測値と計算値の対応

●: ナフタリン, ○: エタノール溶液, △: ブロムベンゼン溶液, ×: 写真乳剤中

溶媒により、吸収極大波長と励起エネルギーがわずかに変化しているのは、電子スペクトルの溶媒効果に基づくもので、第6報で検討してある²⁾。

5 赤外および遠赤外吸収スペクトルによる色素の吸着状態の考察

ハロゲン化銀に吸着した色素の赤外吸収スペクトルの変化を検討することにより、吸着色素の分子構造上の変化を直接知ることができる⁷⁾。すなわち、シアニン色素のハロゲン化銀に対する吸着が化学吸着であれば、吸着色素の赤外吸収スペクトルにおいて、吸着のさい、大きな影響を受けた結合に相当する吸収帯が、色素結晶の吸収に比べて大きく変わり^{7,8)}、また van der Waals 力に基づく吸着の場合は、すべての吸収帯について変化が小さいものと期待される⁷⁾。

色素 I-c のメタノール溶液 (約 10^{-2} mol/l)、結晶および塩化銀へ吸着した状態の赤外吸収スペクトルを図2に示す。いずれも類似のスペクトルを与え、吸着により色素の分子構造に変化が起こっていないことを示している。

色素 I-b の結晶および種々の被覆率で臭化銀に吸着した状態の

図2 種々の状態でのキノシアニンの赤外吸収スペクトル

a: 色素 I-c が 100% 吸着した AgCl, b: 色素 I-c の結晶, c: 色素 I-c のメタノール溶液, 斜線部分は溶媒の吸収

赤外および遠赤外吸収スペクトルの吸収波数を表2に示す。

吸着色素の可視吸収スペクトルによれば、被覆率 1.5% と 20% の場合は色素分子は会合せずに、孤立状態で吸着しているが^{1,6)}、

表2 2,2'-キノシアニン・ブロミドの赤外および遠赤外吸収スペクトルの吸収波数

s: 強い吸収, m: 中位の吸収, w: 弱い吸収

結 晶 (cm ⁻¹)	臭化銀に吸着した状態			
	被覆率** 100(%) (cm ⁻¹)	被覆率** 20(%) (cm ⁻¹)	被覆率** 1.5(%) (cm ⁻¹)	
w 474	w 477			
m 493	w 492			
m 505	m 507			
m 526	m 525			
w 545	w 543			
s 578	s 578			
s 648	s 650			
w 694	w 694			
s 730	m 730	m 731	*	
m 764	m 759	m 762	w 760	
m 772	—	—	—	
m 816	m 816	m 817	w 815	
m 828	—	—	—	
w 972	w 971	w 973	w 973	
w 1058	w 1057	w 1058	w 1054	
w 1082	w 1080	w 1081	w 1079	
w 1128	m 1127	w 1129	w 1125	
m 1146	m 1145	m 1145	s 1145	
s 1152	s 1155	m 1152	s 1153	
s 1220	m 1220	m 1219	m 1219	
s 1238	m 1241	m 1240	m 1238	
m 1284	m 1285	m 1284	m 1284	
s 1332	s 1337	m 1339	m 1340	
s 1355	s 1350	m 1350	m 1353	
m 肩*	m 肩*	m 1359	m 1363	
w 1380	w 1380	w 1380	m 1378	
m 1434	m 1434	m 1435	s 1434	
m 1451	m 1452	m 1453	s 1455	
s 1485	m 1486	m 1487	m 1490	
s 1503	s 1510	s 1508	s 1507	
s 1555	s 1556	s 1556	s 1556	
s 1608	s 1603	s 1605	s 1603	
w 1627	w 1627	w 1626	*	

