第3段は Ni_2P の酸化のみを含むが、他の2段は諸反応が重複している。第1段は固体表面に近い Ni と Ni_3P の酸化が主であり、第2段は固体内部の Ni , Ni_3P と比較的表面に近い Ni_2P の酸化が起こり、第3段は内部に残った Ni_2P の酸化によるものと推定される。

図9の⑤は溶解残分試料(図6のGと同物質; Ni_3P) 200 mg (③の試料中の Ni_3P 量に相当する量) の酸化曲線である。これも3段からなり上記の推定と一致するが、第3段増量は③より遙かに少ない。この理由としては、③の場合は NiO などが多量共存しており、これが表面を覆って、深部に多量の Ni_2P が残るためと考えられる。

4 総 括

ニッケル化合物を次亜リン酸ナトリウムにより水溶液で還元してニッケル・リン触媒をつくるには、水酸化ニッケルをニッケル

表 3 触媒 No.1 の組成 (wt%)

主要成分	無定形ニッケル	22.5~23.4
	無定形リン化ニッケル $\text{Ni}_{1.8}\text{P}$	18.1~18.1
副製成分	ニッケル (Ni^{2+} として)	23.1~23.9
	リン (酸素酸として)	4.2~4.5
	酸素 (NiO , P_2O_5 などとして)	9.6~10.0
	水分 (自由水, 化合水として)	21.6~22.1
合 計		99.1~102.8

原料として pH 12 の溶液中で加温して還元する方法 (B法) が適当である。

えられた触媒の推定された構成化合物成分の一例 (No.1) を表に示す。

副製成分は製造操作の工夫(かきまぜの仕方など)、また希塩酸洗浄によりほとんど除くことができる。

主要成分の無定形ニッケルと無定形リン化ニッケルの共存状態としては、ニッケルの溶解量が塩酸濃度により異なり、また加熱により結晶性の Ni と Ni_3P に変化することなどから考えると、固溶状態の部分がかかなりあるものと考えられる。

終りに本研究に協力して頂いた星 郁夫, 西村修一, 飯島壮一の諸氏に深謝します。

ハロゲン化銀に吸着した写真用増感色素の蛍光の消光と分光増感作用の考察^{*1,*2}

(昭和 42 年 12 月 22 日 受理)

谷 忠 昭^{*4}・菊池 真 一^{*3}・関 口 徹^{*3}

写真の分光増感作用の機構を検討するために、写真的に活性なハロゲン化銀と、写真的に不活性なハロゲン化アルカリとに吸着した写真用増感色素(エリスロシンとチアカルボシアニン)の蛍光スペクトルを測定した。吸着色素の会合状態、吸着量、および吸着媒表面との相互作用の性質は、各吸着媒に対して同一であることを確かめた。励起光には、500 mμ 以上の単色光を用い、観測された蛍光は、蛍光極大波長の位置と励起スペクトルから、吸着色素によるものと帰属した。測定の結果、これらの色素の蛍光は、ハロゲン化銀への吸着により著しく消光されることを確かめ、これが励起色素からハロゲン化銀への電子あるいはエネルギー伝達に基づくことが示された。この結果、写真の分光増感作用は、 10^9 sec^{-1} 以上の速さで起こり、増感色素の最低励起一重項状態によって引起こされることが明らかにされた。

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ハロゲン化銀粒子へのエネルギー伝達現象にはかならない¹⁾。この現象が電子移動に基づくものか、共鳴によるものかという論議とともに、このエネルギー伝達を引き起こすのは色素の最低励起一重項 S_1 か最低励起三重項 T_1 か、またエネルギー伝達の方法はどの程度

か、などという問題も、写真化学のみならず光化学的にみても、興味深くかつ重要であると思われる^{1,2)}。ところで、写真用増感色素は一般に強い蛍光を発するので^{1,2)}、ハロゲン化銀に吸着した写真用増感色素の蛍光スペクトルに対する、励起色素からハロゲン化銀へのエネルギー伝達の影響を観測することにより、エネルギー伝達の方法や活性な色素の励起状態の種類に関する知見を得ることができるものと考えられる。このような試みは、すでに West よりなされているが³⁾、のちに示すように、色素の吸着量と吸着状態(とくに会合状態)が不明である点、蛍光の同定、帰属がなされていない点、および励起光と、比較のため選んだ吸着媒の選択に問題があるため、West の実験の結果から信頼できる結論を引き出すのは困難であると考えられる。

