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.

し^{2,4,5)}，ポーラログラフ半波電位および励起エネルギーを測定した^{3,4,5)}。本研究では，これらの知見をもとにして，種々の角度から色素の分光増感作用を検討し，その機構を明らかにしようとした。とくに，従来行なわれていたような，色素のポーラログラフ半波電位あるいは最低空電子エネルギー準位と分光増感能力を比較する議論の進め方^{1,2)}に加えて，最高被占電子エネルギー準位あるいは励起エネルギーの寄与をも考慮した新しい観点に立つ考察をも試みた。

2 本研究で取り扱った写真用色素の構造と名称

本研究で取り扱った色素は，シアニン色素 24 種，スチリル系色素 4 種，その他の塩基性色素 7 種，およびキサンテン系色素 4 種，計 39 種の写真用色素である。構造と名称を表 1 から表 4 に示す。

表 1 シアニン色素の構造と名称

色素番号	-X-	n	名 称
I	-CH=CH-	0	1,1'-diethyl-2,2'-quinocyanine iodide
II	"	1	1,1'-diethyl-2,2'-quinocarbocyanine iodide
III	"	2	1,1'-diethyl-2,2'-quinodicarbocyanine iodide
IV	"	3	1,1'-diethyl-2,2'-quinotricarbocyanine iodide
V	"	4	1,1'-diethyl-2,2'-quinotetracarboxyanine iodide
VI	"	5	1,1'-diethyl-2,2'-quinopentacarboxyanine iodide
VII	-S-	0	3,3'-diethyl-thiacyanine iodide
VIII	"	1	3,3'-diethyl-thiacarbocyanine iodide
IX	"	2	3,3'-diethyl-thiadibocarbocyanine iodide
X	"	3	3,3'-diethyl-thiatricarbocyanine iodide
XI	"	4	3,3'-diethyl-thiatetracarboxyanine iodide
XII	"	5	3,3'-diethyl-thiapentacarboxyanine iodide
XIII	-O-	0	3,3'-diethyl-oxacyanine iodide
XIV	"	1	3,3'-diethyl-oxacarbocyanine iodide
XV	"	2	3,3'-diethyl-oxadibocarbocyanine iodide
XVI	"	3	3,3'-diethyl-oxatricarbocyanine iodide
XVII	-Se-	0	3,3'-diethyl-selenacyanine iodide
XVIII	"	1	3,3'-diethyl-selenacarbocyanine iodide
XIX	"	2	3,3'-diethyl-selenadibocarbocyanine iodide
XX	"	3	3,3'-diethyl-selenatricarbocyanine iodide

表 2 4,4'-キノシアニンの構造と名称

色素番号	n	名 称
XXI	0	1,1'-diethyl-4,4'-quinocyanine iodide
XXII	1	1,1'-diethyl-4,4'-quinocarbocyanine iodide
XXIII	2	1,1'-diethyl-4,4'-quinodicarbocyanine iodide
XXIV	3	1,1'-diethyl-4,4'-quinotricarbocyanine iodide

表 3 塩基性色素の構造と名称

色素番号	-X=	-Y=	-Z	名 称
XXV	-CH=	-NCH3-	-N(CH3)2	acridine orange
XXVI	"	-O=	"	pyronine G
XXVII	-N=	-S=	"	methylene blue
XXVIII	"	-O=	"	capri blue
XXIX	-CH=	-NCH3-	-NH2-	acriflavine
XXX	-N=	-S=	"	thionine
XXXI	"	-NC6H5=	"	phenosafranine

表 4 キサンテン系色素の構造と名称

色素番号	-X	-Y	名 称
XXXII	-I	-Cl	rose bengale
XXXIII	"	-H	erythrosin
XXXIV	-Br	"	eosin
XXXV	-H	"	fluorescein

3 写真用色素の電子状態に関するデータ

写真用色素の電子状態に関するデータ，すなわち，π電子エネルギー準位の計算値^{2,4,5)}，ポーラログラフの測定値^{3,4,5)}，励起エネルギー²⁾などを表 6 に示す。

