— 一般論文 —

色素によるカブリ生成機構に関する量子化学的考察^{*1,*2}

(昭和44年2月13日受理)

谷 忠 昭^{*3}

色素によるカブリ生成機構に対し量子化学的検討を加え、以下のことを明らかにした。(1) 色素によるカブリ生成の機構を電子論的に考察し、カブリ生成の原因に影響を与える因子を指摘した。(2) 色素分子の電子構造に関する因子として、色素の Superdelocalizability, S_r を用いることを提案した。また、 S_r を基にして、色素によるカブリ生成と、 Ag^+ と色素の錯体形成の関係を考察した。(3) HMO 法によりシアニン色素の S_r および ΣS_r を計算し、シアニン色素によるカブリ生成の強さをよく説明することができた。 S_r および ΣS_r は、色素によるカブリ生成を検討するうえで有用であると思われる。(4) この結果はまた、本研究のカブリ生成の機構に関する電子論的考察の妥当性を支持するものである。

1 緒 言

多くの写真用色素は、大なり小なりハロゲン化銀乳剤のカブリ生成の原因となることが知られている¹⁾。色素によるカブリ生成の原因は、色素分子と Ag^+ との錯体の形成²⁾、色素の塩基度³⁾、あるいは色素の現象促進などと関係づけて考察されている^{1,2,3)}。

1964 年に Natanson はすでに、色素によるカブリと Ag^+ と色素の錯体との関係を考察している^{2c)}。Pokrovskaya は、32 のシアニン色素について、色素によるカブリと色素の塩基度および色素と Ag^+ の反応性との間に相関関係が成立つことを明らかにした²⁾。ロードシアニン^{2b)} およびメロシアニン^{2c)} についてもこの関係が認められている。柴、久保寺は、シアニン色素について、カブリの生成と錯体生成、色素の酸化電位、および最高被占準位との関係を検討し、色素によるカブリ生成と錯体形成との関係からその機構を考察している⁴⁾。

色素によるカブリ生成の原因となる因子はいくつか考えられるが、上記の事実から、色素と Ag^+ との反応性(錯体の形成)が本質的に重要な因子であることが示唆される。色素と Ag^+ との反応性はおもに色素の電子構造に関係すると考えられるため、量子化学的な考察が可能である。

このような考えから、本報告では、色素によるカブリ形成と色素の電子状態との関係を重視し、HMO 法により色素の電子構造を調べ、色素のカブリ生成の強さを定性的に説明した。本報告で

用いた手法は、色素によるカブリ生成の強さを検討する上で有用であると考えられる。

2 本報告で取り扱った色素

本報告で取り扱ったシアニン色素の構造と名称を以下に示す。

[2,2'-キノシアニン系色素]

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

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

$n=2$, 1,1'-diethyl-2,2'-quinodicarbocyanine iodide (3)

$n=3$, 1,1'-diethyl-2,2'-quinotricarbocyanine iodide (4)

[チアシアニン系色素]

$n=0$, 3,3'-diethyl-thiacyanine iodide (5)

$n=1$, 3,3'-diethyl-thiacarbocyanine iodide (6)

$n=2$, 3,3'-diethyl-thiadcarbocyanine iodide (7)

$n=3$, 3,3'-diethyl-thiatricarbocyanine iodide (8)

3 色素によるカブリ生成の起こりやすさを支配する因子

色素によるカブリ生成を図1のエネルギー準位図を基にして電子論的に考察する。

色素によるカブリ生成は図1に示すように、基底状態の色素からハロゲン化銀粒子への電子移動に基づくものと考えられる。これは以下の考察により定性的に支持される。

基底状態の色素からハロゲン化銀への電子移動が起こる確率は決して大きくないが、写真乳剤をこくわずにかぶらせるには十分であると考えられる。色素分子の被占準位から、ハロゲン化銀の伝導帯への電子移動と同時に、ハロゲン化銀の禁制帯中の表面準