本研究では、West の実験の不備を改め、吸着媒に写真的に活性なハロゲン化銀と写真的に不活性なハロゲン化アルカリを用い、色素の吸着量を吸着媒の単位体積あたり一定とし、色素の吸着状態とくに会合状態を可視吸収スペクトルを測定して確かめ、励起

3) 田村幹雄, “光化学とその応用”(化学増刊 20), 化学同人(1965) p. 225.

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究(第17報)」とする。

*2 前報(第16報), 谷 忠昭, 本多健一, 菊池真一, 岡田宏一郎, 工化, 71, 606 (1968).

*3 Shin-ichi KIKUCHI, Tohru SEKIGUCHI 東京大学生産技術研究所光化学教室: 東京都港区六本木.

*4 Tadaaki TANI, 現在, 富士写真フイルム株式会社足柄研究所: 神奈川県足柄上郡南足柄町.

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

2) W. West in “Scientific Photography”, H. Sauvenier ed., Pergamon Press, Headington, Hill Oxford. G.B. (1961) p. 557.

光は吸着媒に吸収がない 500 mμ より長波長の光を用い、蛍光の作用スペクトルの測定などにより観測された蛍光の同定、帰属を行なったうえで、ハロゲン化銀とハロゲン化アルカリに吸着した写真用増感色素の蛍光スペクトルとその強度を比較し、励起色素からハロゲン化銀へのエネルギー伝達について考察した。

2 試 料

2.1 写真用増感色素

写真用色素としては、酸性色素からエリスロシンを、また塩基性色素からチアカルボシアニンを選んで用いた^{*4}。構造と名称は次に示すとおりである。

エリスロシンは、写真の初期の頃よく用いられた強力な増感色素で⁴⁾、シアニン色素などに比べて会合しにくい性質を持っている。チアカルボシアニンは、写真用増感色素として代表的なシアニン色素の一種である。エリスロシンは東京化成の、またチアカルボシアニンは日本感光色素研究所調製の試薬特級品を用いた。

2.2 吸着媒

吸着媒には、写真的に活性なハロゲン化銀（塩化銀と臭化銀）他に、写真的および光化学的に不活性なハロゲン化アルカリ（塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ルビジウム）を比較のため用いた。銀の原子番号 (47) は、ルビジウム (37) より大きくセシウム (55) より小さいので、吸着色素の蛍光スペクトルに対する吸着媒の重原子効果を検討することができる。ハロゲン化アルカリはいずれも、市販の試薬特級品を用いた。ハロゲン化銀は次のようにして調製して用いた。すなわち、10% 過剰の 1N ハロゲン化カリウム水溶液に 1N 硝酸銀水溶液を 25°C で徐々に加え、傾斜法にて浮遊する微細粒子を流し去り、10 回以上水洗したのち、乾燥して試料とした。操作はすべて安全灯下で行なった。ハロゲン化銀粒子は、赤外吸収スペクトルを測定し、水や硝酸イオンが付着していないことを確かめた。

3 実験方法

すでにのべたように、同様の実験はすでに West が試みているが²⁾、West の実験には、次に示すようにいくつかの重大な欠陥が認められるため、信頼できる知見を与えていない。本研究では、West の実験にみられる不備な点を以下に示すように改めて、ハ