色素の電子エネルギー準位は，Hückel 近似の半経験的 LCAO-MO 法に基づき，電子計算機 (OKITAC 5090) を用いて計算した^{2,4,5)}。励起エネルギーおよびポーラログラフ半波電位などの実測値との対応も良好であった^{2,4,5)}。写真乳剤中の色素の電子エネルギー準位は，真空中および媒体中での分子のイオン化エネルギーを定量的に評価して定めた²⁾。

色素の励起エネルギーは， 10^{-5} mol/l の色素のエタノール溶液の可視吸収スペクトルを測定して求めた^{2,4,5)}。

ポーラログラフ測定は，水あるいは水・アルコール 1 対 1 の溶液で，色素濃度 $0.1 \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/l，pH 4~12，支持電解質に JIS 規格の緩衝溶液を用いた^{3,4,5)}。また，波形解析と交流ポーラログラフの測定により，電極反応の可逆性を検討した^{3,4,5)}。半波電位に pH 依存性の認められるものは，アルカリ側 (pH 10~12) での測定値を採用した。

4 色素の π 電子エネルギー準位およびポーラログラフ半波電位と分光増感作用の関係

表 6 に示した種々の写真用色素の 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などの結果をもとにして，色素の分光増感作用に影響を与える因子を検討した。

4.1 色素分子の荷電の影響

表 6 にみるように，色素分子の持つ荷電の相違は，分光増感作用，π電子エネルギー準位あるいはポーラログラフ半波電位に，とくに影響を与えているとは認められない。これは，写真乳剤中での臭化銀やゼラチンの分極や，対イオンの影響で，色素分子の持つ荷電に伴う電荷分布が，ほとんど中和されているためであると考えられる⁶⁾。以下の議論では，とくに色素分子の荷電の相

- 2) 谷 忠昭，菊池真一，工化，69，2049 (1966)；工化，69，2053 (1966)；工化，69，2237 (1966)；工化，70，817 (1967)。
- 3) 谷 忠昭，中井恭子，本多健一，菊池真一，電気化学，34，149 (1966)。
- 4) 谷 忠昭，菊池真一，細谷一雄，工化，71巻，3月号掲載予定
- 5) 谷 忠昭，本多健一，河村恭子，菊池真一，工化，71，37 (1968)。
- 6) 谷 忠昭，菊池真一，工化，70，2203 (1967)。

表 6 写真用色素の π 電子エネルギー準位の計算値とポーラログラフおよび励起エネルギーの測定値

$E_{1/2}$: ポーラログラフ半波電位 (V vs. SCE), pH 10 または 12 での測定値^{3, 4, 5)} pH 依存性: +: 依存性あり, -: 依存性なし 可逆性: ○: 可逆性良好
 $E_{\max}$: 色素のエタノール溶液の励起エネルギー (eV)^{2, 4, 5)} ϵ_{1V} : 最低空準位の計算値, $\epsilon_{1V} = \alpha + x_{1V}\beta$ ϵ_{ho} : 最高被占準位の計算値, $\epsilon_{ho} = \alpha + x_{ho}\beta$
 ϵ_{1V}^{em} : 写真乳剤中での色素の最低空準位 (eV)^{2, 4, 5)} ϵ_{ho}^{em} : 写真乳剤中での色素の最高被占準位 (eV)^{2, 4, 5)} $\frac{1}{2}(\epsilon_{1V}^{em} + \epsilon_{ho}^{em})$: 準フェルミ準位 (eV)
 分光増感作用^{1, 7)} ○: 分光増感作用あり, ×: 分光増感作用なし $E_{1/2} + 1/2 E_{\max}$: ハイパー酸化還元電位 (V vs. SCE)