*1 この報文を「写真の感光機構に関する研究(第25報)」とする。

*2 前報(第24報)、谷 忠昭、工化、72, 1446 (1969)。

*3 Tadaaki TANI, 富士写真フィルム(株)足柄研究所: 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼。

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. 233~277

2) (a) K. I. Pokrovskaya, I. I. Levkoev, S. V. Natanson, Zh. Fiz. Khim., 30, 161 (1956); (b) K. I. Pokrovskaya, Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr., 4, 133 (1959); Vsp. Nauchn. Fotogr. Akad. Nauk. SSSR. Old. Khim. Nauk, 7, 191 (1960); (c) S. V. Natanson, Acta Physicochim. UPSS, 21, 430 (1946)。

3) T. H. James, 文献 (1), p. 350-381。

4) 柴 恵輔, 久保寺征二, 日本写真学会秋季研究発表会, 昭和43年11月, 京都。

図1 色素によるカブリ生成の電子論的説明

位へも可能であろう^{*4}。前者は約 2 eV のエネルギーが必要であるが、後者はより小さいエネルギーでよい^{8,9)}。

ある一つの粒子にカブリ核が発生するためには、多くの色素分子からそのハロゲン化銀粒子へ、数個の電子が移動すればよい。1 μ^2 の表面積を有する粒子には通常、約 10^6 個の色素分子が吸着していると考えられる⁷⁾。

カブリ発生は不可逆な反応であると考えられる。すなわち、乳剤に色素が添加されてからの長い時間の間に、ゆらぎなどでごく短い時間だけ^{*5}、ハロゲン化銀の伝導帯または表面準位に電子が出現すればよい^{*6}。

カブリ核は、乳剤中の全粒子のうちごくわずかな数の粒子で観測される。また、カブリ核に対する現象の活性化エネルギーは、潜像の場合に比べて大きい¹⁰⁾。したがって、カブリ核の生成には、潜像形成の場合に比べて、少ない電子と銀イオンで十分であると考えられる。

したがって、色素によるカブリ生成の起こりやすさは、次の四つの観点から検討することができる。

- (1) 色素分子の性質 (おもに電子構造) に関する因子
- (2) ハロゲン化銀乳剤の性質に関する因子
- (3) 色素分子とハロゲン化銀粒子との相互作用に関する因子
- (4) 現象等の写真的因子

以下にさらに具体的に考察する。

3・1 色素分子の性質 (おもに電子構造) に関する因子

図1より、カブリ生成に関係する色素の性質を検討し以下に示す。

(i) エネルギー的に高い被占準位を多く有する色素、とくに最高被占準位が高い色素は、カブリ生成にあずかりやすいと考えられる。

柴、久保寺は、色素の最高被占準位がエネルギー的に高い色素はカブリやすいことを明らかにした⁴⁾。色素の酸化電位とカブリやすさの関係も同じ理由による。田村、羽田らも、色素の最高被占準位とカブリ生成の関係を考察している⁵⁾。

(ii) エネルギー的に高い被占準位の電子密度が色素分子のある位置 (ハロゲン化銀表面に近い位置が好ましい) でとくに高い色素はカブリを生成しやすい。とくに、最高被占準位の電子密度がある特定の位置で高い色素は、カブリを生成しやすいものと考えられる。

柴、久保寺は、色素分子内の全電子密度の高い位置が Ag^+ と反応しやすく、カブリ生成の原因になると考えた⁴⁾。Pokroskaya の、色素の塩基度とカブリの関係も同様の考えに基づくものと思われる²⁾。

(iii) その他に、最低空準位が低い方が、カブリを生成しやすいものと考えられる。最高被占準位と最低空準位との間の振動準位の密度と性質も色素のカブリ生成に関係するものと考えられる。これらに関する具体的な報告はない。

3・2 ハロゲン化銀乳剤の性質に関する因子

基底状態の色素からハロゲン化銀粒子へ移動した電子が、潜像を形成することにより、カブリが発生すると考えられる。したがって、カブリやすい乳剤は以下の性質を有するものと考えられる。

