— 論 文 —

ポーラログラフおよび分子軌道法による写真用色素の π 電子エネルギー準位図の作製^{*1,*2}

(昭和 42 年 8 月 17 日 受理)

谷 忠 昭・本 多 健 一・河 村 恭 子・菊 池 真 一^{*3}

写真用色素の分光増感作用と減感作用の機構を、電子論的な立場から考察するために、著者らはさきに、代表的な写真用増感色素であるシアニン色素の π 電子エネルギー準位を、分子軌道法を用いて求め、写真作用との関係を検討した。本研究では、写真用減感色素をも含む塩基性色素の π 電子エネルギー準位を、分子軌道法を用いて電子計算機により計算し、ポーラログラフ半波電位 $E_{1/2}$ および励起エネルギー $E_{\max}$ と比較検討した。その結果、種々のシアニン色素の最高被占準位 ϵ_{ho} と最低空準位 ϵ_{lv} の中点の位置はほぼ等しく、塩基性色素の ϵ_{ho} はほぼ一定であることが明らかになった。また、 $E_{1/2}$ と $E_{\max}$ が色素の π 電子エネルギー準位を反映するものであることが示され、 $E_{1/2}$ と $E_{\max}$ をもとにしても、色素の π 電子エネルギー準位を求め得ることが示された。得られた色素の電子エネルギー準位を写真作用と比較したところ、減感作用を示す色素の最低空準位は、エネルギー的に低く、増感作用を示す色素の最低空準位は高いことが明らかになった。

1 緒 言

写真の分光増感作用の機構の解明には、色素分子とハロゲン化銀の電子エネルギー準位に関する知見が、不可欠であると考えられる^{1,2)}。著者らは、写真用増感色素として代表的なシアニン色素をとりあげ、 π 電子エネルギー準位を Hückel 法により、電子計算機を用いて計算し、電子論的な立場から写真の分光増感作用の機構を考察した¹⁾。その結果、色素分子の π 電子エネルギー準位、とくに、最低空準位の位置が、色素の分光増感能力を支配する重要な因子の一つであることが明らかにされた¹⁾。

本研究では、シアニン色素に加えて、数種の減感色素を含む塩基性色素をとりあげ、その π 電子エネルギー準位を求め、色素の写真作用、とくに分光増感作用と減感作用と比較し、色素の写真作用の機構の解明に役立てようと試みた。また、色素分子の π 電子エネルギー準位を求める方法としては、Hückel 法により電子計算機を用いて計算する方法に加えて、色素のポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの測定値により、実験的に求める方法を検討した。その結果、両者の間に良い一致が得られた。したがって、分子軌道法の計算とともに、ポーラログラフ半波電位等による実験的方法によっても、色素分子の妥当な π 電子エネルギー準位を求めることができることが明らかになった。

得られた色素分子の π 電子エネルギー準位を、色素の写真作用と比較したところ、増感色素の最低空準位は減感色素に比べ、かなり高いことが示された。これは、色素の写真作用が、色素分子とハロゲン化銀との間の電子移動に基づくことを示唆している。

2 本研究で用いた写真用色素

本研究で取り扱ったシアニン色素の名称と構造を表 1 に、その

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究 (第 12 報)」とする。

*2 前報 (第 11 報)、谷 忠昭、菊池真一、工化、71, 2216 (1967)。

*3 Tadaaki TANI, Ken-ichi HONDA, Kyoko KAWAMURA, Shin-ichi KIKUCHI 東京大学生産技術研究所工業電気化学および光化学研究室：東京都港区六本木 7 丁目。

1) 谷 忠昭、菊池真一、工化、69, 2049(1966); *ibid.*, 2053 (1966); *ibid.*, 2237 (1966); *ibid.*, 70, 817 (1967); T. Tani, S. Kikuchi, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 129 (1967)。