ロゲン化銀に吸着した色素の蛍光スペクトルを観測した。したがって、実験結果は、分光増感作用の機構を考察するうえで有益な知見を与えるものと期待される。

3.1 吸着媒

West の実験では、写真的に活性なハロゲン化銀の他に、比較のため、SiO₂, ZnO, Ag₂SO₄, BaSO₄, あるいは PbBr₂などを吸着媒に用いているが²⁾、これらの物質の写真的あるいは光化学的性質は明確ではない。本研究では、ハロゲン化アルカリを吸着媒に用い、ハロゲン化銀の場合と比較した。ハロゲン化アルカリは、バンド・ギャップが著しく大きい⁵⁾ため、可視あるいは近紫外の光には光化学的に不活性であり、励起色素からハロゲン化アルカリへの共鳴によるエネルギー伝達は起こり得ない。バンド構造も色素やハロゲン化銀の電子エネルギー準位に比べて、伝導帯はエネルギー的にかなり高く、価電子帯は相当低いので^{5,6)}、励起色素からハロゲン化アルカリへのキャリアの注入は考えられない。

3.2 吸着量

West の実験では、色素の吸着量がまちまちで明らかにされていない。本研究では、種々の吸着媒に吸着した色素の蛍光の強度の比較を容易にするために、色素の吸着量は吸着媒の単位体積あたりと一定となるようにした。色素は次のようにして吸着媒に吸着させた。既知量の吸着媒粉末と、既知量既知濃度の色素のアルコール溶液をメノウ乳鉢に入れ、温風を吹きつけながら粉砕し、アルコールを蒸発させた。試料の反射スペクトルから、溶液中の色素はほとんどすべて、吸着媒に吸着したことを確かめた（4 参照）。

3.3 吸着色素の可視反射スペクトルの測定と色素の吸着状態の検討

色素の吸着状態、とくに吸着媒表面での色素の会合状態や色素分子と吸着媒との相互作用の違いなどは、吸着色素の蛍光スペクトルやその強度に、大きな影響を与えるものと考えられる⁷⁾。West の実験では、これらの点について明確にされていない²⁾。本研究では、これらの点を考慮し、吸着色素の可視反射スペクトルを測定し、色素の吸着状態を検討した。吸着色素の可視反射スペクトルは、島津自記分光光度計 MPS-50 を用いた。

3.4 励起光源

West の実験では、近紫外線で色素を励起しその蛍光を観察しているが²⁾、近紫外線に対してはハロゲン化銀は強い吸収を示すため¹⁾、励起光のほとんどが吸着色素に吸収されずにハロゲン化銀に吸収されてしまうものと考えられる。そこで本研究では、ハロゲン化銀の吸収がほとんどない 500 mμ より長波長の光⁸⁾で吸着色素を励起した。色素の励起には、島津自記分光光度計 MPS-50 のダブルビーム蛍光測定付属装置 3 型 (500 W キセノンランプとグレーティング分光器を備えている) により、エリスロシンに対しては 500 mμ、チアカルボシアニンに対しては 520 mμ の単色光を用いた。

5) J. E. Eby, K. J. Teagarden, D. B. Dutton, *Phys. Rev.*, 116, 1099 (1959).

6) J. W. Taylor, P. L. Hartman, *Phys. Rev.*, 113, 1421 (1959).

7) Th. Foerster, "Fluoreszenz Organischer Verbindungen", Vandenhoek and Ruprecht (1953).

8) F. Moser, R. S. Van Heyningen, 文献 (1), p. 19.

*4 増感色素のうちで、比較的会合しにくいものを用いた。とくに、エリスロシンは最も会合しにくい色素の一つである (小泉正夫, "光化学概論", 朝倉書店 (1963) p. 138).

4) 菊池真一, "写真化学", 共立出版, 東京 (1959).

3.5 蛍光スペクトルの測定

West の実験では、蛍光の色および強度は視覚によっている²⁾。本研究では、島津自記分光光度計 MPS-50 およびダブルビーム蛍光測定付属装置型を用いて蛍光スペクトルを測定した。測定にさいしては、各試料について幾何学的条件が一定となるようにし、蛍光強度の比較を容易にした。

3.6 励起スペクトルの測定

West の実験では、観測された蛍光の同定および帰属が明らかにされていない²⁾。本研究では、観測された蛍光の帰属を明らかにするために、蛍光スペクトルと同時に励起スペクトルを測定した。装置は蛍光スペクトルの測定の場合と同じものである。