色素	荷電	ポーラログラフ			$E_{\max}$	$E_{1/2} + \frac{1}{2} E_{\max}$	$-x_{1V}$	x_{ho}	$-\epsilon_{1V}^{em}$	$-\epsilon_{ho}^{em}$	$\frac{\epsilon_{1V}^{em} + \epsilon_{ho}^{em}}{2}$	分光増感
		$-E_{1/2}$	pH 依存性	可逆性								
I	+1	1.10	-	○	2.37	0.09	0.318	0.378	3.22	5.53	4.38	○
II	"	1.08	-	○	2.04	-0.06	0.281	0.290	3.33	5.24	4.29	○
III	"	0.93	-	○	1.76	-0.05	0.250	0.236	3.44	5.06	4.25	○
IV	"	0.81	-	○	1.53	-0.04	0.223	0.199	3.53	4.93	4.23	○
V	"	(0.80) ^{a)}			(1.34) ^{a)}	-0.13	0.201	0.173	3.60	4.85	4.23	○
VI	"	(0.70) ^{a)}			(1.20) ^{a)}	-0.10	0.182	0.153	3.66	4.78	4.22	○
VII	+1	1.52 ^{b)}	-	○	2.92	-0.06	0.376	0.436	3.02	5.73	4.38	○
VIII	"	1.13 ^{b)}	-	○	2.21	-0.02	0.290	0.360	3.30	5.47	4.39	○
IX	"	0.94 ^{b)}	-	○	1.89	0.00	0.237	0.305	3.48	5.29	4.39	○
X	"	0.80 ^{b)}	-	○	1.63	+0.02	0.200	0.263	3.60	5.15	4.38	○
XI	"	(0.68) ^{a)}			1.42	+0.03	0.173	0.231	3.69	5.04	4.37	○
XII	"	(0.60) ^{a)}			1.25	+0.03	0.153	0.206	3.76	4.96	4.36	○
XIII	+1	(1.59) ^{a)}			3.32	+0.07	0.396	0.527	2.95	6.03	4.49	○
XIV	"	1.18	-	○	2.58	+0.11	0.301	0.417	3.27	5.66	4.47	○
XV	"	0.93	-	○	2.12	+0.13	0.243	0.345	3.46	5.42	4.44	○
XVI	"	0.68	-	○	1.81	+0.23	0.204	0.292	3.59	5.25	4.42	○
XVII	+1	1.44	-	○	2.89	+0.01	0.355	0.416	3.09	5.66	4.38	○
XVIII	"	1.05	-	○	2.17	+0.04	0.295	0.332	3.29	5.38	4.34	○
XIX	"	0.83	-	○	1.88	+0.11	0.224	0.303	3.52	5.28	4.40	○
XX	"	0.65	-	○	1.61	+0.16	0.189	0.263	3.64	5.15	4.40	○
XXI	+1	1.21	-	○	2.00	-0.20	0.318	0.350				○
XXII	"	1.07	-	○	1.68	-0.23	0.277	0.273				○
XXIII	"	0.95	-	○	1.48	-0.21	0.244	0.224				○
XXIV	"	0.85	-	○	1.32	-0.19	0.217	0.191				○
XXV	+1	1.08	-	○	2.52	+0.18	0.219	0.412	3.46	5.91	4.69	○
XXVI	"	0.72	+	○	2.23	+0.40	0.151	0.412	3.72	5.91	4.82	○
XXVII	"	0.32	+	○	1.89	+0.63	0.045	0.419	4.13	5.94	5.04	×
XXVIII	"	0.39	+	○	1.90	+0.56	0.051	0.419	4.11	5.94	5.03	×
XXIX	"	1.05	-	○	2.81	+0.36	0.213	0.488	3.48	6.21	4.85	×
XXX	"	0.38	+	○	2.05	+0.55	0.033	0.496	4.18	6.24	5.21	×
XXXI	"	0.62	+	○	2.34	+0.55	0.099	0.496	3.92	6.24	5.08	×
XXXII	-2	1.08	-	○	2.20	+0.01	0.247	0.343	3.35	5.65	4.50	○
XXXIII	"	1.05	-	○	2.31	+0.11	0.241	0.343	3.37	5.65	4.51	○
XXXIV	"	1.04	-	○	2.33	+0.12	0.242	0.336	3.37	5.62	4.50	○
XXXV	"	1.21	+	○	2.52	+0.05	0.202	0.441	3.52	6.03	4.78	×
XXXVI	+1	0.78	-	○	2.33	+0.39						×
XXXVII	"	0.69	+	○	3.54	+1.08						×
XXXVIII	"	0.58	+	○	2.18	+0.51						×
XXXIX	"	0.47	+	○	2.21	+0.54						×

a) 計算値, 文献 (2) 参照 b) A. Stanienda, *Naturwiss.*, 22, 512 (1960)