他の塩基性色素の名称と構造を表 2 に示す。シアニン色素は日本感光色素研究所、その他の塩基性色素は、東京化成のものを用いた。

表 1 シアニン色素の名称と構造

色素番号	X	n	名	称
I	-CH=CH-	0	2'2'-quinocyanine iodide	
II	"	1	2'2'-quinocarbocyanine iodide	
III	"	2	2'2'-quinodicarbocyanine iodide	
IV	"	3	2'2'-quinotricarbocyanine iodide	
V	"	4	2'2'-quinotetracarbocyanine iodide	
VI	"	5	2'2'-quinopentacarbocyanine iodide	
VII	-S-	0	thiacyanine iodide	
VIII	"	1	thiacarbocyanine iodide	
IX	"	2	thiadicarbocyanine iodide	
X	"	3	thiaticarbocyanine iodide	
XI	"	4	thiatetracarbocyanine iodide	
XII	"	5	thiapentacarbocyanine iodide	
XIII	-O-	0	oxacyanine iodide	
XIV	"	1	oxacarbocyanine iodide	
XV	"	2	oxadicarbocyanine iodide	
XVI	"	3	oxatricarbocyanine iodide	
XVII	-Se-	0	selenacyanine iodide	
XVIII	"	1	selenacarbocyanine iodide	
XIX	"	2	selenadicarbocyanine iodide	
XX	"	3	selenatricarbocyanine iodide	

表 2 塩基性色素の名称と構造

色素番号	Z	X	Y	名	称
XXI	-N(CH ₃) ₂	-CH=	-NCH ₃ =	Acridine Orange, C.I. 46005	
XXII	"	"	-O=	Pyronine G, C.I. 45005	
XXIII	"	-N=	-S=	Methylene Blue, C.I. 52015	
XXIV	"	"	-O=	Capri Blue, C.I. 51015	
XXV	-NH ₂	-CH=	-NCH ₃ =	Acriflavine, C.I. 46000	
XXVI	"	-N=	-S=	Thionine, C.I. 52000	
XXVII	"	"	-NPh=	Phenosafranine, C.I. 50200	

2) W. West, B. H. Carroll "The Theory of the Photographic Process (Third Edition)", C. E. K. Mees & T. H. James, eds., Macmillan, New York (1966), p. 233,

3 写真用色素のポーラログラフ半波電位の測定

3.1 シアニン色素のポーラログラフ半波電位

著者らは、すでに表 1 に示した多くのシアニン色素のポーラログラフ半波電位を測定し、 π 電子エネルギー準位などとの関係を検討した^{1,3)}。シアニン色素のポーラログラフ半波電位の測定値を表 6 に示す。いずれも pH 依存性はなく、波形は良好であり、波形解析から、電極反応の電位決定段階は 2 電子還元であることが示されている^{1,3)}。

3.2 塩基性色素のポーラログラフ半波電位の測定

表 2 に示した塩基性色素のポーラログラフ半波電位の測定は、各色素について 2.0×10^{-3} mol/l 水溶液を調製して母液とし、これと、各 pH 値の緩衝溶液とを混合して所定の濃度の試料溶液とし、ポーラログラフ測定を行なった。試料によっては不安定なものもあるため、母液調製においても十分除酸素してから試料を溶解し、すべての実験において着色容器を用いた。また、母液は 1 日以上保存しないこととした。測定は、柳本 PA-101 型ポーラログラフ装置を用い、飽和甘コウ電極を対極とし $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で行なった。塩基性色素のポーラログラフ半波電位の測定値を表 3 に示す。

表 3 塩基性色素のポーラログラフ半波電位の測定値

測定条件: 1.0×10^{-3} mol/l 水溶液, $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$

ポーラログラフ半波電位 $E_{1/2}$ (V vs SCE)