3.7 ハロゲン化銀の光分解の観察

ハロゲン化銀およびハロゲン化アルカリの光照射時における光分解は、蛍光スペクトル測定の場合と同じ条件のもとで、光分解による黒化を観察した。

4 吸着色素の可視吸収スペクトルと色素の吸着状態の検討

ハロゲン化アルカリおよびハロゲン化銀に吸着したエリスロシンとチアカルボシアニンの可視反射スペクトルを、図1および図2に示す。いずれの場合も、ほぼ同様の反射スペクトルを与えており、3.2 に示した方法に従い、各吸着媒の単位体積あたりほぼ同じ量の色素が吸着したことが確認された。

エリスロシンおよびチアカルボシアニンのエタノール溶液の吸収スペクトルを図3に示す。吸着色素の可視反射スペクトルは、色素のエタノール溶液の吸収スペクトルと類似しており、これらの色素はエタノール中では会合しないことを考慮すると、この結果は、これらの色素が会合を起こさず分子状態で各吸着媒に吸着していることを示唆している^{*5}。

図1および2で明らかなように、吸着色素の吸収極大波長は、

図1 種々の吸着媒に吸着したエリスロシンの反射スペクトル

吸着量: 2.8×10^{-7} mol/cm²

図2 種々の吸着媒に吸着したチアカルボシアニンの反射スペクトル

吸着量: 1.4×10^{-7} mol/cm²

吸着媒によりわずかず異なっており、これは、色素と吸着媒表面との相互作用の強さあるいは性質の違いに帰因するものと考えられる⁹⁾。したがって、すでに第6報で示したように、吸着色素の吸収極大波長の相違を、電子スペクトルの溶媒効果の立場から検討することにより、色素と吸着媒表面との相互作用の性質に関する知見を得ることができると期待される^{9,10)}。本研究では、エリスロシンを例にとり、吸着媒との相互作用の性質を検討した。

図3 増感色素のエタノール溶液 (10^{-5} mol/l) の吸収スペクトル
a: エリスロシン, b: チアカルボシアニン

多くの感光性色素を McRae の溶媒効果の理論式で検討したところ¹¹⁾、色素と吸着媒との相互作用が van der Waals 力とクーロン力に基づくならば、吸着色素の吸収極大波長 $\lambda_{\max}$ と吸収極大波数 $\tilde{\nu}_{\max}$ は、近似的に次式で与えられることが明らかにされている^{9,10)}。

$$\tilde{\nu}_{\max} = \frac{1}{\lambda_{\max}} = A \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + C \quad (1)$$

ここで、 n は溶媒あるいは吸着媒の屈折率、 A と C は定数である。

図4に、アセトンとピリジンに溶解したエリスロシンと、種々の吸着媒に吸着したエリスロシンの吸収極大波数を $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ に対して目盛って示す。ここで、吸着媒に吸着したエリスロシンに対しては、光学的誘電率 n^2 は、吸着媒と空気の算術平均を用いた^{9,12)}。図にみるように、種々の溶媒あるいは吸着媒に

9) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 70, 2203 (1967).

10) W. West, A. L. Gebbs, *J. Phys. Chem.*, 68, 837 (1964).

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

12) 副島, 堀内, “電磁気学”, コロナ社, 東京 (1963) p. 60.

*5 チアカルボシアニンでは、600 mμ 付近に会合に基づくものと思われる吸収帯が、わずかに現われている。

図4 エリスロシンの吸収極大波数に与える吸着媒と溶媒の影響

●: ハロゲン化銀, ○: ハロゲン化アルカリ, △: アセトン, ▲: ビリジン

またエリスロシンの吸収極大波数は, (1)式を満足し, 用いた溶媒および吸着媒との相互作用が, いずれも, van der Waals 力とクーロン力に基づくことを支持する結果が得られた。

上記の結果から, エリスロシンとハロゲン化銀との相互作用は, ハロゲン化アルカリとの相互作用と本質的に同じ性質であることが示された。

5 吸着色素の蛍光スペクトルと励起スペクトル

以上の結果から, 3 で調製した吸着色素の蛍光スペクトルを測定して比較することにより, 吸着媒の種類による色素の蛍光の消光について知ることができるものと考えられる。