違には考慮は行わないこととした。

4.2 電極反応の可逆性

本研究で取り扱ったほとんどすべての写真用色素の電極反応の可逆性は、表 6 にみるように良好であった。これは、写真作用に有効な色素の、水銀電極との電子授受反応が速いことを意味しているものと考えられる⁹⁾。このことは、これらの色素分子の臭化銀との電子授受反応も速いことを暗示しており、色素の写真作用が色素分子と臭化銀との電子授受反応に基づくことを示唆しているものと思われる。以下の議論は、この考えに基づいて行なわれている。

4.3 色素のポーラログラフ半波電位と分光増感作用

本研究で取り扱った 9 種の写真用色素のポーラログラフ半波電位は、分子構造の相違に基づき、1 V 以上の広い範囲にわたって種々の値を示すが、表 6 にみるように、一般に分光増感作用を示す色素は、分光増感作用を示さない写真用減感色素に比べて、負の半波電位を示すのが認められる。すなわち、 $-0.6 \sim -0.7$ V

vs. SCE を境として、これより負の半波電位を持つ色素は分光増感作用を示すが、これより正の半波電位を持つ色素は分光増感作用を示さない⁹⁾。

表 6 に示した写真用色素をはじめとして、多くの不飽和有機化合物において、ポーラログラフ半波電位 $E_{1/2}$ は、次式により、最低空電子エネルギー準位 ϵ_{1V} と対応するものであることが、実験的に、また理論的に確かめられている^{3, 4, 5, 10)}。

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

一方、写真用色素の励起エネルギー $E_{\max}$ は、最高被占電子エネルギー準位 ϵ_{ho} と ϵ_{1V} により、次式で与えられることが明ら

9) $-0.6 \sim -0.7$ V より負の電位を持つ色素 (したがって増感色素) の電位は pH 依存性がなく、正の色素では pH 依存性が認められるのは興味深い。半波電位の領域と電位の pH 依存性についても議論されている。谷 忠昭, 河村 恭子, 本多健一, 菊池真一, 電気化学協会第 34 回大会, 1967 年 3 月, 東京; S. E. Sheppard et al., *J. Phys. Chem.*, 50, 210 (1946).

10) 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).

7) 木村恒行, “写真色素概論”, 工業図書, 東京 (1938).

8) 武者宗一郎, “ポーラログラフ”, 東京化学同人, 東京 (1961), p. 60.

かにされている^{2,4,5)}。

$$E_{\max} = \varepsilon_{IV} - \varepsilon_{h0} \quad (2)$$

すなわち, 光で励起された分子では, 最高被占準位の電子が1個最低空準位へ遷移される。したがって, 最低空準位の位置は, 光で励起された電子のエネルギーを与えるものと考えられる。

上記の考察によれば, 表6にみられる色素のポーラログラフ半波電位と分光増感作用の関係は, 次のようなことを意味しているものと考えられる。すなわち, 分光増感作用を示す色素は, 分光増感作用を示さない色素に比べて, エネルギー的に高い最低空電子エネルギー準位を有する。したがってまた, 分子内で光により励起された電子のエネルギーは, 前者の方が後者より高い。この結果は, 色素の分光増感作用が, 励起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¹⁾を支持している。

しかしながら, 分光増感作用を示す色素のポーラログラフ半波電位は, $-0.6 \sim -1.6$ V の広い範囲にわたっているが⁹⁾, 半波電位と分光増感能力との間には, 何の関係も見い出されていない¹⁾。また, $-0.6 \sim -0.7$ V に半波電位を示す色素には, 色素 XVI, XX, XXXI などがあるが, 色素 XVI や XX は強い分光増感作用を示す¹⁾のに反して, 色素 XXXI はまったく分光増感作用を示さない^{1,6)}。これらの事実は, 色素の分光増感作用が, ポーラログラフ半波電位のみ依存するのではないことを物語っている。