色素	pH 4.0	pH 6.0	pH 8.0	pH 10.0	pH 12.0
XXI	-0.98	-1.02	-1.09	-1.10	-1.08
XXII	-0.37	-0.47	-0.58 ^{a)}	-0.70	-0.72
XXIII	-0.07	-0.19	-0.24	-0.31	-0.32
XXIV	-0.07	-0.22 ^{a)}	-0.33	-0.36 ^{a)}	-0.39
XXV	-1.10	-1.07	-1.03	-1.03	-1.05
XXVI ^{b)}	-0.08	-0.21	-0.29	-0.34	-0.38

a) 濃度 5×10^{-4} mol/l で測定した。

b) 濃度 1×10^{-4} mol/l で、白金回転電極で測定した。このものの波形はきわめて良好であり、可逆度が高いことを示していた。

色素 XXI および XXV を除いた他の色素では、ポーラログラフ半波電位は強い pH 依存性を示しているが、アルカリ側での電位変化は小さくなっているのが認められる。ポーラログラフの波形はいずれの色素についても良好であり、波形解析からは 2 電子還元であることが示された。交流ポーラログラフも同時に測定したが、良好なピークが得られたので、これらの色素の電極反応の可逆性は良好であると考えられる。

4 半経験的 LCAO-MO 法による写真用色素

の π 電子エネルギー準位の計算

4.1 シアニン色素の π 電子エネルギー準位の計算

著者らは、すでに、シアニン色素の π 電子エネルギー準位を、Hückel 法により、電子計算機を用いて計算し、励起エネルギーやポーラログラフ半波電位などの実測値との間に、満足すべき対応関係を得た^{1,3)}。シアニン色素の π 電子エネルギー準位の計算値を、表 6 に示す。また、チアシアニン系色素 6 種の、最高被占準位 ϵ_{ho} と最低空準位 ϵ_{lv} を、図 1 に示した。メチン鎖が長い色素ほど、最高被占準位の位置は高く、最低空準位は低くなることとがわかる。

4.2 塩基性色素の π 電子エネルギー準位の計算

図 1 分子軌道法の計算によるチアシアニン系色素の π 電子エネルギー準位図

表 2 に示した塩基性色素の π 電子エネルギー準位を、シアニン色素の場合と同様に、Hückel 法で計算した。

4.2.1 分子軌道関数 メチレン・ブルーを例にとり、その分子構造および π 電子共役系に参加する原子軌道関数に番号をつけて、座標系とともに、図 2 に示す。表 2 に示した塩基性色素はすべて、 C_{2v} の対称性を持っている。分子軌道関数は、これらの原子軌道関数の一次結合で与えられる。

図 2 メチレン・ブルーの π 電子共役系に参加する原子軌道と座標系

4.2.2 異節原子の積分値 表 2 に示した塩基性色素には、炭素の 2p 軌道の他に、窒素、酸素、イオウの p 軌道が、 π 電子共役系に参加している。これらの軌道のクーロン積分 α_X 、および共鳴積分 β_{CX} を、ベンゼンの炭素の 2p 軌道の積分値、 α 、 β に対して次式で表わす。

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{C}(-X)} = \alpha + \frac{h_X}{10} \beta \quad (2)$$

$$\beta_{\text{CX}} = l_{\text{CX}} \beta \quad (3)$$

h_X と l_{CX} は、異節原子 X の化学的な性質や分子内での結合状態をもとにして定められる⁴⁾。本研究で用いたパラメーター h_X と l_{CX} の値を表 4 に示した。

表 2 の値をもとにして、図 2 に示すような原子軌道関数の一次

表 4 異節原子 X のパラメーター

$\alpha_X = \alpha + h_X \beta$, $\alpha_{\text{C}(-X)} = \alpha + h_X \beta / 10$, $\beta_{\text{CX}} = l_{\text{CX}} \beta$

X	h_X	l_{CX}
-N ⁺ R=	1.0	0.8
-N=	0.45	1.2
-S ⁺ =	0.8	0.5
-O ⁺ =	2.0	0.8
-NH ₂	0.6	0.5
-N(CH ₃) ₂	0.5	0.5

3) 谷 忠昭, 中井恭子, 本多健一, 菊池真一, 電気化学, 34, 149 (1966).

4) 米沢, 永田, 加藤, 今村, 諸熊, “量子化学入門 (上)”, 化学同人, 京都 (1963) p. 53.