(i) 色素分子から電子を受取りやすい乳剤、したがって、図1で表面準位の密度が高い乳剤は、色素の存在でカブリが発生しやすいものと考えられる。

これには、乳剤の pAg および化学増感 (イオウ増感など) が関係する。具体的な報告はみあたらない。

(ii) 電子は色素分子からハロゲン化銀粒子へ、長い時間間隔において移動すると考えられる。これは、低照度露光に類似した状態と考えられるため、低照度感度が高い乳剤は色素の存在でカブリを発生しやすいと予想される。

上記のような乳剤の性質および特長は、色素の存在により大きな影響を受けるため複雑な現象となりかねない。

3・3 色素分子とハロゲン化銀粒子との相互作用に関する因子

図1で示したように、色素分子とハロゲン化銀粒子との間にはポテンシャル障壁を考えねばならない。電子がこのポテンシャル障壁をトンネル効果でしみ通るか、熱エネルギーを得て飛び越えるかは不明であるが、このポテンシャル障壁の高さおよび厚さが小さいほど色素分子からハロゲン化銀への電子移動は起こりやすいであろう。ポテンシャル障壁の高さと厚さを支配するものは、色素のハロゲン化銀粒子への吸着の強さ、色素分子の分子構造およびハロゲン化銀乳剤の性質に関する因子であろう。すなわち、

- 5) M. Tamura, H. Hada, "Photographic Sensitivity", Tokyo Symposium, Vol.3, Sept., 1962, p.69.
- 6) Fukui, Imamura, Yonezawa, Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1076 (1961); 福井研究室, "量子化学入門 (上)", 化学同人 (1963) p.190.
- 7) 谷 忠昭, 菊池真一, 早水克行, 工化, 70, 1288 (1967); 谷, 菊池, 工化, 70, 2203 (1967); 谷, 菊池, 早水, 工化, 70, 2210 (1967); 谷, 菊池, 野瀬武博, 工化, 70, 2398 (1967); *ibid.*, 71, 180 (1968); T. Tani, S. Kikuchi, *Bull. Soc. Sci. Phot. Japan*, 17, 24 (1967).
- 8) T. Tani, S. Kikuchi, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 129 (1967).
- 9) T. Tani, S. Kikuchi, *Phot. Sci. Eng.*, 12, 80 (1968).
- 10) T. H. James, 文献 (1) p.324-349.

*4 West らは現象薬からハロゲン化銀の表面準位への電子移動を支持する結果を得ている。V. I. Saunders, W. West, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 35 (1967).

*5 たとえば 10^{-9} sec 程度, J. F. Hamilton, F. Urbach, 文献 (1), p.86-119.

*6 すなわち、ハロゲン化銀の伝導帯または表面準位に常時電子が存在する (すなわち平衡状態を保って存在する) 必要はまったくない。

(i) ハロゲン化銀への吸着が強い色素では、ポテンシャル障壁が低く薄いと考えられ、カブリ生成も多いものと考えられる。

これに関する具体的な報告も見当たらない。一般に、シアニン色素のメチン鎖が長くなるにつれて、カブリの生成も大きくなることが知られている^{2,6)}。これは、メチン鎖が長くなるにつれて最高被占準位が高くなるためと考えられているが^{4,6)}、メチン鎖が長くなるにつれて吸着も強くなる。いずれの因子が支配的であるか明らかではない。

