

TiO₂ 電子写真感光層の感光機構と 色素増感について

飯田 武揚・野崎 弘

われわれは TiO₂ を電子写真材料に開発したが、この TiO₂ 感光層は従来の ZnO 感光層にみられない種々の新しい現象が観測され感光機構に Amick が ZnO 感光層について提出したモデルをそのまま適用することはできない。そこで TiO₂ 感光層の感光機構に p-n 接触によるモデルを提出して種々の実験事実を説明してみた。さらに TiO₂ 感光層の色素増感機構について分子軌道法をつかって解明する方法について述べる。

1. 緒 言

電子写真とは光電導物質を感光材として使用した乾式の複写方式のことである。これは 1938 年に C. F. Carlson が初めてこの方式を発表してから¹⁾、これが迅速・安価・簡易であるということから急速な発展をとげた。従来の銀塩写真は湿式であり多くの点で不便であったが、この電子写真の出現によって従来の銀塩写真による複写技術に一大変革を起こしてしまった感がある。文明の発展とともに複写技術の発展は欠くことのできないものである。米国を中心にして発展をとげた電子写真の技術は現在世界のいたるところで使用されている。このような電子材料を使った複写技術は総称して Reprography として現在発展の段階にあり、多くの基礎研究者や技術者を集めている。

光電導性物質は数多くあるがその中で現在電子写真に実用化されているのはセレンウムと酸化亜鉛である。前者は Xerography に後者は Electrofax に使用されている。セレンウムは金属板に酸化亜鉛は樹脂と混合して紙に薄くぬってある。これが感光板または感光紙である。この感光層に暗所にて直流 6~7 kV の鋼線からコロナ放電をさせて感光層表面を数百ボルトに帯電させる。この帯電した感光層に被写体を映すと光を受けた分量に応じて感光層の電荷が失われる。この露光操作によって感光層上に静電的潜像ができる。この静電的潜像に対して反対に帯電するカーボンの微粉体(トナー)をふりかけると、それらがクーロン力によって潜像に引きつけられて像をうる。セレンウム感光板では板上の像を他の支持体にいったん転写した後に、酸化亜鉛感光紙ではそのまま支持体を加熱して固着せしめる。カーボンの微粉体には熱融着性の樹脂がまぜてあるので加熱することによって支持体に融着される。これが定着操作である。

電子写真の応用は複写だけに止まらずオフセット印刷のマスター紙、医学用のラジオグラフィ、原子核放射線の感光紙、テレビや通信方面への記録、電子計算機の記録用紙等の多くの応用がなされている²⁾。

ここでは第一にわれわれが TiO₂ を電子写真材料として開発した過程をのべ³⁾、その感光層の感光機構・色素

増感機構について述べる。

2. 酸化チタンの電子写真材料への開発

酸化チタンは化学的安定性や光のしゃへい力の大きいことから白色顔料として知られているが、われわれがこれを電子写真に応用しようとしたのは次の理由による。

- 1) 酸化チタンは光電導性を示す。
- 2) ZnO と TiO₂ を比較して TiO₂ の方が単位分子当たりの電子密度が 1.47 倍もあり、これが光学的電気的な特性に ZnO よりすぐれた潜在力をもつと考えられる³⁾。
- 3) TiO₂ の基礎吸収の長波長端は 4130 Å (3.01 eV) であり ZnO の 3800 Å (3.26 eV) にくらべればかなり長波側にあり可視部の光が有効である⁴⁾。
- 4) TiO₂ は ZnO より顔料としての性質がすぐれ被覆力が大きく防錆作用が強く金属面に塗料と同時に感光層を塗布する電子写真野書きの材料としてすぐれた性能を発揮できる。
- 5) TiO₂ は誘電率が 114 でかなり大きく永久帯電をしやすい。そこで TiO₂ 感光層をあらかじめ正に帯電させ、この上に負のコロナ放電で強制的に負に帯電させると感光層は見かけ上負に帯電してくるが、これに光を当てるとコロナ放電による負の帯電は消失してその後正の永久帯電がのこる。これによって光の当たったところは正の帯電があり光のあたっていないところは負に帯電している。このような静電的潜像が可能であるなら像の鮮明度は著しく向上するであろう。さらにこのような感光層は高湿度条件においてもその性能を失わない。

これらがおもな理由であるが最初に TiO₂ を電子写真材料として使用した際は ZnO の感光紙の作成と同様に結着剤としてシリコーン樹脂を使用した。80°C で乾燥したものは画像が出ず、コロナ帯電中はわずかに電位がのっているが、コロナ放電を切ると暗減衰が著しく早く画像形成に必要な帯電を維持していない。ところがこれを 200°C ぐらいで急激に熱してやると画像形成のために必要な帯電をする。そこで種々の樹脂を使用して帯電特性や光減衰特性を調べたが、樹脂の中でも官能基としてカルボキシル基や不飽和結合をもつフェノール変態アル

キッド樹脂や不飽和ポリエステル樹脂で比較的良好な画像が得られた。TiO₂ 感光層は用いる樹脂によって著しく異なり、光減衰を示さないもの、帯電操作を止めても電位が上昇するもの、光を当てると逆に帯電電位が上がるもの³⁾等と TiO₂ 感光層の場合結着剤としての樹脂の役割は単に粒子と粒子とを結着するだけでなく感光層の物性を大きく変化させる。