* 吸収波数が正確に読みとれなかったもの。

** 色素吸着量はそれぞれ 1.34×10^{-6} mol/g・AgBr (100%), 2.69×10^{-7} (20%), 2.07×10^{-8} (1.5%) である。

7) 田村幹雄, 羽田 宏, 山陽技術雑誌, 18, 70 (1964)。

8) 内藤一雄, “赤外線吸収スペクトル第3集”, 南江堂, 京都 (1958) p. 135。

被覆率 100% の場合は、色素分子は互いに会合（J 会合体とよばれている）していることが知られている^{1,5)}。表 2 にみるように、吸着色素の赤外吸収スペクトルでは、色素分子の会合の有無による違いは認められなかった。

結晶色素の CH 面外変角振動のうち、 772 cm^{-1} と 828 cm^{-1} の吸収は、吸着色素のスペクトルにはみられない。ピフェニルでも同様の現象がみられることから、これは色素の分子構造に特別な変化が起こったためではなく、色素分子の平面性の違いや結晶型の違いなどに基づくものであることが、前報で示唆された⁵⁾。

上記の点を除くと、全波数域にわたって、吸着色素と色素結晶の赤外および遠赤外吸収スペクトルに大きな相違は認められず、波数 cm^{-1} の吸収波数のずれが認められるだけである。これは、臭化銀への吸着によっても、色素の分子構造には変化が起こっていないことを示しており⁷⁾、色素の臭化銀への van der Waals 吸着性を支持している。

同様に、色素 I～X の臭化銀に吸着した状態での赤外吸収スペクトルを測定し、色素結晶のスペクトルと比較したが、いずれも、とくに大きな変化はみられなかった。したがって、これらのシアニン色素は、臭化銀表面への吸着にさいして、分子構造に変化は起こっていないものと考えられる。

6 色素の吸着状態に対するハロゲン化銀の欠陥部分の影響

6.1 色素からハロゲン化銀へのエネルギー伝達に対する欠陥部分の影響の考察

4 と 5、および第 6 報²⁾の結果から判断して、ハロゲン化銀に吸着したシアニン色素分子の大部分は、ハロゲン化銀に対して van der Waals 吸着しているものと考えられる。

ところで、ハロゲン化銀表面の欠陥部分の数は、通常の吸着分子数よりかなり少ないものと考えられる⁹⁾。また、欠陥部分は他の場所より活性が強いため、色素はまず優先的に欠陥部分に吸着するであろう^{*5}。したがって、吸着色素に対するハロゲン化銀表面の欠陥部分の影響を調べるためには、吸着量の少ない段階での吸着色素の電子状態と分子構造の変化を調べなければならない。

このような少数の欠陥部分が、色素からハロゲン化銀へのエネルギー伝達に大きな影響を与えるのは、次の二つの場合が考えられる。

(1) ハロゲン化銀表面の欠陥部分に吸着した色素を通してのみエネルギー伝達が効率よくおこる場合。

(2) 色素と欠陥部分の間で電子の授受が行なわれる場合（イオン化吸着）。

(1) の場合には、欠陥部分に吸着した色素は、他の色素より強い相互作用を受けていると考えられるので、可視あるいは赤外吸収スペクトルに、他の色素との相違が現われることが期待される。したがって、吸着量の少ない段階の吸着色素の可視あるいは赤外吸収スペクトルを、吸着量の多い段階のスペクトルと比較し、その相違を検討しなければならない。

*4 ここでいう“欠陥部分”とは、種々の格子欠陥、転位、不純物などを含む。

*5 臭化銀に吸着した色素は、臭化銀表面上や粒子間を移動しうることがわかっている。A. N. Borin, V. I. Slesareva, *Tekhn. Kino. i Televideniya*, 4, 73 (1960).

9) 文献 (1), p. 1.