4.4 写真乳剤中での色素の最低空電子エネルギー準位と臭化銀の伝導帯の底との関係

4.3 に示したように, 色素分子の最低空電子エネルギー準位は, 分子内の光で励起された電子のエネルギーを与えるため, 写真乳剤中の色素の最低空準位を臭化銀の伝導帯の底と比較することにより, 光で励起された色素分子から臭化銀の伝導帯の底への電子移動の可能性を, エネルギー的観点から検討することができるものと考えられる。表6にみるように, 分光増感作用を示す色素はほとんどすべて, 写真乳剤中での最低空準位が臭化銀の伝導帯の底よりエネルギー的に高いか, 近傍に位置しており, 励起色素分子から臭化銀の伝導帯への電子移動を, エネルギー的に支持している。一方, 分光増感作用を示さない色素の最低空準位は, 臭化銀の伝導帯の底よりかなり低い位置にあり, 励起されたこれらの色素から臭化銀への電子移動は, 困難であることを示している⁴⁾。写真乳剤中での色素分子と臭化銀の電子エネルギー準位図は, シアニン色素については図3に, また, 塩基性色素とキサンテン系色素については図4に示した。

一方, 分光増感作用を示す色素の乳剤中の最低空準位も広い範囲にわたっているが, これらと色素の分光増感能力との間にも相関関係は認められない。また, とくにメチン鎖の長いシアニン色素 (例えば色素 XI, XII など) の最低空準位は, 臭化銀の伝導帯の底よりエネルギー的にかなり低いが, 顕著な分光増感作用を示すことが知られている¹⁾。また, 色素 XII とはあまり変わらない位置に最低空準位を持つ色素 XXXI は, まったく分光増感作用を示さない^{1,6)}。これらの結果は, 色素の分光増感作用は最低空

準位の位置のみに依存するものではないことを示している。また, メチン鎖の長いシアニン色素が顕著な分光増感作用を示す事実は, 励起色素分子から臭化銀への電子移動が, 臭化銀の伝導帯を経ずに行なわれうることを暗示しているものと考えられる。以上の考察から明らかなように, 従来行なわれていたような, 色素の最低空準位 (あるいは励起電子エネルギー準位) と臭化銀の伝導帯の底とのエネルギー的な比較だけでは, 色素の分光増感作用の機構を考察するには十分でないものと考えられる。

4.3 および 4.4 の考察から, 色素の最低空電子準位あるいはポーラログラフ半波電位は, 従来から指摘されているように¹⁻⁵⁾, 色素の分光増感作用に強く影響を与える因子ではあるが, これらだけでは色素の分光増感作用を電子論的に十分に説明することができないことが示された。

4.7 色素のポーラログラフ半波電位および励起エネルギーと分光増感作用との関係

上記の考察から明らかなように, 従来行なわれてきた議論の進め方では, 色素の分光増感作用を説明するには十分ではなく, 新しい観点からこれを検討する必要があるものと考えられる。

著者らはすでに, 一連の色素の電子状態の特長を, 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を基にして検討できることを示した⁵⁾。本研究では, この結果をもとにして, 写真増感色素と減感色素の電子状態の特長を明らかにし, 色素の分光増感作用の機構を新しい角度から検討しようと試みた。

種々の写真増感色素および減感色素の励起エネルギーの測定値をポーラログラフ半波電位に対して目盛り図1に示す。図にみるように, 増感色素と減感色素は, グラフの上でまったく異なる領域に分けられることが示された。これは, 色素の写真作用を判別する上で有用であると考えられる。また, 写真の分光増感作用が, ポーラログラフ半波電位のみならず, 励起エネルギーにも依存していることが明らかになった。

図1 写真増感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

○: 増感色素 ●: 増感能力を持たない色素

また, 図1において, 増感色素と減感色素はそれぞれ, 傾きがほぼ -2 の直線上に目盛りられることが示されている。すなわち, 写真増感色素に対しては,

$$E_{\max} \approx -2E_{1/2} - 0.05 \quad (3)$$

また, 減感色素に対しては,

$$E_{\max} \approx -2E_{1/2} + 1.2 \quad (4)$$

で示される関係が, 励起エネルギーとポーラログラフ半波電位との間に成立つことが明らかになった。したがって, 増感色素に対

*4 表6にみるように, Hückel 近似の分子軌道法によるエネルギー準位の計算値でも同様の傾向が認められる。すなわち, α_{IV} が $-0.1 \sim -0.15$ を境として, これより小さい α_{IV} を持つ色素は分光増感作用を示すが, 大きい α_{IV} を持つ色素は分光増感作用を示さない。

