キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着^{*1,*2}

(昭和 42 年 7 月 11 日 受理)

谷 忠 昭・菊 池 真 一・細 谷 一 雄^{*3}

キサンテン系色素の酸化亜鉛に対する吸着現象を、吸着量、吸着等温曲線、吸着熱および吸着色素の可視反射スペクトルを測定し、分子軌道法による色素の電子状態の計算値と併せて検討した。その結果、キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着は、クーロン力と van der Waals 力に基づくことが明らかにされた。クーロン力は、酸化亜鉛表面の Zn^{2+} と色素のカルボニル基との間に働く、局所的な静電引力に基づくものと考えられる。一方、色素の酸化亜鉛への吸着熱は、5.9 kcal/mol (ローズベンガル), 5.4 kcal/mol (エリトロシン) および 5.0 kcal/mol (エオシン) となり、色素分子の分極率との間に平行関係を示したので、色素と酸化亜鉛の間に働く van der Waals 力には、分散力が寄与していることが示された。また、色素の飽和吸着量と最適添加量の比較から、キサンテン系色素は酸化亜鉛表面では、分子状態で吸着して分光増感作用を行なっているものと考えられる。

1 緒 言

記録および複製技術における電子写真法の重要性は、日増しに増大している。酸化亜鉛は電子写真法の重要な感光材料の一つであるが、銀塩の写真乳剤に比べて感度がかかなり低いうえに、近紫外領域の光にしか感光しないので、用途が制限されている。感度の向上および感光波長域の拡張は、電子写真法の将来を大きく左右するといっても過言ではない。

感光波長域は、銀塩写真の場合と同様に、感光色素を添加して分光増感することにより、可視域にまで拡げる試みが成功しており、分光増感は電子写真法にとっても欠くべからざる技術となっている。

一方、写真の分光増感作用は、学問的にも興味ある問題の一つであり、多くの研究者により機構の解明が急がれてきた²⁾。著者らは、従来、銀塩写真の分光増感作用を、エネルギー的観点から考察してきたが³⁾、本研究では、新しい側面から、分光増感作用の機構を究明するうえで有用な知見を提供し、あわせて電子写真法の分光増感への何らかの指針を得ることを目的として、電子写真用増感色素として代表的なキサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着状態を種々の角度から検討し、酸化亜鉛の光伝導に対する分光増感作用との関係について考察した。その結果、色素の飽和吸着量と最適添加量の関係、色素と酸化亜鉛粒子表面との相互作用の性質、などについて興味ある知見が得られたので、ここに報告する。

2 試 料

2.1 色 素

実験に用いた色素の構造と名称は次のとおりである。

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究(第9報)」とする。

*2 前報(第8報)、谷 忠昭、菊池真一、野瀬武博、工化、70、2398 (1967)。

*3 Tadaaki TANI, Shinichi KIKUCHI, Kazuo HOSOYA 東京大学生産技術研究所第4部光化学教室：東京都港区六本木7丁目。

1) 日特公、昭 33-3917。

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

3) 谷 忠昭、菊池真一、工化、69、2049(1966); *ibid.*, 2053 (1966); *ibid.*, 2237 (1966); *ibid.*, 70、817 (1967)。

Rose Bengale

Erythrosin
(C.I. 45430) Eosin
(C.I. 45380)

Fluoresceine

Acridine Orange
(C.I. 46005)

Methylene Blue

2,2'-キノシアニンは日本感光色素研究所、また他の色素は東京化成の調製によるもので、いずれも試薬特級に相当する。

2.2 酸化亜鉛粉末

実験に用いた酸化亜鉛は、ドイツ Merck 社製のもので、暗所で約1昼夜、デシケーター中でシリカゲルにて乾燥したものを用いた。BET 法により窒素ガス吸着で測定した比表面積は、5.2 m²/g であった。

3 実験

3.1 吸着熱と平衡濃度の測定

既知量の酸化亜鉛粉末と、既知量既知濃度の色素水溶液をガラス容器に密封し、暗所で 30°C または 50°C に保って約3時間振とうしたのち、遠心分離 (約 3000 rpm) して、ロ液の色素濃度を測定して平衡濃度とし、初期濃度との差から酸化亜鉛粉末への色素の吸着量を求めた。色素濃度は、島津自記分光光度計 MPS-50 を用い、比色定量によって測定した。