シアニン色素では、吸着量の多い場合には多くの色素分子が会合するものが多く¹⁾、このような場合には、色素分子間の電子の交換相互作用が可能で¹⁰⁾、励起電子エネルギーが会合色素分子間を効率よく移動することが知られている¹⁰⁾。しかし、吸着量の少ない段階では、色素分子は会合せず^{1,5)}、孤立状態で吸着することが可視吸収スペクトルで確かめられている^{1,5)}。このような場合には、色素分子間の電子の交換相互作用は期待できないので¹⁰⁾、色素が会合体を形成している場合に比べて、より速い速度でエネルギーが色素分子間を移動することは考えられない。

Dexter および Förster によれば、このような場合でも、励起分子は、双極子-双極子相互作用などにより、そのエネルギーを遠距離 (50~100 Å) にある分子へ伝達することができる¹⁰⁾。すなわち、分子 M_1 および M_2 に対して

ただし、* は励起分子を表わす。この双極子-双極子相互作用によるエネルギー伝達では、伝達速度が十分速くはないので、励起分子はそれが緩和されるまでに、たかだか 1 回エネルギーを他の分子へ伝達できる程度の確率を持つにすぎないことがわかっている¹⁰⁾。

ところで、結晶の欠陥部分に吸着した色素の数は、通常の場合には、全吸着色素数に比べてかなり少ないものと考えられる^{*6}。したがってもし、(1) で仮定したように、欠陥部分以外に吸着した色素からハロゲン化銀へのエネルギー伝達は効率が悪く、欠陥部分に吸着した色素を通してのみエネルギー伝達が効率よく起こるならば、欠陥部分以外に吸着した色素が吸収した光のエネルギーは、高い確率で欠陥部分に吸着した色素に伝達されなければ、高い効率の分光増感作用は期待できない。上記の双極子-双極子相互作用に基づくエネルギー伝達では、 M_1 と M_2 の距離が小さいほど、また、 M_1 の蛍光スペクトルと M_2 の吸収スペクトルの重なりが大きいほど、伝達の確率（および速度）は大きいことがわかっている¹⁰⁾。したがって、(1) に示した仮定のもとで、高い効率の分光増感作用が起こるためには、光を吸収した任意の吸着色素分子に対して、欠陥部分に吸着した色素分子が、高い確率でエネルギー伝達を受けるのに十分なほど近い位置につねに存在するという条件が満たされていなければならない。また、欠陥部分以外に吸着した色素の蛍光スペクトルは、欠陥部分に吸着した色素の吸収スペクトルとできるだけ重なりあうことが望ましく、そのためには欠陥部分に吸着した色素は欠陥部分からの強い影響を受けて、吸収極大波長に変化（長波長へのシフト）があることが望ましい^{*7}。

ところで、双極子-双極子相互作用による色素分子間のエネルギー

*6 ハロゲン化銀結晶の密度の検討から、通常のハロゲン化銀粒子の欠陥部分の濃度を $10^{10}/\text{cm}^2$ と推定した報告がある (C. R. Berry, 文献 1), p. 12)。また、ハロゲンイオンの吸着の実験からは、試料の熟成の違いにより $1\sim 150 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ の実値が報告されている (H. Chateau, J. Pouradier, 文献 1, p. 9)。

*7 なぜなら、一般に同一分子の蛍光極大波長は吸収極大波長に比べ長波長にあり、蛍光スペクトルと吸収スペクトルの重なりは十分ではない。たとえば、色素 II のアルコール溶液の吸収極大波長は 6040 Å であり、蛍光極大波長は 6410 Å である。

10) 又賀 昇, “分子集合体の量子化学 (大鹿 譲編)”, 共立出版, 東京 (1966) p. 76.

ギー伝達では、励起色素がエネルギーを伝えるのは、50~100 Å 離れた色素分子までである¹⁰⁾。したがって、ハロゲン化銀表面で光を吸収した任意の色素分子が、そのエネルギーを欠陥部分に吸着した色素に伝達できるためには、ハロゲン化銀表面には、少なくとも 100 Å ごとに 1 個の、現在考えているような欠陥部分が存在する必要がある。すなわち、(1) の仮定が実現するためには、少なくとも $10^{12}/\text{cm}^2$ の色素分子が、欠陥部分から強い影響を受けてハロゲン化銀表面に吸着していなければならない。したがって、この程度の吸着量の上下での吸着色素の可視および赤外吸収スペクトルの変化を調べることによって、研究に用いたハロゲン化銀の試料については、欠陥部分が色素からハロゲン化銀へのエネルギー伝達に対して重要な意味を持つ可能性を知ることができると考えられる。