結合で与えられる分子軌道関数に変分法を適用し、Hückel 近似で、永年方程式をたてた⁴⁾。各色素の永年方程式は、電子計算機 OKITAC 5090 を用いて解き、 π 電子エネルギー準位を求めた。得られた π 電子エネルギー準位の計算値を表6に示す。

4.2.3 吸収帯の帰属 上記の方法により得られた色素の π 電子エネルギー準位の計算値と、色素の電子スペクトルとの対応関係を検討した。

電子遷移に伴う、遷移モーメントの方向と大きさの大体の傾向は、指標を利用することにより、知ることができる。それによると、すべての電子遷移は許容されており、 x 軸（分子の長軸）方向、または z 軸（分子の短軸）方向への遷移モーメントを持つはずである。一般に、分子の長軸方向の遷移モーメントは、短軸方向のものより大きく、したがって、吸収強度も大きいものと考えられる。

メチレン・ブルーの π 電子エネルギー準位の計算値を図3に示す。また、可能な電子遷移のうちで、遷移エネルギーの小さいもの六つを表5に示す。谷崎によれば、メチレン・ブルーをポリビニルアルコールフィルムに染着させ、延伸したものの偏光分光吸収の結果、最大波長の吸収帯は分子の長軸方向の遷移モーメントを持っている⁶⁾。また、メチレンブルーのアルコール溶液の吸収スペクトルでは、最大波長の吸収帯は短波長側のものに比べて吸収強度が大きい⁶⁾。以上の結果から、最大波長の吸収帯は表現 B_1 に属することがわかる。また、 B_1 の中で、 $\psi_9 \rightarrow$

図3 メチレンブルーの π 電子エネルギー準位

表5 メチレン・ブルーの種々の電子遷移の計算結果

電子遷移	表現	遷移エネルギー	遷移モーメントの方向	吸収強度
$\psi_0 \rightarrow \psi_{10}$	B_1	$0.464 \beta $	長軸方向	大
$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	A_1	0.542	短軸方向	小
$\psi_7 \rightarrow \psi_{10}$	A_1	0.779	短軸方向	小
$\psi_6 \rightarrow \psi_{10}$	B_1	1.069	長軸方向	大
$\psi_5 \rightarrow \psi_{10}$	B_1	1.246	長軸方向	大
$\psi_8 \rightarrow \psi_{11}$	B_1	1.459	長軸方向	大

ψ_{10} に比べ、他の電子遷移はエネルギー的に大きいので、メチレン・ブルーの最大波長の吸収は $\psi_9 \rightarrow \psi_{10}$ 、すなわち最高被占準位 ϵ_{ho} から最低空準位 ϵ_{lv} への電子遷移と帰属される。構造の類似性から、表2に示した他の塩基性色素についても同じと考えられる。すなわち、最大波長の吸収帯の励起エネルギー E_{max} は、

$$E_{max} = \epsilon_{lv} - \epsilon_{ho} \quad (4)$$

で与えられる⁴⁾。

塩基性色素の励起エネルギーの計算値を実測値に対して目盛り、図4に示す。計算値は、実測値をよく説明している。

4.2.4 ポーラログラフ半波電位と π 電子エネルギー準位 芳香族炭化水素や感光性色素の π 電子共役系の最低空準位 ϵ_{lv} とポーラログラフ半波電位 $E_{1/2}$ の間には、次のような直線関係が認められており、理論的な説明もなされている^{1,8,7)}。ただし、 C は定数である。シアニン色素については、(5)式が成り立つことが、すでに明らかにされている^{1,8)}。

$$E_{1/2} = -\epsilon_{lv} + C \quad (5)$$

表2に示した塩基性色素の ϵ_{lv} を $E_{1/2}$ に対して目盛り、図5に示す。表3にみるように、これらの色素の $E_{1/2}$ には、pH 依存性があるが、各色素の pH に対する電位変化に互いに平行性が認められるうえに、アルカリ側での波形が良好であり、電位変化

図4 塩基性色素の励起エネルギーの実測値と計算値

図5 塩基性色素のポーラログラフ半波電位と最低空準位の関係

図6 分子軌道法の計算による塩基性色素の π 電子エネルギー準位図

5) 谷崎義衛, 私信。

6) E. Rabinowitch, L. F. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 69 (1941)。