3.2 酸化亜鉛粉末の表面積の測定

酸化亜鉛粉末の比表面積は、柴田化学 BET 表面積測定装置を用い、窒素ガスの吸着を利用して測定した。脱気のさいは、加熱による粒子生長を防ぐため、比較的低温 (200°C) で行なった。

3.3 色素の可視吸収スペクトルの測定

色素の可視吸収スペクトルおよび反射スペクトルの測定には、島津自記分光光度計 MPS-50 および IV-50 を用いた。色素溶液の吸収スペクトルは、約 10⁻⁶ mol/l の濃度で、光路 1 cm のガラスセルを用いて測定した。酸化亜鉛粉末に吸着した色素の吸収スペクトルは、色素の吸着した酸化亜鉛粉末の可視反射スペクトルを測定して求めた。波長校正は、高圧水銀灯の輝線スペクトルおよびディディミウムガラスフィルター (Corning 5120) を用いた。

4 種々の感光性色素の酸化亜鉛への吸着

いろいろな種類の感光性色素の酸化亜鉛への吸着の強さの大体の傾向を知るために、同一条件での酸化亜鉛への色素の吸着量を測定した^{*4}。実験条件、平衡濃度および吸着量などを表1に示す。

表にみるように、キサンテン系色素だけが酸化亜鉛に対して顕著な吸着を示している。キサンテン系色素だけが負に帯電したカ

^{*4} すなわち、一定色素濃度の場合には、吸着が強い色素ほど吸着量が多くなる傾向を示すことが期待できる。吸着等温曲線が交叉しないこと (図1および図2)、および飽和吸着量が吸着熱に依存すること (表3および表4、および脚注7) はこの考えを支持するものと思われる。温度を室温に選んだのは、関連する諸現象 (電子写真現象、光起電力、光伝導など) がほとんど室温で測定されているためである。

表1 種々の感光性色素の酸化亜鉛への吸着

実験条件：酸化亜鉛 1.0 g と 1.60×10⁻⁴ mol/l の色素水溶液 25 ml をガラス容器中に密封し、暗所で3時間かきまぜる

色素	溶媒	平衡色素濃度 (mol/l)	吸着量 (mol/g・ZnO)
Rose Bengale	水	1×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁶
Erythrosin	"	1.1 "	1.2 "
Eosin	"	1.4 "	0.5 "
Fluoresceine	"	1.2 "	1.0 "
Acridine Orange	"	1.60 "	0
Methylene Blue	"	1.60 "	0
2,2'-Quinocyanine	"	1.60 "	0
Crystal Violet	"	1.59 "	0.03 "
Rose Bengale	0.1 N NaCl 水溶液	1.66 ^{a)}	0.1 "
"	1.0 N NaCl 水溶液	1.56 "	0.1 "

a) 初期色素濃度 1.70×10⁻⁴ mol/l

ルボニル基を持つことから、カルボニル基と酸化亜鉛表面との静電的相互作用が吸着に寄与していることが暗示される。色素と酸化亜鉛表面との静電的相互作用について検討するため、0.1 N および 1 N の塩化ナトリウム水溶液に色素を溶かし、酸化亜鉛への吸着量を測定し、表1の結果と比較した。塩化ナトリウムが多量に存在する場合に吸着量が著しく減少したのは、過剰の塩素イオンが、負の荷電をもつ色素分子の酸化亜鉛表面への吸着を妨害したためと考えられ、色素分子の酸化亜鉛への吸着に対する静電的相互作用の寄与の大きいことを示唆している。

また、キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着では、色素の分子量大きいほど吸着量も多くなる傾向が認められる。分子量が大きいほど色素分子の分極率も大きいことを考慮すると、これは、van der Waals 力も吸着に寄与していることが示唆される。

そこで、以下にキサンテン系色素について、色素と酸化亜鉛表面との静電的相互作用と van der Waals 相互作用とに着目しつつ、酸化亜鉛に対する吸着現象をさらにくわしく検討した。

5 吸着等温曲線

5.1 吸着量の温度依存性

酸化亜鉛に対するキサンテン系色素の吸着の温度依存性を調べるため、ローズベンガルの水溶液から酸化亜鉛への吸着量を、30°C および 50°C で測定し、比較検討した。平衡色素濃度と吸着量を表2に、また吸着等温曲線を図1に示す。