(2) の場合には、ハロゲン化銀と電子の授受を行なった色素分子の電子状態や分子構造が大きく変化するだけでなく、電子の授受を行なった色素分子の数はわずかでも、ハロゲン化銀のフェルミ準位などの位置を著しく変化させたり、キャリアの濃度が増減し、伝導度が変化する可能性がある¹¹⁾。このように、分子が吸着にさいし吸着媒と電子の授受を行なう場合を、イオン化吸着という¹¹⁾。ここでは、励起色素からハロゲン化銀へのエネルギー伝達(すなわち写真の分光増感作用)が、励起色素からハロゲン化銀への電子移動によるものとする考えに基づき、ハロゲン化銀に対する色素のイオン化吸着がこの電子移動に与える影響を、色素のイオン化吸着によるハロゲン化銀のフェルミ準位の変化および形成される障壁層の高さと厚さを求めることにより検討しようとした。ただし、写真乳剤中のハロゲン化銀-色素系には、次に示すような特殊条件があることを考慮した。(i) 著者らは写真乳剤中の色素分子の π 電子エネルギー準位を、分子軌道法などにより求め、臭化銀の電子エネルギー準位と比較し、励起色素から臭化銀への電子移動の可能性をエネルギー的に検討した¹²⁾。その結果、通常の条件では写真用増感色素は光吸収により電子を臭化銀の伝導帯に伝達できるが、減感色素の場合にはエネルギー的に困難であることが明らかになった¹²⁾。しかしながら、ここで仮定したような色素のイオン化吸着が起こり、臭化銀のフェルミ準位や伝導帯の底の位置が 0.5~0.6 eV 変化すると、上記の結論は成立しなくなる¹²⁾。すなわち、色素のイオン化吸着で、ハロゲン化銀のフェルミ準位などが 0.5~0.6 eV 変化すると、励起色素からハロゲン化銀への電子移動に著しい影響が現われることが期待される。(ii) 写真乳剤中の臭化銀粒子の直径は、一般に 0.1~1 μ 程度であり¹³⁾、0.1 μ 以下のものも少なくない。色素のイオン化吸着によりハロゲン化銀に形成される障壁層の厚さは、粒子半径を越えることはできない。

イオン化吸着をする色素分子は、ハロゲン化銀粒子内の欠陥部分との間に電子の授受を行なうものと考えられるが^{*8}、種々のハロゲン化銀試料の欠陥部分の濃度は明らかではない。そこで、上記 (i) および (ii) の条件のもとで、欠陥部分の濃度をいろいろ

ろ仮定してイオン化吸着色素数、形成される障壁層の高さおよび厚さを求め、欠陥部分が励起色素からハロゲン化銀への電子移動に影響を与える可能性を検討するためには、どの程度の吸着量の吸着色素の性質を調べればよいかを知ろうと試みた。

ハロゲン化銀は P 型の半導体であると報告されているが¹⁴⁾、上に示したように欠陥の種類、エネルギー、濃度などは明らかではない。そこで、一般的に、P 型半導体に分子がイオン化吸着した場合の、イオン化吸着分子数と形成される障壁層の高さや厚さなどを検討し、そこから導かれる結論を、ハロゲン化銀-色素の系に適用することとした^{*9}。P 型半導体に分子がイオン化吸着する場合の、半導体のバンド構造の変化を図 3 に示す。Hauffe お

図 3 吸着に伴う吸着質と半導体の間の電子授受

(a): 吸着前, (b): 吸着平衡時

E_A : アセプター準位, E_F : フェルミ準位

および Engall によれば¹¹⁾、平衡時において、イオン化吸着している分子数 N_{eq} は、欠陥部分の濃度 n_{sc} および障壁層の高さ V_{eq} により

$$N_{eq} = \left\{ \frac{\kappa \cdot n_{sc} V_{eq}}{2\pi e} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