(ii) ハロゲン化銀粒子表面に近い位置で、色素分子のエネルギー的に高い被占準位の電子密度が高い色素はポテンシャル障壁が小さく、カブリやすいと考えられる。

これは(1)の(ii)と共通する因子である。

(iii) ハロゲン化銀粒子表面で、表面単位などの電子を受け取る準位の密度が高い乳剤ほどポテンシャル障壁が小さく、色素の存在でカブリやすいと考えられる。

これは(2)の(i)と共通する因子である。

3.4 現像などの写真的因子

以上の他に現像などの写真的因子が色素によるカブリ生成に影響を与える。現像を促進する色素ほどカブリを生成しやすいことが知られている⁸⁾。

4 Ag⁺ と色素分子の錯体形成と色素によるカブリ生成

4.1 色素の電子構造とカブリ生成

3で示したように、色素によるカブリ生成の要因はいくつか考えられる。しかしながら、現在明らかにされている要因は、そのほとんどが、色素分子の錯体形成、塩基度、最高被占電子エネルギー準位あるいは酸化電位、電子密度など、色素分子の電子構造に関係するものであり、色素の電子構造がカブリ生成の大きな要因であることを示している。すなわち、3.1の(i)および(ii)、および3.3の(ii)の寄与が相当大きいことが示唆される。これらは、3にも示したように個々にも検討されているが、統一的に考察されたことはない。そこで本研究では、カブリ生成に関係する色素の電子構造の特長を一義的に表現しようと試みた。

3.1の(i)および(ii)、および3.3の(ii)は以下のようにして一義的に表現することができる。すなわち、

$$S_r = 2 \sum_j^{\text{occ}} \frac{(C_r^j)^2}{\Delta E_j} \quad \text{または} \quad 2 \sum_j^{\text{occ}} \frac{(C_r^j)^2}{\Delta E_j'} \quad (1)$$

が大きいほど、カブリの生成が大きい。ここで C_r^j は j 番目の分子軌道に対する r 原子軌道関数の寄与を表わす係数であり、 $(C_r^j)^2$ は j 軌道の r 原子上での電子密度を表わす。 ΔE_j は、 j 軌道に対する図1の ΔE である。2は各被占軌道に電子が2個存在することを表現しており、 $\sum_j^{\text{occ}}$ は j が被占軌道について加え合わされることを示している。

HMO法では、分子軌道のエネルギー準位 ϵ_j は、

$$\epsilon_j = \alpha + x_j \beta \quad (2)$$

で表わされる。 α と β は、炭素の $2p$ 軌道のクーロン積分と共鳴積分であり、 x_j は j 軌道に対する永年方程式の解である。Ag⁺ の $5s$ 軌道のエネルギーは、ほぼ α に等しいと考えられており⁶⁾、このことから ΔE_j は、

$$\Delta E_j \approx x_j \beta \quad (3)$$

エネルギーを β 単位で表わし(3)を(1)に代入すると

$$S_r = 2 \sum_j^{\text{occ}} \frac{(C_r^j)^2}{x_j} \quad (4)$$

となる。 S_r は Superdelocalizability と呼ばれている。

(4)の S_r は以下のことを同時に考慮しているところに特長がある。

(イ) 表面に近い位置での電子密度の大きさを考慮している。

(ロ) Ag⁺ の $5s$ 軌道に対する色素の被占準位の高さを考慮している。

(ハ) 最高被占準位のみならず他の被占準位をも考慮している。

(ニ) 各被占準位の寄与の大きさを評価して考慮に入れた。

4.2 Ag⁺ と色素分子の錯体形成と色素によるカブリ形成

(4)式はまた、Ag⁺ と色素分子の錯体形成と以下のように関係している。

福井らは、HMO法を用いて、複雑な有機化合物とAg⁺の錯体形成による安定化エネルギー E_{stab} を

$$E_{\text{stab}} \approx 2 \sum_j^{\text{occ}} \frac{(C_r^j)^2}{x_j} r \quad (5)$$

と見積った⁶⁾。ここで、図2に示されるように r は銀イオンの $5s$ 軌道と有機化合物の r 原子軌道との共鳴積分である。これは、色素分子とAg⁺の錯体形成にも用いることがで

きるものと考えられる。すなわち、図2有機分子と銀イオン r が一定と考えられる条件の下で

は、(4)式の S_r が大きいほど色素のAg⁺との錯体形成能も大きい。したがって、錯体形成能が大きい色素ほどカブリ生成も大きい事実が理解できる。

上記の関係は、Ag⁺のかわりにH⁺を置き換えても成立するであろう。上記と同様の議論により、色素の塩基度とカブリ生成との関係を容易に説明することができよう。上記の関係は次の二通りに解釈することができる。