図にみるように、Langmuir 型の吸着等温曲線を示し、30°C の場合の方が吸着量が多い。これは、色素の酸化亜鉛への吸着には、活性化エネルギーは必要ないことを示唆しており、物理吸着を支

図1 ローズベンガルの酸化亜鉛への吸着等温曲線

a: 吸着温度 30°C, b: 50°C

表 2 キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着

平衡色素濃度 (mol/l)	吸着量 (mol/g・ZnO)	吸着量 (mol/cm ²)	被覆率 (%)
ローズベンガル, 30℃, 飽和吸着量 2.0×10^{-6} mol/g・ZnO			
0.02×10^{-4}	0.13×10^{-6}	0.25×10^{-11}	6.5
0.1 "	0.50 "	0.96 "	25
0.2 "	0.75 "	1.4 "	38
0.3 "	0.88 "	1.7 "	44
0.4 "	1.0 "	1.9 "	50
0.6 "	1.3 "	2.2 "	67
2.1 "	1.9 "	3.6 "	94
5.0 "	1.9 "	3.8 "	97
ローズベンガル, 50℃, 飽和吸着量 1.6×10^{-6} mol/g・ZnO			
0.35×10^{-4}	0.77×10^{-6}	1.5×10^{-11}	48
0.69 "	0.96 "	1.8 "	60
1.4 "	1.4 "	2.7 "	87
2.3 "	1.4 "	2.7 "	89
3.7 "	1.5 "	2.8 "	92
5.1 "	1.6 "	3.1 "	99
6.1 "	1.6 "	3.0 "	98
エリトロシン, 30℃, 飽和吸着量 1.7×10^{-6} mol/g・ZnO			
0.16×10^{-4}	0.55×10^{-6}	1.1×10^{-11}	32
0.32 "	0.85 "	1.6 "	50
0.69 "	1.3 "	2.5 "	75
1.3 "	1.4 "	2.7 "	83
2.0 "	1.6 "	3.00 "	91
エオシン, 30℃, 飽和吸着量 0.8×10^{-6} mol/g・ZnO			
0.32×10^{-4}	0.33×10^{-6}	0.64×10^{-11}	41
0.61 "	0.46 "	0.89 "	58
1.1 "	0.56 "	1.1 "	70
1.9 "	0.66 "	1.3 "	83
3.00 "	0.76 "	1.5 "	95
フルオレセイン, 30℃, 飽和吸着量 1.6×10^{-6} mol/g・ZnO			
0.20×10^{-4}	0.50×10^{-6}	0.96×10^{-11}	31
0.42 "	0.76 "	1.5 "	48
0.94 "	1.1 "	2.1 "	68
1.5 "	1.3 "	2.5 "	81
2.4 "	1.5 "	2.8 "	93

持するものと考えられる。

5・2 キサンテン系色素の酸化亜鉛に対する吸着等温曲線

ローズベンガル, エリトロシン, エオシンおよびフルオレセインの, 30℃ の水溶液から酸化亜鉛への吸着量を測定し表 2 に, また吸着等温曲線を図 2 に示した。吸着等温曲線が Langmuir 型であるならば, 吸着量 (m), 色素平衡濃度 (c) および飽和吸着量 (M) は

$$\frac{c}{m} = \frac{c}{M} + \frac{b}{M} \quad (1)$$

に従うことが期待される。上記の 4 種のキサンテン系色素の c/m を c に対して目盛り図 3 に示す。いずれも c/m と c の間に良い直線関係を示しており, 酸化亜鉛への吸着が, Langmuir の吸着

図 2 キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着等温曲線

a : ローズベンガル, b : エリトロシン, c : フルオレセイン, d : エオシン

図 3 キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着に対する c/m と c の関係

a : ローズベンガル, b : エリトロシン, c : フルオレセイン, d : エオシン

等温曲線に従うことが明らかにされた。

6 飽和吸着量と最適添加量

吸着等温曲線から求めた, 4 種のキサンテン系色素の飽和吸着量および色素 1 分子あたりの占有面積の測定値を表 3 に示す。図 4 には, 実際の分子の大きさと比較して色素の占有面積を示す。また, 図 4 より求めた分子の大きさの計算値を表 3 に示す。

図 4 および表 3 より明らかに, 占有面積の測定値は実際の分子の大きさよりかなり大きく, 飽和吸着のさいにも色素分子は一つ一つ孤立した状態で吸着していることを示唆している^{*5,6}。