で与えられる。ただし、 κ は半導体の誘電率である。障壁層の高さ V_{eq} は、図 3 より、イオン化吸着による半導体のフェルミ準位の変化の大きさ(したがって、伝導帯および価電子帯の位置の変化の大きさ)を与えるものと考えられる。また、形成される障壁層の厚さ l は、

$$l = \left(\frac{\kappa V_{eq}}{2\pi e n_{sc}} \right)^{1/2} \quad (2)$$

で与えられる。

上記の考察に従い、 n_{sc} をいろいろと変え、条件 (i) に基づき V_{eq} が 0.6 eV を与えるときの N_{eq} と l を、(1) および (2) を用いて計算し、条件 (ii) と比較し、イオン化吸着を仮定したときの N_{eq} の大体の大きさを検討した。計算値を表 3 に示す。

表 3 イオン化吸着による障壁層の大きさ

V_{eq} (eV)	n_{sc} ($1/\text{cm}^3$)	N_{eq} ($1/\text{cm}^2$)	l (μ)
0.6	10^{20}	3×10^{13}	0.003
"	10^{19}	1×10^{13}	0.01
"	10^{18}	3×10^{12}	0.03
"	10^{17}	1×10^{12}	0.1
"	2.3×10^{16}	5×10^{11}	0.2
"	10^{16}	3×10^{11}	0.3

*8 色素分子は基底状態では、臭化銀の価電子帯あるいは伝導帯と電子の授受を行なうのは、エネルギー的にきわめて困難であると考えられる。文献 12) 参照。

*9 以下に示す考察で用いられる式は、半導体一般に適用できるものであり、そこから導かれる結論は、臭化銀をはじめとして半導体一般について成立つものと考えられる。文献 11) 参照。

14) H. Meier, *J. Phys. Chem.*, 69, 719 (1965).

11) 河口武夫, “半導体の化学”, 丸善(1962) p. 148; K. Hauffe, H. J. Engell, *Z. Electrochem.*, 56, 366 (1952).

12) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 69, 2049 (1966); *ibid.*, 2053 (1966); *ibid.*, 2237 (1966); 70, 817 (1967); Tadaaki TANI, Shinichi KIKUCHI, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 129 (1967).

13) 菊池真一, “写真化学”, 共立, 東京 (1959) p. 17.

上記の考察より、表3は、実験に用いている写真乳剤のハロゲン化銀粒子の直径を知ることにより、 V_{eq} が 0.6 eV となるときの、したがってハロゲン化銀の欠陥部分が励起色素からハロゲン化銀への電子移動に大きな影響を与えるのに必要な、 n_{sc} と N_{eq} の条件を与えるものである。すなわち、粒子直径が $0.5\text{ }\mu$ 程度の通常の写真乳剤の場合には、 n_{sc} が $2.3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上であると N_{eq} は $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 程度で V_{eq} が 0.6 eV となり、電子移動は大きな影響を受けるが、 n_{sc} が $2.3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以下の場合には V_{eq} が 0.6 eV となるには l が粒子半径を越えなければならないため V_{eq} が 0.6 eV に達するようなイオン化吸着は起こり得ず、したがって励起色素からハロゲン化銀への電子移動が大きな影響を受けることはあり得ない。実際にいずれの場合が起こっているかは、 $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 近くの吸着量の吸着色素を分光学的に調べることでより知ることができる。他の粒子半径のハロゲン化銀乳剤についても、同様にして検討することができる。

以上の考察から、通常の写真乳剤のハロゲン化銀粒子では、 $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度の吸着量の吸着色素の状態を調べることで、ハロゲン化銀の欠陥部分が分光増感作用に大きな影響を与える可能性を知ることができると考えられる。