*4 この式は Hückel 近似の範囲で成立するものと考えられる。

7) A. Maccoll, *Nature*, 163, 178 (1949); J. Hoijsink, J. van Schooten, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1089 (1952); *ibid.*, 72, 691 (1953); *ibid.*, 72, 903 (1953); *ibid.*, 74, 1523 (1955); 坂井 渡, 電気化学, 34, 90 (1966)。

も小さくなっていることなどから、pH 12 での $E_{1/2}$ の値を採用した。図5は、これらの塩基性色素についても、(5)式が適用できることを示している。また、図4および図5の結果は、表6に示した。これらの塩基性色素の π 電子エネルギー準位の妥当性を示している。これらの色素の π 電子エネルギー準位を、図6に示す。

5 ポーラログラフ半波電位をもとにした写真用色素の π 電子エネルギー準位の決定

4に示したように、分子の π 電子エネルギー準位に関する知見は、分子軌道法により電子計算機を用いて得ることができる。しかし、この方法が、つねに手軽に多くの場合に適用できるとは限らない。そこで、(4)式あるいは(5)式などの関係を用いて、ポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの値をもとにして、実験的に色素の π 電子エネルギー準位に関する知見を得る方法を検討した。そのために、まず、ポーラログラフ半波電位と励起エネルギーが色素の π 電子エネルギー準位の性質を正しく反映することを確かめた。

5.1 写真用色素のポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの関係

(4)式および(5)式に示すように、色素のポーラログラフ半波電位と励起エネルギーは、色素分子の π 電子エネルギー準位に対応するものと考えられる。したがって、一連の色素について、励起エネルギーとポーラログラフ半波電位との関係を検討することにより、それらの電子状態の特長を示すことができるはずである。いま、一連の化合物で、最高被占準位と最低空準位との間に、次に示すように、一次の関係が成立つ場合を考える。

$$\epsilon_{ho} = m\epsilon_{lv} + C' \quad (6)$$

ここで、 m と C' は定数である。一連の色素について、(8)式の条件が成立する場合には、(4)式および(5)式から

$$E_{max} = (m-1)E_{1/2} + (1-m)C - C' \quad (7)$$

となり、励起エネルギーとポーラログラフ半波電位との間に、直線関係が成立することが期待され、傾きから m の値を求め、一連の色素の電子状態の特長を知ることができる^{*5}。

5.2 シアニン色素のポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの関係

まず、表1に示したような、分子構造の類似した一連のシアニン色素について、ポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの関係を検討した。シアニン色素のポーラログラフ半波電位の測定値と、アルコール溶液中での励起エネルギーの測定値を表7に示す。また、励起エネルギーをポーラログラフ半波電位に対して目盛り、図7に示す。

図にみるように、シアニン色素について励起エネルギーとポーラログラフ半波電位との間に直線関係が認められ、直線の傾きは -1.9 と求まった。したがって、(7)式より、 m はほぼ -1 となり、(6)式から、

$$\epsilon_{lv} + \epsilon_{ho} = C' \quad (8)$$

あるいは、

$$\frac{\epsilon_{lv} + \epsilon_{ho}}{2} = \frac{C'}{2} = \text{一定} \quad (8)'$$

となる。すなわち、シアニン色素は、“最低空準位と最高被占準位の中点がほぼ同一”という、特長的な電子状態を有する色素で

表6 写真用色素のポーラログラフ半波電位、励起エネルギーおよび π 電子エネルギー準位

$E_{1/2}$: ポーラログラフ半波還元電位 (V vs. SCE)
 λ_{max} : 色素のアルコール溶液の吸収極大波長 (m μ)
 E_{max} : 色素のアルコール溶液の励起エネルギー (eV)
 $E_{max} = \frac{hc}{\lambda_{max}}$
 ϵ_{ho} : 最高被占電子エネルギー準位 ($\epsilon_{ho} = (\epsilon_{ho} - \alpha)/\beta$, ただし、 α と β は芳香族炭化水素の炭素の 2p 軌道のクーロン積分と共鳴積分)
 ϵ_{lv} : 最低空電子エネルギー準位 $\epsilon_{lv} = (\epsilon_{lv} - \alpha)/\beta$