A. Ag⁺と錯体を作りやすい性質を有する色素が乳剤をカブリせやすい。

B. 色素はAg⁺と錯体を形成した後、この色素が分解などを起こしてカブリを生成する。

これらについては、Pokrovskaya²⁾、Natanson²⁾、柴、久保寺⁴⁾により検討されているが、結論を導くには至っていない。

著者は、下記の理由からAが妥当であると考えている。

(イ) AgX上でAg⁺と色素の錯体の形成は確認されていない。

(ロ) 著者は、AgX表面上への色素の吸着を、吸着色素の可視および赤外吸収スペクトルから検討したが⁷⁾、van der Waals吸着が確かめられ、それ以外の吸着は認められなかった。

(ハ) カブリ核といえども現像可能となるためには数個の銀原子の集合(Concentration Principle)が必要であろう。Ag⁺—色素錯体が分解しても一個のAgができるだけであり、その後どのようにしてAgが集合するか(すなわちConcentration Principleの問題)を説明しにくい。

5 Superdelocalizability (S_r) の計算

4で示されたように、色素のSuperdelocalizability (S_r) は最も端的に色素のカブリ生成の強さを示すものであることが示唆さ

れた。そこで、HMO 法により、シアニン色素の S_r を計算した。

5.1 HMO 法のシアニン色素への適用

シアニン色素の S_r を計算するために、シアニン色素の電子構造を HMO 法で計算した。

シアニン色素の異節原子の積分値は、表 1 の値を用いた。クーロン積分は異節原子 X を、また共鳴積分は C-X 結合距離を参考にしている。

表 1 シアニン色素の異節原子の積分値

α_X : 異節原子 X の原子軌道関数のクーロン積分
 $\alpha_X = \alpha + h_X \beta$
 β_{CX} : 異節原子 X の原子軌道関数と炭素の 2p 軌道との共鳴積分
 $\beta_{CX} = l_{CX} \beta$
 $\alpha_C(-X)$: 異節原子の隣りの炭素の 2p 軌道のクーロン積分
 $\alpha_C(-X) = \alpha + \frac{h_X}{10} \beta$

α, β : 炭素の 2p 軌道のクーロン積分と共鳴積分

X	h_X	電気陰性度 ^{a)}	l_{CX}	C-X 結合距離
-NR $\longleftrightarrow$ -NR=	1.5	3.15	1.0	1.33 Å
-S-	0.7	2.45	0.4	1.82

a) R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, "Quantum Chemistry", Interscience Pub., Inc., New York (1959) p. 74.

HMO 法によれば、シアニン色素の励起エネルギー E_{calc} は

$$E_{calc} = \epsilon_{lv} - \epsilon_{ho} [|\beta|] \quad (6)$$

で与えられる。一方、アルコール溶液の最大波長の吸収ピーク λ_{max} から、シアニン色素の励起エネルギー E_{obs} は

$$E_{obs} = \frac{hc}{\lambda_{max}} \quad [eV] \quad (7)$$

で与えられる。 E_{obs} を E_{calc} に対して目盛り図 3 に示す。両者の間に満足すべき比例関係が成立し HMO 法のシアニン色素への適用が妥当なことを示している。

ポーラログラフ還元半波電位 $E_{1/2}$ は、分子の最低空電子エネルギー単位 ϵ_{lv} との間に

$$E_{1/2} = -\epsilon_{lv} + c \quad (8)$$

なる関係が成立することが確かめられている。シアニン色素の $E_{1/2}$ を ϵ_{lv} に対して目盛り図 4 に示す。図より明らかに、 $E_{1/2}$ と ϵ_{lv} との間に良い直線関係が認められ、HMO 法のシアニン色