6.2 可視吸収スペクトルによる臭化銀の欠陥部分の吸着色素に及ぼす影響の検討

6.1 の考察に従って、吸着量の少ない段階での、臭化銀に吸着した 2,2'-キノシアニンの可視反射スペクトル (図4) を検討することにより、欠陥部分が吸着色素におよぼす影響を知ろうと試みた。図にみるように、色素の吸着量が $0.9 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ まで、吸着色素の可視反射スペクトルに変化が認められなかった。したがって、本研究で用いた臭化銀試料では、欠陥部分から強い影響を受けた色素分子は、 $10^{12}/\text{cm}^2$ より相当少ないものと考えられる。したがって、本研究で用いた試料からは、欠陥部分が励起色素から臭化銀粒子へのエネルギー伝達に大きな影響を与える可能性を支持するような結果は得られなかった。

図4 臭化銀に吸着したキノシアニンの可視反射スペクトル

a : 吸着色素分子数 $0.9 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, 被覆率 0.5%, b : $1.7 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, 1%, c : $3.4 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, 20%

6.3 赤外吸収スペクトルによる臭化銀表面の欠陥部分の色素吸着に及ぼす影響の検討

6.2 と同様にして、吸着量の少ない段階での色素の吸着状態を赤外吸収スペクトルの結果から検討した。吸着色素の赤外吸収スペクトルは、色素の吸着した臭化銀粒子をそのまま $400\text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で錠剤にしたが、吸着量の少ない試料については、できるだけ厚い錠剤 (一つの錠剤について 5 g の臭化銀を使用した) を作って測定した。

表2にみるように、被覆率 1.5% で臭化銀に吸着した色素の赤外吸収スペクトルでも、大きな変化は認められない。色素 I-b の臭化銀への吸着における飽和吸着量は $2.80 \times 10^{-6}\text{ mol}/\text{m}^2$ であるから⁶⁾、被覆率 1.5% では $2.6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ となる。

6.2 および 6.3 の結果から、本研究に用いた臭化銀粉末においては、色素の吸着量が $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度でも、色素は吸着によりとくに大きな変化を受けていないことが明らかにされた。したがって、欠陥部分から強い影響を受けている吸着色素分子数は $10^{12}/\text{cm}^2$ より相当少ないものと考えられるため、表3から判断されるように、本研究に用いた試料からは、欠陥部分が励起色素からハロゲン化銀へのエネルギー伝達 (すなわち分光増感作用) に大きな影響を与える可能性を支持する結果は得られなかった。ハロゲン化銀の欠陥部分が分光増感作用に与える影響をさらにくわしく知るためには、さらに多くの種類のハロゲン化銀試料について、6.1 の考察および表3にしたがって検討されなければならない。

7 む す び

本研究で、次のことが明らかにされた。

(1) 臭化銀に吸着したシアニン色素の励起エネルギーの実測値を、半経験的 LCAO-MO 法による励起エネルギーの計算値と比較することにより、シアニン色素の分子構造は、臭化銀への吸着によっても変化しないことを明らかにした。

(2) 臭化銀に吸着したシアニン色素の赤外吸収スペクトルを色素結晶のスペクトルと比較することにより、シアニン色素の分子構造は、臭化銀への吸着によっても変化しないことを示した。

(3) 通常の写真乳剤中のハロゲン化銀粒子では、 $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度の吸着量の吸着色素の状態を、(1) および (2) のようにして検討することにより、ハロゲン化銀の欠陥部分が、励起色素からハロゲン化銀へのエネルギー伝達 (すなわち分光増感作用) に大きな影響を与える可能性を知ることができることを示した。

(4) 本研究で用いた臭化銀試料では、吸着色素分子数が $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度の場合でも、吸着色素の可視および赤外吸収スペクトルに、欠陥部分の影響は認められなかった。すなわち、欠陥部分が分光増感作用に大きな影響を与える可能性を支持する結果は、本研究に用いた試料からは得られなかった。

(1966 年 10 月 8 日、化学系学協会連合講演会発表)

本研究に対し種々ご指導をいただいた東京大学工学部本多健一助教授に感謝の意を表します。