色素	λ_{max}	E_{max}	ϵ_{ho}	$-\epsilon_{lv}$	$-E_{1/2}$
I	525	2.37	0.378	0.318	1.10
II	607	2.04	0.290	0.281	1.08
III	705	1.76	0.236	0.250	0.93
IV	810	1.53	0.199	0.223	0.81
V	(925) ^{a)}	(1.34) ^{a)}	0.173	0.201	(0.80) ^{a)}
VI	(1033) ^{a)}	(1.20) ^{a)}	0.153	0.182	(0.74) ^{a)}
VII	425	2.92	0.436	0.376	1.52 ^{b)}
VIII	560	2.21	0.360	0.290	0.13 ^{b)}
IX	655	1.89	0.305	0.237	0.94 ^{b)}
X	760	1.63	0.263	0.200	5.80 ^{b)}
XI	870	1.42	0.231	0.173	(0.68) ^{a)}
XII	995	1.25	0.206	0.153	(0.60) ^{a)}
XIII	375.8	3.32	0.525	0.396	(1.59) ^{a)}
XIV	484	2.58	0.417	0.301	1.18
XV	583	2.12	0.345	0.243	0.93
XVI	683	1.81	0.292	0.204	0.69
XVII	429	2.89	0.416	0.355	1.44
XVIII	572	2.17	0.332	0.295	1.05
XIX	660	1.88	0.303	0.224	0.83
XX	770	1.61	0.263	0.189	0.65
XXI	492	2.52	0.412	0.219	1.08 ^{c)}
XXII	556	2.23	0.412	0.151	0.72 ^{c)}
XXIII	657	1.89	0.419	0.045	0.32 ^{c)}
XXIV	653	1.90	0.419	0.051	0.39 ^{c)}
XXV	442	2.81	0.488	0.213	1.05 ^{c)}
XXVI	605	2.05	0.496	0.033	0.38 ^{c)}
XXVII	534	2.32	0.496	0.099	0.62 ^{d)}

a) 計算値

b) A. Stanienda, *Naturwiss.*, 22, 512 (1960).

c) 電位に pH 依存性があるため、pH 12 の値を用いた。

d) S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. D. Walker, *J. Phys. Chem.*, 50, 210 (1946).

図7 シアニン色素の励起エネルギーとポーラログラフ半波電位の関係

あることが示唆される。そして、この条件は、表6に示したシアニン色素の π 電子エネルギー準位の計算値からも示唆される。図7の直線を、 E_{max} が0の点へ外挿したときの電位 $E_{1/2}^0$ は、

*5 これらは、4における考察で明らかなように、Hückel 近似の範囲で成立するものと考えられる。

(7) 式から

$$E_{1/2}^0 = -\frac{\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho}}{2} + C \quad (9)$$

で与えられる。したがって (5) 式より明らかに、 $E_{1/2}^0$ は、最高被占準位と最低空準位の中央、 $(\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho})/2$ に対応する電位であると考えられる。

5.3 塩基性色素のポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの関係

次に、表2に示した、分子構造の類似した一連の塩基性色素のポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの関係を検討した。これらの色素のポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの実測値を表6に示す。表3にみるように、これらの色素のポーラログラフ半波電位は、pH に依存して変化する。電位の pH 依存性が、還元生成物へのプロトンの付加に基づくものであることや⁸⁾、各色素で電位変化に平行性が認められ、アルカリ側での波形が良好で電位変化が小さくなっている事実から判断して、pH 12 での電位を採用した。これらの色素の励起エネルギーをポーラログラフ半波電位に対して目盛り、図8に示す。

図8 塩基性色素の励起エネルギーとポーラログラフ半波電位の関係

図8にみるように、ジメチルアミノ基を持つ色素 XXI, XXII, XXIII および XXIV と、アミノ基を持つ色素 XXV, XXVI および XXVII でそれぞれ、励起エネルギーとポーラログラフ半波電位の間に直線関係が認められ、直線の傾きはそれぞれ0.9および1.1と求まった。したがって、(7) 式から m はほぼ0となり、(6) 式から、

$$\epsilon_{ho} \doteq C' = \text{一定} \quad (10)$$

となる。ただし、定数 C' の値は、色素 XXI, XXII, XXIII および XXIV の場合と、色素 XXV, XXVI および XXVII の場合で異なる。