次に, 和田らの測定した, 酸化亜鉛の光伝導の分光増感に対する色素の最適添加量を表 3 に示した。表 3 より明らかに, 最適添加量は飽和吸着量よりはるかに少なく (飽和吸着量の 20~30%), この段階では, すべての色素が孤立状態で酸化亜鉛表面に吸着して, 分光増感作用に寄与していることを暗示している^{*6}。

また, 表 3 および表 4 の比較から明かなように, 飽和吸着量

表 3 酸化亜鉛に対するキサンテン系色素の飽和吸着量と最適添加量

色 素	飽和吸着量 (mol/g・ZnO)	占有面積 ^{a)} (Å ²)	色素分子の大 きさ (Å ²) ^{b)}	最適添加量 ^{c)} (mol/g)
ローズベンガル	2.0×10^{-6}	460	204	0.4×10^{-6}
エリトロシン	1.7×10^{-6}	510	185	0.45×10^{-6}
エオシン	0.8×10^{-6}	1100	176	
フルオレセイン	1.6×10^{-6}	540	126	

a) 実験に用いた酸化亜鉛の比表面積 ($5.2 \text{ m}^2/\text{g}$) と飽和吸着量から計算した。

b) 図 4 に示した方法で計算した。

c) 和田正信, 高橋 正, 矢野千代子, 電子写真, 1, 20 (1959)。

*5 シアニン色素のハロゲン化銀への吸着などの場合には, 飽和吸着量の段階での色素分子の占有面積の測定値は, 色素分子の大きさとよく一致し, 色素は会合状態で単分子層飽和吸着を示している (脚注 7)。本研究での占有面積の測定値に含まれる誤差の大きさは明確でないが, 表 3 にみるように, 占有面積の測定値は色素分子の大きさの 2~6 倍であり, 誤差の範囲をはるかに越えるものと考えてよいであろう。

*6 酸化亜鉛に吸着したキサンテン系色素の可視反射スペクトルに, 会合に基づくポリマー・バンドが認められないこと (8 参照) は, この考えを強く支持するものと考えられる。

図4 色素分子の大きさと占有面積

a: ローズベンガルの色素分子の大きさの計算, b: ローズベンガルの色素分子の大きさと酸化亜鉛表面での占有面積の比較 (内側の四角形は色素分子の大きさ, 外側は占有面積), c: エリトロシン, d: エオシン

は分子の大きさには関係なく, 吸着熱に依存している*7。

7 キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着熱

Eucken によれば, 吸着熱 Q_{ads} は, (1) 式において b/M を知ることにより,

$$Q_{ads} = -2.3 RT \log \left(\frac{b}{M} \cdot 2r_a \right) \quad (2)$$

で与えられる⁴⁾。ただし, T は吸着温度, R は気体定数, また $2r_a$ は吸着層の厚さで, キサンテン系色素に対しては $10 \text{ \AA}$ という値が用いられている。(2) 式を用いて得られた, キサンテン系色素から酸化亜鉛への吸着熱を表4に示す。

吸着熱はまた, Clapeyron-Clausius の式から求めることができる²⁾。すなわち,

表4 キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着熱

α : 色素分子の分極率で, 分子屈折より求めた。

Q_{ads}^{ZnO} : 色素の水溶液から酸化亜鉛への吸着熱, 式(2)より求めた。

Q_{ads}^{AgBr} : 色素の臭化銀への吸着熱

色 素	α	Q_{ads}^{ZnO} (kcal/mol)	Q_{ads}^{AgBr} (kcal/mol)
ローズベンガル	6.40×10^{-23}	5.9	
	"	(5.7) ^{a)}	
エリトロシン	5.45	5.4	8.6 ^{b)}
エオシン	4.65	5.0	
フルオレセイン	3.42	5.3	

a) (3) 式にて, $T_1 = 303^\circ \text{K}$, $T_2 = 323^\circ \text{K}$, $m = 1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ の条件で求めた。

b) E. Günther, E. Moisar, *J. Phot. Sci.*, 13, 280 (1965).
PAg 7.9 で臭化銀の (100) 面への吸着。