種々の吸着媒に吸着したエリスロシンの蛍光スペクトルと励起スペクトルを図5に示す。観測された蛍光スペクトルの極大波長は, エリスロシンの蛍光スペクトルに対する文献値と良く一致している^{13,14}。また, 観測された蛍光スペクトルに対する励起スペクトルは, 図1に示した吸着エリスロシンの反射スペクトルと良い一致を示している。以上の結果から観測された吸収スペクトルは, 吸着媒に吸着したエリスロシンによるものであることが明らかにされた。

図5にみるように, ハロゲン化アルカリに吸着したエリスロシンからは, ほぼ同じ強度の蛍光が観測された*6。しかし, 臭化銀と塩化銀に吸着したエリスロシンからは蛍光は観測されなかった。すなわち, エリスロシンの蛍光は, ハロゲン化銀への吸着により強く消光された。

図6に, 種々の吸着媒に吸着したチアカルボシアニンの蛍光スペクトルと励起スペクトルを示す。観測された蛍光スペクトルの極大波長は文献値と一致しており¹⁴, 励起スペクトルは図2に示した反射スペクトルと良い一致を示している。この結果, 観測された蛍光スペクトルは, 吸着媒に吸着したチアカルボシアニンによるものであることが明らかにされた。

*6 この結果, 吸着色素の蛍光強度は, 吸着媒の重原子の影響は受けないことがわかった。

13) B. R. Smilnov, Yu. Sh. Moshkovskii, Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr., 4, 234 (1959).

14) 八木国夫, 吉田善一, 太幡利一, “蛍光”, 南江堂 (1959) p. 113.

図5 種々の吸着媒に吸着したエリスロシンの蛍光スペクトルと励起スペクトル

実線: 500 mμ の励起に対する蛍光スペクトル
点線: 600 mμ の発光に対する励起スペクトル

図6 種々の吸着媒に吸着したチアカルボシアニンの蛍光スペクトルと励起スペクトル

実線: 520 mμ の励起に対する蛍光スペクトル
点線: 610 mμ の発光に対する励起スペクトル

図6にみるように, ハロゲン化アルカリに吸着したチアカルボシアニンは顕著な蛍光を示した。エリスロシンの場合と異なり, 蛍光強度にばらつきが認められるのは, 図2でも明らかなように, 吸着色素の一部が会合を起こしていることにも起因するものと思われる。蛍光強度と吸着媒の原子量との関係は, とくに認められない。一方, 臭化銀と塩化銀に吸着したチアカルボシアニンからは, 蛍光は観測されなかった。すなわち, エリスロシンの場合と同様に, チアカルボシアニンの蛍光スペクトルも, ハロゲン化銀への吸着により消光された。

以上の結果から明らかなように, 写真の強力な増感色素である

エリスロシンとチアカルボシアニンの蛍光は、ハロゲン化銀への吸着により強く消光された。

また、West のような、吸着色素の蛍光強度に対する吸着媒の重原子の影響（重原子効果）は認められなかった。

エリスロシンとチアカルボシアニンの吸着した臭化銀と塩化銀では、500 m μ の光照射で、臭化銀と塩化銀の光分解が起こり、黒化するが観測された^{*7}。色素が吸着していない臭化銀と塩化銀では、同じ条件での光照射で顕著な光分解は認められなかった。このため、上記の現象は、増感色素によるハロゲン化銀の光分解の分光増感であると考えられる。

なお、ハロゲン化アルカリでは、光分解も光分解の分光増感も観測されなかった。

6 写真の分光増感作用の考察

5 の結果から明らかなように、エリスロシンとチアカルボシアニンは、ハロゲン化アルカリに吸着した場合は顕著な蛍光を発するが、ハロゲン化銀に吸着した場合には蛍光を発しない。3 および 4 で示したように、これらの色素がハロゲン化アルカリとハロゲン化銀に吸着した場合とは、次の一点を除いて同じ条件下にあると考えられる。すなわち、写真の分光増感作用から明かなように¹⁾、光励起状態にあるこれらの色素からハロゲン化銀へは、電子あるいはエネルギー伝達が効率よく起こるが、ハロゲン化アルカリへは起こらない。したがって、ハロゲン化銀への吸着によるこれらの色素の蛍光の消光は、励起色素からハロゲン化銀への電子あるいはエネルギー移動に基づくものと考えるのが最も妥当である。5 に示したこれらの色素による臭化銀と塩化銀の光分解の分光増感は、上記の考えを支持している。