(10) 式から明かなように、表2に示した塩基性色素は、ジメチルアミノ基を持つもの、およびアミノ基を持つものでそれぞれ、“最高被占準位の位置がほぼ同一である”という、特長的な電子状態を有する色素であることが示唆される。この条件は、表6に示した、これらの色素のπ電子エネルギー準位の計算値からも支持される。

5.4 ポーラログラフ半波電位による写真用色素のπ電子エネルギー準位の決定

5.2 および 5.3 で示したように、ポーラログラフ半波電位と

励起エネルギーの測定値をもとにして、シアニン色素と他の塩基性色素の電子状態の特長を明らかにすることができた。これは、図4に示した励起エネルギーの計算値と実測値の比例関係、および図5に示したポーラログラフ半波電位と、最低空準位との直線関係とともに、ポーラログラフ半波電位と励起エネルギーが、色素のπ電子エネルギー準位を正しく反映していることを示している。したがって、ポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの実測値をもとにして、色素のπ電子エネルギー準位を求めることができるものと考えられる。すなわち、(5) 式から、最低空準位は、

$$\epsilon_{1v} = -E_{1/2} + C \quad (11)$$

また、(4) 式および (5) 式から、最高被占準位は、

$$\epsilon_{ho} = -E_{1/2} - E_{max} + C \quad (12)$$

で与えられる^{*6}。図5および第2報で示したように、類似した分子構造を有する一連の化合物では、最低空準位とポーラログラフ半波電位の間に、直線関係が認められているので、(11) および (12) 式の定数 C は、一連の化合物では同一であると考えられる。すなわち、分子構造の類似した一連の化合物の、最高被占準位と最低空準位の位置の相対的關係は、(11) および (12) 式から求めることができる。

(11) および (12) 式をもとにして得られた、2,2'-キノシアニン系色素の電子エネルギー準位を図9に、また塩基性色素のπ電子エネルギー準位を図10に示す。図1および図6との比較から明らかに、ポーラログラフ半波電位と励起エネルギーから得られたπ電子エネルギー準位図は、分子軌道法の計算により得られたものと同一のものを与える。

図9 ポーラログラフ半波電位によるチアシアニン色素のπ電子エネルギー準位図

ただし $\epsilon_{1v} = -E_{1/2} + C$ $\epsilon_{ho} = -E_{1/2} - E_{max} + C$

図10 ポーラログラフ半波電位による塩基性色素のπ電子エネルギー準位図

$\epsilon_{1v} = -E_{1/2} + C$ $\epsilon_{ho} = -E_{1/2} - E_{max} + C$

*6 (11) および (12) 式は、4 における (4) および (5) 式の導入の過程で明かなように、Hückel 近似の範囲で成立するものと考えられる。

6 写真用色素の π 電子エネルギー準位と写真作用の関係

図1および図9から明らかなように、シアニン色素の π 電子エネルギー準位は、メチン鎖が長いほど、最低空準位は低く、最高被占準位は高いことがわかる。一方、シアニン色素はすべて強い分光増感作用を示すが、メチン鎖の長いものは減感作用を示すことも観測されている²⁾。

一方、塩基性色素では、図6および図10にみるように、ジメチルアミノ基をもつ色素およびアミノ基を持つ色素で、それぞれ最高被占準位は、ほぼ同一であるが、最低空準位は色素 XXI と XXV が高く、XXIII, XXIV, XXVI および XXVII は相当低い。一方、これらの色素のうち、XXI と XXV は分光増感作用を示すが、XXIII, XXIV, XXVI および XXVII は分光増感作用を示さず、減感作用を示すことが知られている^{1,2)}。

上記の事実から、減感作用を示す色素の最低空準位は低いという傾向が認められる。これは、色素分子が臭化銀の伝導帯の電子を捕獲することにより、写真の減感作用が引き起こされるとする考え²⁾を支持するものと思われる。