*7 同様の結果は, シアニン色素のハロゲン化銀への吸着でも観測されている (谷 忠昭, 菊池真一, 早水克行, 工化, 70, 1288 (1967)。

4) E. Günther, E. Moisar, *J. Phot. Sci.*, 13, 280 (1965);
A. Eucken, *Grundriss d. Phys. Chemie*, 6, Aufl., 355 (1948)。

$$\log \frac{C_2}{C_1} = \frac{Q_{ads}}{2.3R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (3)$$

C_1 , C_2 はそれぞれ, 吸着温度 T_1 , T_2 のときに同一吸着量を与える色素平衡濃度である。表2に示した結果を用いて, $T_1 = 303^\circ \text{K}$, $T_2 = 323^\circ \text{K}$, $m = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ のときの, ローズベンガルの酸化亜鉛への吸着熱を(3)式により求めて表4に示した。(3)式から求めた吸着熱は(2)式からの値と満足すべき一致を示している*8。以下(2)式から得られた吸着熱をもとにして考察する。

表にみるように, キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着熱は比較的小さく, 物理吸着を示唆している。

エリトロシンの酸化亜鉛への吸着熱は, 臭化銀への吸着熱よりかなり小さい。この吸着熱の相違は, 吸着媒の分極率の違いに基づくものと考えられる。すなわち, 酸化亜鉛の光学的誘電率が4.0であり, 臭化銀が4.62であることは, 臭化銀の方が分極率が高いことを意味しており, 色素との間により強い分散力が働くことを示している。また, これは, 吸着熱に対する分散力の寄与が大きいことを示唆するものであろう。

London の分散エネルギーの式をキサンテン系色素と酸化亜鉛にあてはめると, 分散力に基づく両者の相互作用のエネルギーは,

$$E_{X-ZnO}^{London} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{I_X I_{ZnO}}{I_X + I_{ZnO}} \cdot \frac{\alpha_X \alpha_{ZnO}}{R^6} \quad (4)$$

で表わされる。ここで, I_X と I_{ZnO} はそれぞれキサンテン系色素と酸化亜鉛のイオン化エネルギー, α_X と α_{ZnO} は分極率, R は色素と酸化亜鉛表面との距離と考えられる。キサンテン系色素のイオン化エネルギーは, フルオレセインを除いてほぼ等しいうえに, 分子構造の類似性から R もほぼ等しいことが期待できるので, E_{X-ZnO}^{London} は α_X に依存するものと考えられる。したがって, キサンテン系色素の酸化亜鉛への吸着熱に対する分散力の寄与が大きければ, 吸着熱は色素の分極率に比例することが期待できる。分極率は, 色素分子の分子屈折 $[R]$ から

$$\alpha = \frac{3[R]}{4\pi N} \quad (5)$$

で求めた。ただし, N はアボガドロ数である。分極率と吸着熱の関係を表4および図5に示す。

図5 吸着熱と分極率の関係

a: ローズベンガル, b: エリトロシン, c: エオシン

*8 これは, 吸着熱の測定値の誤差の程度を判断する目安になるものと思われる。

吸着熱の測定値の誤差の大きさは明確ではないが、表4から判断すると十分小さいとはいえない。しかし、色素の吸着の強さの相違を十分反映するものと思われる。図5は、吸着熱が色素分子の分極率にほぼ直線的に依存する傾向を示しており、吸着熱に対する分散力の寄与の大きさを物語るものと思われる。吸着熱が分極率に比例しなかった事実は、測定値の誤差によるものとする考えもまったく否定することはできないが、分散力以外で吸着熱に大きく寄与する相互作用の存在することを示唆するものとするのが妥当であろう。4の結果から判断して、この結果を、以下に示すように色素分子と酸化亜鉛表面との間のクーロン力と関連させて考察した。すなわち、キサンテン系色素は-2価の電荷を持っており、水溶液中でも $Z^2e^2/2re$ の電気的エネルギーを持っている。分子半径 r を 3Å とし、 $Z=2$ 、 $\epsilon=81$ を代入すると、 2.8 kcal/mol となり、吸着のさいクーロン力で安定化しうるエネルギーの目安となるが、これが図5の縦軸の切片に近い値であることは興味深い。