しては、(1), (2) および (3) 式から、

$$E_{1/2} + \frac{1}{2} E_{\max} = -\frac{\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho}}{2} + C \approx -0.03 \text{ (V vs. SCE)} \quad (5)$$

また、減感色素に対しては、(1), (2) および (4) から、

$$E_{1/2} + \frac{1}{2} E_{\max} = -\frac{\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho}}{2} + C \approx +0.6 \text{ (V vs. SCE)} \quad (6)$$

が成立する。すなわち、増感色素と減感色素を特長づける因子は $E_{1/2}$ ではなく、 $E_{1/2} + 1/2 E_{\max}$ であることが明らかにされた。また、これは、(1) 式との対応から、最高被占準位と最低空準位の中点 $(\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho})/2$ に対応する電位であることが示唆される。ここで、 $E_{1/2} + 1/2 E_{\max}$ なる項を、分子のハイパー酸化還元電位 (hyper-redox potential) と呼ぶことにする。種々の色素のハイパー酸化還元電位を表 6 に示す。

表 6 にみるように、分光増感能力を有する色素のハイパー酸化還元電位は、増感能力を持たない色素に比べ、かなり負であり、ハイパー酸化還元電位により色素の分光増感作用の相違を十分に説明できることが明らかになった。

一方、臭化銀の酸化還元電位は、 $+0.2 \text{ V vs. SCE}$ と報告されている¹¹⁾。したがって、表 6 より明らかに、増感能力を有する色素のハイパー酸化還元電位は臭化銀の酸化還元電位より負であり、増感能力を持たない色素のハイパー酸化還元電位は、臭化銀の酸化還元電位より正であるという、興味深い結果が得られた。

4.8 色素の π 電子エネルギー準位と分光増感作用の関係

(5) および (6) 式はまた、色素の分光増感能力の相違を特長づける因子は、従来考えられていた色素分子の最低空電子エネルギー準位 ϵ_{1v} ではなく、最低空準位と最高被占準位の中点、 $(\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho})/2$ であることを示唆している。色素の分光増感作用が、励起色素分子から臭化銀への電子移動に基づくものならば、 $(\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho})/2$ の持つ意味は、光で励起された色素分子と、あるフェルミ準位を持つ物質との間の電子授受の過程を考察することにより、明らかにされるはずである。

光で励起された色素分子と半導体の可能な電子エネルギー準位図を、図 2 に示す。図 2 (a) に示すように、半導体のフェルミ準位 E_F と、色素分子の最高被占準位と最低空準位の中点 $(\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho})/2$ の位置がほぼ等しい場合には、励起色素分子から半導体への電子移動と、半導体から励起色素分子への電子移動は、近似的に、ほぼ同じ速度で起こると考えてよいであろう。この場合には、全体として色素分子と半導体との間の電子授受がほとんど起こらない場合と同じ状態をつくり出すものと考えられる。すなわち、半導体による励起色素の酸化還元反応は、ほとんど起こらないものと思われる。

図 2 半導体と励起色素分子との電子授受

一方、図 2 (b) に示すように、励起色素の $(\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho})/2$ が半導体の E_F よりエネルギー的に高い場合には、励起色素分子から半導体への電子移動が、逆方向の電子移動より速く起こるため、全体として色素分子から半導体への電子移動が観測され、色素分子が酸化されるものと考えられる。また、図 2 (c) に示すように、半導体の E_F が励起色素分子の $(\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho})/2$ より高い位置にある場合には、半導体から励起色素分子への電子移動が支配的となり、励起色素分子の還元が起こるものと考えられる。

上記の考察から、励起色素分子の最高被占準位と最低空準位の中点 $(\epsilon_{1v} + \epsilon_{ho})/2$ は、半導体のフェルミ準位と同様の意味を持ち、半導体のフェルミ準位との相対的位置関係が、半導体と励起色素分子間の電子授受を、決めるものであると考えられる。そこで、これを分子の準フェルミ準位 (quasi-Fermi level) と名づける。種々の写真用色素の乳剤中での準フェルミ準位を、表 6 に示した。