また、塩基性色素の写真作用と π 電子エネルギー準位との比較から、分光増感作用には、最低空準位が高い色素が有利であることが示唆される。これは、写真の分光増感作用が、光で励起された色素分子から臭化銀への電子移動に基づくものとする考え²⁾を支持していると考えられる。

7 む す び

本研究で、次のことが明らかにされた。

(1) 写真用減感色素を含む塩基性色素の π 電子エネルギー準位を、分子軌道法により電子計算機を用いて計算した。そして、励起エネルギーの計算値は実測値と満足すべき一致を示し、最低空準位とポーラログラフ半波電位との間に、直線関係が成立つことを認めた。

(2) ポーラログラフ半波電位と、励起エネルギーをもとにして、色素の π 電子エネルギー準位の性質を検討した。その結果、シアニン色素は、最高被占準位と最低空準位の midpoint がほぼ同じ位置にあり、他の塩基性色素は、最高被占準位がほぼ同じ位置にあり、両者とも特長的な電子状態を有することが示唆された。これは、分子軌道法による計算結果とも良い一致を示している。

(3) 以上の結果をもとにして、ポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの実測値から、写真用色素の π 電子エネルギー準位を求めたところ、分子軌道法で得られた結果と満足すべき一致を示した。この結果、色素の π 電子エネルギー準位に関する知見は、ポーラログラフ半波電位と励起エネルギーの実測値から、実験的に求め得ることが示された。

(4) 得られた π 電子エネルギー準位を、色素の写真作用と比較検討したところ、減感作用を示す色素の最低空準位はエネルギー的に低く、増感作用を示す色素の最低空準位はエネルギー的に高いことが明らかになった。

本研究を行なうにあたり、ご助言をいただいた、東京工業大学 谷崎義衛助教授に感謝の意を表します。

π 電子エネルギー準位、ポーラログラフ半波電位および

励起エネルギーに基づく色素の分光増感作用の考察^{*1,*2}

(昭和42年10月3日受理)

谷 忠 昭・本多健一・菊池真一^{*3}

種々の写真用色素の最低空電子エネルギー準位 ϵ_{lv} 、最高被占準位 ϵ_{ho} 、ポーラログラフ半波電位 $E_{1/2}$ および励起エネルギー $-E_{max}$ と分光増感能力との関係を検討した。その結果、色素の分光増感能力は、 $E_{1/2} + 1/2 E_{max}$ および $(\epsilon_{lv} + \epsilon_{ho})/2$ に依存することが明らかになった。前者をハイパー酸化還元電位、後者を準フェルミ準位と名づけた。ハイパー酸化還元電位は、増感能力を有する色素では $-0.2 \sim +0.2$ V (vs. SCE) であり、増感能力を持たない色素では $+0.5 \sim 0.6$ V であった。また、準フェルミ準位は、増感能力を有する色素では $-4.2 \sim -4.5$ eV であり、増感能力を持たない色素では $-5.0 \sim -5.2$ eV であった。臭化銀のフェルミ準位は -4.75 eV と考えられるので、増感能力を有する色素から臭化銀への電子移動はエネルギー的に可能であるが、増感能力を持たない色素から臭化銀への電子移動は困難であると考えられる。この結果は、写真の分光増感作用が、光で励起された色素から臭化銀への正味の電子移動に基づくことを示唆している。

1 緒 言

写真の分光増感作用は、光で励起された色素分子から臭化銀への電子移動に基づくものとする考えが有力であるが¹⁾、いくつか

の疑問も提出されている¹⁾。著者らは、写真の分光増感作用の機構を電子論的な立場から考察するために、写真用色素の π 電子エネルギー準位を、分子軌道法に基づいて電子計算機を用いて計算

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究 (第13報)」とする。

*2 前報 (第12報)；谷 忠昭，本多健一，河村恭子，菊池真一，工化，71，37 (1968)。

*3 Tadaaki TANI, Ken-ichi HONDA, Shin-ichi KIKUCHI 東京大学生産技術研究所工業電気化学および光化学研究室：東京都港区六本木7丁目。

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