ところで、蛍光は、分子の最低励起一重項状態 S_1 から基底状態 S_0 への電子遷移により発せられるが¹⁵⁾、本研究で取り扱ったような、強く許容された π, π^* 遷移の場合の S_1 の寿命は、 10^{-9} sec 程度と見積られている¹⁵⁾。したがって、上記の結果から、励起状態のエリスロシンとチアカルボシアニンからハロゲン化銀への電子あるいはエネルギー伝達は 10^{-9} sec 以内に起こることが明

らかにされた。すなわち、写真の分光増感作用は、 10^9 sec^{-1} より速い速度で起こることが示唆された。

分子の種類あるいは周囲の雰囲気によっては、最低励起一重項状態 S_1 から最低励起三重項状態 T_1 への無輻射遷移の速度定数 k_{ST} はきわめて大きく¹⁵⁾、蛍光を消光させることができる^{*8}。しかるに、本研究の結果は、 S_1 から T_1 への無輻射過程は、エリスロシンとチアカルボシアニンの蛍光を強く消光することはできなかったが、ハロゲン化銀への電子あるいはエネルギー伝達はこれを強く消光したものと考えることができる。したがって、実際の写真剤中では、 S_1 に光励起された増感色素は、 T_1 へ無輻射遷移をするよりも速く分光増感作用を引き起こすものと考えられる。すなわち、本研究の結果は、写真の分光増感作用を引き起こすものは、 T_1 ではなく、 S_1 状態の増感色素であることを示している。

著者らは、写真増感色素の電子エネルギー準位を分子軌道法をもとにして計算し¹⁶⁾、エリスロシンとチアカルボシアニンの励起電子エネルギー準位（それぞれ -3.37 と -3.30 eV ）¹⁶⁾ はハロゲン化銀の伝導帯の底（臭化銀、塩化銀ともに -3.5 eV ）¹⁷⁾ より高く、最高被占電子エネルギー準位（それぞれ -5.65 と -5.47 eV ）¹⁶⁾ はハロゲン化銀の価電子帯の頂上（臭化銀が -6.0 eV 、塩化銀が -6.5 eV ）¹⁷⁾ より高いことを示した。したがって、吸着色素の蛍光の消光が、励起色素からハロゲン化銀への電荷の移動によるものであれば、それは、色素の励起電子エネルギー準位からハロゲン化銀の伝導帯への電子遷移によるものと考えるのが妥当であると思われる。

励起色素からハロゲン化銀への、共鳴によるエネルギー伝達も可能であることが確かめられている¹⁸⁾。

（昭和 41 年 10 月、化学系学協会連合講演会発表、岡山；昭和 41 年 11 月、光化学討論会講演、東京）

本研究を御検討いただいた東京大学工学部本多健一助教授に感謝いたします。

*8 k_{ST} が 10^9 sec^{-1} より大きい分子では、一般に蛍光は観測しがたい（文献 15）。

16) 谷 忠昭、本多健一、菊池真一、工化、71, 42 (1968)；谷 忠昭、菊池真一、細谷一雄、工化、71, 322 (1968)。

17) C. W. Peterson, *Phys. Rev.*, 148, 335 (1966)。

18) H. Bücher, H. Kuhn, B. Mann, D. Möbius, L. von Szentpály, P. Tillman, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 233 (1967)。

*7 吸着色素の蛍光強度は、本研究で測定した条件の下では、ハロゲン化銀の黒化にはほとんど影響されないことを確かめてある。

15) N. J. Turro, "Molecular Photochemistry", W. A. Benjamin, Inc., New York (1965) p. 92.