表より明らかに、分光増感能力を持つ色素の準フェルミ準位は、分光増感能力を持たない色素に比べて、エネルギー的にかなり高い。したがって、色素の準フェルミ準位を比較することにより、分光増感能力の相違を明確に区別できることが示され、とくに、4.6 で示したような、写真の分光増感作用に対して従来行なわれていた議論における問題点が取り除かれた。

ところで、写真の分光増感作用においては、励起色素分子から臭化銀粒子への電子移動が起こるとする考えが有力である。この考えに従えば、上記の考察から、分光増感能力を有する色素分子の準フェルミ準位は、臭化銀のフェルミ準位よりエネルギー的に高いはずであり、また、増感能力を持たない色素の準フェルミ準位は、臭化銀のフェルミ準位に比べ、エネルギー的に低いものと想像される。

光吸収などにより光分解銀あるいは、写真潜像が形成される以前の段階の臭化銀粒子では、とくにドナー準位やアクセプター準位が存在するとは考えられていないので¹²⁾、臭化銀粒子のフェルミ準位は、禁制帯 ($-3.5 \sim -6.0 \text{ eV}$) の中央、すなわち -4.75 eV に位置するものと考えられる。

したがって表 6 より明らかに、分光増感能力を有する色素の準フェルミ準位は、臭化銀のフェルミ準位 (-4.75 eV) よりエネルギー的に高く、励起色素分子から臭化銀への実質的な電子移動

図 3 写真乳剤中のチアシアニン系色素 (励起状態) と臭化銀の電子エネルギー準位図

11) 菊池真一, “写真化学”, 共立, 東京 (1959), p. 75.

12) H. Chateau, J. Pouradier, C. R. Berry, 文献 (1), p. 1.

図 4 写真乳剤中の塩基性色素, キサンテン系色素 (励起状態) および臭化銀の電子エネルギー単位図

をエネルギー的に支持しているが, 増感能力を持たない色素の準フェルミ準位は臭化銀のフェルミ準位より低いいため, 臭化銀への実質的な電子移動は, エネルギー的に困難であることを示している。この結果は, 写真の分光増感作用が, 光で励起された色素分子から臭化銀への実質的な電子移動に基づくものであるとする考え¹⁾を, 強く支持している。写真乳剤中でのチアシアニン系色素の電子エネルギー単位図を図 3 に, また, 塩基性色素およびキサンテン系色素電子エネルギー単位図を図 4 に示す。

色素の分光増感能力が, 色素分子の準フェルミ準位に依存するという事実は, とくにメチン鎖の長いシアニン色素の場合において, 臭化銀の伝導帯を経ずに励起色素から臭化銀粒子に電子が送りこまれることを示唆している。同様の現象は, 内部潜像の現像過程あるいは潜像強化の過程で観測されている¹³⁾。

本研究の結果はまた, 図 2 にも示されているように, 励起色素から臭化銀への正孔の注入が起こることも示唆している。図 2 から, 臭化銀への正孔の注入は, 分光増感能力を持たない色素でとくに著しいものと思われる。また, 臭化銀に注入された正孔は, 高い確率で伝導電子との再結合に関与することも示唆される。

5 む す び

本研究で明らかにされたことを, 次に列挙する。

(1) 写真用色素の分光増感能力の相違は, 色素の最低空電子エネルギー単位やポーラログラフ半波電位の知見からだけでは, 十分に説明しえないことが明らかになった。

(2) 写真用色素の分光増感能力は, $E_{1/2} + 1/2 E_{\max}$ あるいは, $(\epsilon_{iv} + \epsilon_{ho})/2$ に依存することが示された。そこで, 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。

(3) 分光増感能力を有する色素のハイパー酸化還元電位は, ほぼ $-0.2 \sim +0.2$ V vs. SCE にあり, 増感能力を持たない色素は, $+0.5 \sim 0.6$ V vs. SCE にハイパー酸化還元電位をもつ。臭化銀の酸化還元電位が両者の中間に位置することが指摘された。

(4) 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, 増感能力を持たない色素では $-5.0 \sim -5.2$ eV に位置する。

(5) 臭化銀のフェルミ準位は, -4.75 eV と考えられるので上記の結果は, 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ことを示している。

(6) 上記の結果は, 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正味の電子移動に基づくものであることを, 強く示唆している。

13) T. H. James, 日本写真学会誌, 30, 1 (1967).