8 酸化亜鉛に吸着したキサンテン系色素の可視吸収スペクトルの検討

酸化亜鉛に吸着したキサンテン系色素の吸収波長を、電子スペクトルの溶媒効果の立場から検討し、酸化亜鉛と色素分子間の相互作用の性質を検討した。4および7の結果から、キサンテン系色素のカルボニル基と酸化亜鉛粒子表面の亜鉛イオンとの間のクーロン力の存在が示唆された。これと水素結合との類似性を考慮して、キサンテン系色素のカルボニル基と水素結合を作ると考えられる水およびエタノール、および水素結合を作りにくいアセトンとピリジンを溶媒としてキサンテン系色素の吸収波長を測定し、酸化亜鉛に吸着した場合の吸収波長と比較した。

キサンテン系色素の吸収波長の測定値^{*9}を表5に示す。

表5 キサンテン系色素の吸収極大波長^{b)}

溶媒・吸着媒 $\frac{n^2+1}{2n^2+1}$	ZnO	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	C ₆ H ₅ N	(CH ₃) ₂ CO
色 素	0.25 ^{a)}	0.18	0.17	0.23	0.18
ローズベンガル	567mμ	563mμ	555mμ	577mμ	567mμ
エリトロシン	545	538	530	554	542
エオシン	533	532	515	542	542
フルオレセイン	506	492	493	529	505

a) n^2 には空気 (1.0) と酸化亜鉛 (4.0) の平均を用いた。

b) いずれもモノマー・バンドの吸収極大波長である。

電子スペクトルの溶媒効果は、多くの研究者により理論的に検討されている。本研究では、McRae の式⁵⁾ をもとにして検討した。すなわち、

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} - \frac{1}{\lambda_{\max}^0} = A \left[\frac{n^2-1}{2n^2+1} \right] + B \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right] + C \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right] \quad (6)$$

ここで、 $\lambda_{\max}$ 、 $\lambda_{\max}^0$ は溶媒中および真空中での吸収極大波長、 n 、 D は溶媒の屈折率と静電的誘電率、 A 、 B 、 C は溶質の性質のみに関係すると考えられる項である。多くの感光性色素について、

(6)式の右辺第一項の寄与が大きいことが確かめられているので⁶⁾、キサンテン系色素についても、 $1/\lambda_{\max}$ と $(n^2-1)/(2n^2+1)$ の間に直線関係が期待できる。一方、溶質と溶媒の間に水素結合が働くと、(6)式は成立しないことも確かめられている⁵⁾。

ローズベンガル、エリトロシンおよびフルオレセインの $\lambda_{\max}$ を、溶媒あるいは吸着媒の $(n^2-1)/(2n^2+1)$ に対して目盛り図6に示す。酸化亜鉛に吸着した色素は、一方を酸化亜鉛他方を空気で囲まれている状態で吸収波

図6 キサンテン系色素の吸収波長の溶媒および吸着媒効果

a: フルオレセイン, b: エリトロシン,

c: ローズベンガル

1: 酸化亜鉛, 2: エタノール, 3: 水, 4: ピリジン, 5: アセトン

長を測定したため、 n^2 には酸化亜鉛と空気の算術平均を用いた。

図6および表5にみるように、色素の水溶液、エタノール溶液および酸化亜鉛に吸着した色素の吸収波長は、アセトン溶液およびピリジン溶液のものに比べ、かなり短波長に観測された。これは、キサンテン系色素のカルボニル基の酸素が、溶媒の水酸基の水素や酸化亜鉛表面の亜鉛イオンの正のポテンシャルの影響を受けたためと考えられる。

この点をさらに明確にするために、分子軌道法を用いて電子論的な考察を試みた。多くの感光性色素の Hückel 近似の分子軌道法の計算によると、励起エネルギー $E_{\max}$ は

$$E_{\max} = \epsilon_{1v} - \epsilon_{h0} \quad (7)$$

で与えられる^{8,7)}。ただし、 ϵ_{1v} 、 ϵ_{h0} はそれぞれ π 電子の最低空準位と最高被占準位である。いま、周囲からの影響を受けて、分子の r 番目の原子のクーロン積分 α_r が $\alpha_r + \delta\alpha_r$ に変化した場合、 i 番目の分子軌道のエネルギー準位 ϵ_i が $\epsilon_i + \delta\epsilon_i$ に変化したとすると、 $\delta\epsilon_i$ は第1次の摂動により

$$\delta\epsilon_i = (C_{ir})^2 \delta\alpha_r \quad (8)$$

で与えられる⁸⁾。ここで、 C_{ir} は i 番目の分子軌道における r 番目の原子軌道関数の係数である。これを(7)式にあてはめると、周囲からの影響による励起エネルギーの変化 $\delta E_{\max}$ は、

$$\delta E_{\max} = [(C_{1v,r})^2 - (C_{h0,r})^2] \delta\alpha_r \quad (9)$$

で与えられる。

Hückel 近似の半経験的 LCAO-MO 法により計算した⁹⁾、キサ

6) W. West, A. L. Gebbes, *J. Phys. Chem.*, 68, 837 (1964); 谷 忠昭, 菊池真一, *工化*, 70, 2203 (1967).