図 3 励起エネルギーの計算値と実測値の比較

図 4 最低空単位とポーラログラフ還元半波電位の比較

素への適用が妥当であることを示している。

以上の結果から、HMO 法によりシアニン色素の電子構造、とくに Superdelocalizability を計算することは妥当であることが支持された。

5.2 シアニン色素の Superdelocalizability の計算

上記の結果に基づき (4) 式によりシアニン色素の S_r を計算した。

r は次の理由により、図 4 のメチン鎖の中の α と r の位置を取りあげ S_r を計算した。

(1) (4) 式から示唆されるように、 S_r に最も寄与するのは最高被占単位である。図 5 で示されるように、最高被占単位の電子密度は、 α と r で極めて大きい。したがって、 S_α と S_r が S_r の中で最も大きく、カブリ生成と関係する。

(2) 3.1 の (ii) および 3.3 の (ii) より、ハロゲン化銀表面に近い位置がカブリ生成に寄与する。これらの色素の吸着状態、とくに edge-on 吸着を考えると α と r はハロゲン化銀表面に最も近くなりやすい位置である。

以上の理由から S_α と S_r は色素のカブリ生成と最も密接に関

図 5 キノカルボシアニンの最高被占軌道と最低空軌道の電子密度

図 6 シアニン色素の S_r の計算値

係するものと考えられる。計算で得られた S_α と S_γ をシアニン色素のメチン鎖に対して目盛り図 6 に示す。

図 4 などから明らかなように、 α と γ の位置の数はシアニン色素のメチン鎖の数が異なると違う。したがって、 S_α あるいは S_γ の値そのものではメチン鎖の異なるシアニン色素のカブリ生成を比較することはできない。そこで、これらを加え合せ

$$\Sigma S_r = mS_\alpha + nS_\gamma \quad (9)$$

で色素のカブリ生成を検討することとし、 ΣS_r をメチン鎖の長さに対して目盛り、図 7 に示す。ここで、 m と n はそれぞれシアニン色素分子内での α と γ の位置の数である。

図 7 シアニン色素の ΣS_r

6 シアニン色素によるカブリ生成と Superdelocalizability

シアニン色素の Superdelocalizability が計算され、図 6 および 7 に示された。以下、シアニン色素によるカブリ生成と Superdelocalizability との関係を考察する。

(1) 一般に、シアニン色素のメチン鎖が長くなるにつれ、カブリ生成は大きくなることが知られている。図 6 および 7 より、 S_r あるいは ΣS_r もメチン鎖の増大とともに大きくなり、 S_r がシ

図 8 シアニン色素により生成したカブリ濃度と ΣS_r の関係

アニン色素のカブリ生成を定性的に説明していることがわかる。

(2) 柴、久保寺により測定された、これらの色素により生成されたカブリ濃度を色素の ΣS_r に対して目盛り図 8 に示す⁴⁾。 ΣS_r はシアニン色素のカブリ生成の強さをよく説明しており、色素によるカブリ生成を検討する上で有用なものであることを示している。

以上のように、 ΣS_r により、シアニン色素による乳剤のカブリ生成を検討することができた。これは、 ΣS_r が色素によるカブリ生成を考察する上で極めて有用であることを示すとともに、3 および 4 で示したカブリ生成に関する機構と考察の妥当性を支持している。

7 む す び

本研究では以下のことを検討し、明らかにした。

(1) 色素によるカブリ生成の機構を電子論的に考察しカブリ生成の原因となる因子を指摘した。

(2) 色素分子の電子構造に関係する因子として、色素の Superdelocalizability, S_r を提案した。また、 S_r を基にして、色素によるカブリ生成と、 Ag^+ と色素の錯体形成の関係を考察した。

(3) HMO 法によりシアニン色素の S_r および ΣS_r を計算し、シアニン色素のカブリ生成の強さをよく説明することができた。 S_r および ΣS_r は、色素によるカブリ生成を検討する上で有用であると思われる。

(4) この結果はまた、本研究の、カブリ生成の機構に関する電子論的考察の妥当性を支持するものである。

本研究ではおもに色素分子の電子構造に注目して色素によるカブリ生成を検討した。しかし、3 および 4 で示したように、乳剤の性質および色素と乳剤の相互作用に基づく考察も欠かすことはできない。今後の課題となろう。

本研究に関し、ご討論いただいた当社足柄研究所上田博造氏、柴 恵輔氏および久保征一氏に感謝する。