7) T. Tani, S. Kikuchi, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 129 (1967).

8) 米沢, 永田, 加藤, 今村, 諸態, “量子化学入門(上)”, 化学同人, 京都 (1963) p. 279.

9) 菊池真一, 谷 忠昭, 日本化学会第20年会講演, 1967年3月31日, 東京; 谷 忠昭, 菊池真一, 細谷一雄, *工化* 掲載予定 (1967).

*9 いずれの色素も、色素分子の会合に基づくポリマー・バンドが認められず、モノマー・バンドのみが観測された。キサンテン系色素の会合については、たとえば、小泉正夫, “光化学概論”, 朝倉書店, 東京 (1963) p. 125.

5) E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, 61, 562 (1957).

ンテン系色素のカルボニル基の酸素原子の C_{1v} および C_{ho} を表 6 に示す。

キサントゲン系色素のカルボニル基の酸素原子が、水素結合および酸化亜鉛表面の亜鉛イオンから受ける影響は、正の静電的ポテンシャルであると考えられるので、 $\delta\alpha_r < 0$ である。また、表 6 から、いずれの色素についても $[(C_{1v,1})^2 - (C_{ho,1})^2] < 0$ であるから、 $\delta E_{max} > 0$ となり、浅色効果となることが期待される。これは表 5 および図 6 に示したキサントゲン系色素の吸収波長の測定値をよく説明

している。とくに、フルオレセインの浅色効果が他に比べて著しい事実や、吸着量、吸着熱などでもフルオレセインが他と比べて異なる挙動を示した事実は、表 6 の結果とよく対応する。また、表 6 の結果は、酸化亜鉛に吸着したキサントゲン系色素の浅色効果が、1 および 1' の酸素原子上の摂動に起因しており、2 および 2' の影響は小さいことを示している。これは、1 および 1' の酸素と酸化亜鉛表面の亜鉛イオンとの相互作用を示唆するが、2 および 2' と亜鉛イオンとの相互作用の存在を否定するものではない。

9 む す び

本研究で、次のことが明らかにされた。

(1) キサントゲン系色素の酸化亜鉛への吸着は、おもにクーロン力と van der Waals 力に基づいている。クーロン力は、酸化

表 6 キサントゲン系色素の C_{1v} および ϵ_{ho} の計算値

色 素	$(C_{1v,1})^2$	$(C_{ho,1})^2$	$\frac{(C_{1v,1})^2}{-(C_{ho,1})^2}$	$(C_{1v,2})^2$	$(C_{ho,2})^2$	$\frac{(C_{1v,2})^2}{-(C_{ho,2})^2}$
ローズベンガル	0.081	0.226	-0.145	0.004	0.000	0.004
エリスロシン	0.082	0.226	-0.144	0.004	0.000	0.004
エオシン	0.083	0.402	-0.319	0.004	0.000	0.004
フルオレッセン	0.031	0.426	-0.395	0.004	0.000	0.004

亜鉛表面の亜鉛イオン Zn^{2+} とキサントゲン系色素のカルボニル基との間に働く、局所的静電引力によるものと考えられる。van der Waals 力では、分散力の寄与が大きいものと考えられる。

(2) 色素の酸化亜鉛に対する吸着の強さは、ハロゲン化銀に対するものより相当弱い。これは、色素の酸化亜鉛への吸着能力が、色素の分光増感能力に大きな影響を与える可能性のあることを示唆している。

(3) 酸化亜鉛の光伝導に対するキサントゲン系色素の最適添加量は、飽和吸着量よりかなり少ない。これは、キサントゲン系色素が酸化亜鉛の表面で、分子状態で吸着して分光増感作用を行なっていることを示唆している。

(昭和 42 年 3 月 31 日、日本化学会第 20 年会発表、東京)

本研究を行なうにあたり、終始ご指導いただいた、東京大学工学部 本多健一助教授に謝意の意を表します。