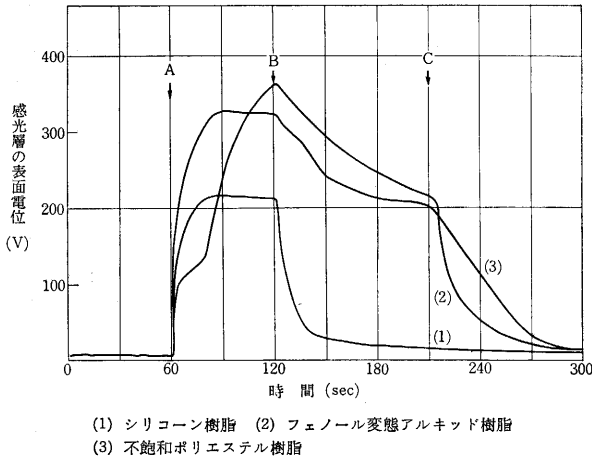


図1 酸化チタン感光層の表面電位の時間変化

これは回転式コロナ帯電の測定装置による感光層の帯電の時間変化である。A点でコロナ放電を開始すると感光層は帯電を始めB点でコロナ放電をきる。B→Cの間の電位降下が暗減衰である。C点で光を当てると光減衰があらわれる。

酸化チタンの光電導の感度は ZnO のそれとくらべると十分の一ぐらいであるので電子写真材料としては高感度のものが要求される。そこで色素増感についての研究は重要である。TiO₂ の光電導性の感度を向上させる色素を調べた。その結果ローダミンB、オーラミン、メチレンブルー等が有効であることがわかった。

四塩化チタンを水中で加水分解してメタチタン酸として沈殿させ、これを焼成して TiO₂ とするのであるが、この際の反応の条件、結晶構造の変化についても検討したが⁵⁾、光感度は TiO₂ の純度の高いものが一般によく、粒子直径も $\phi 0.1 \sim 0.3 \mu$ のものが良好であり、結晶は角があった方がのぞましい。樹脂との分散性はできるだけ均一にした方がいいという結果を得た。

光電導性の感度の向上のために不純物を TiO₂ にドーピングする方法は良くおこなわれる。当研究においても、数十種類の金属酸化物をドーピングしてその感度の増減を調べた。その結果 PbO や MgO 等は電子の捕獲断面積が小さく正孔をとらえやすいため感度を向上させるが、Sb₂O₅ や Ta₂O₅ 等は TiO₂ の中でドナーとして働き、暗電流を著しく増大する。Fe₂O₃、CoO、NiO 等の遷移金属は TiO₂ を著しく着色し、光電導の感度を著しく減少させることがわかった。

これらの研究を総合していくうちに TiO₂ 感光紙は改良され、いままでアルミ箔の台紙の上には鮮明な画像が得られなかったのが、紙の台紙の上で鮮明な画像が得られる段階に達してきた。今後の問題としては画像の鮮明度、カブリの除去、感度の向上等があげられるが、造船工業や車両工業等に実用化されてきた E. P. M. 方式(電子写真野書き)には TiO₂ の金属面の被覆力、陰べい作用、化学的安定性からの防錆作用等に従来の ZnO 感光層にくらべてはるかにすぐれた特性があると考えられる。現在この方面への応用開発を検討している。

3. TiO₂ 感光層の感光機構

TiO₂ 感光層は TiO₂ の粉体と重合のすすんでいない熱硬化性の樹脂を溶媒で混合したものであるから、あたかも混合物のお互いの特性が衝和されて均一系半導体のように働くと考えられるが、感光層全体を一つの固体の帯構造で説明するにはあまりに複雑な現象が多く出現してくる。コロナ帯電を含めて一般の帯電という現象、光電導性、暗電導性、誘電的物性等の光電導体自身の物性、樹脂の種類によって感光層にあらわれる現象がいろいろ異なること、P. I. P. (Persistent Internal Polarization) の現象⁶⁾、Photovoltaic Effect⁷⁾、Dember Effect⁸⁾、Barrier Photoeffect⁹⁾、界面の仕事関数の光による変化、樹脂と光電導体のフェルミ準位の問題、界面の吸着現象¹⁰⁾、樹脂と光電導体の接触電位差¹¹⁾など単に感光層表面にコロナ放電で帯電させ光を当てただけで画像の得られる電子写真感光層の中にかくも多様な現象が含まれているのはおどろくべきであろう。いずれの問題も界面の現象である点は一致しているが、それだけに複雑な高次現象になってくるのである。そのために TiO₂ 感光層の感光機構といえど明確に結論を出せる段階ではない。ここでは問題提出の意味もあって種々の現象をとおして現在考えられる感光機構について述べてみようと思う。

ZnO 感光層についての感光機構は R. C. A. の J. A. Amick によって 1959 年に提出された¹²⁾。これはコロナ帯電機構と光電導機構、暗減衰、光減衰によって得られる潜像の現象機構等を説明している。これらの機構はかなり重要であり現在でも多くの現象から支持されている。これを要約すると次のようになる。ZnO は n 型半導体で電子伝導が支配的である。禁制帯の幅は 3.26 eV で伝導帯の下 0.04 eV のところに格子間隙 Zn⁺ のドナーがある。粉体 ZnO の表面には酸素が吸着しており、ZnO の表面近くのトラップ単位から電子をとって負に帯電しているので、表面に電子の欠乏層ができています。そのため ZnO の中の伝導帯の電子は表面の barrier のために動きにくくなっている。このときに細い鋼線に負の 5~6 kV の電圧をかけて空気中の O₂ や CO₂、H₂O 等の gas を負にイオン化してアース板の方へ流してやる

コロナ放電の間に感光層を入れると感光層は 300~500 V の負の帯電をする。これは感光層の表面近くの ZnO に O_2^- が吸着すると、ZnO の中の ionizable center がイオン化して正の電荷は ZnO の結晶の中で動きえないが、電子は感光層の裏面へ流れる。この ionizable center の正電荷は吸着した負のイオンを中和するように分布していると考えられる。感光層は吸着した負のイオンを感光層内にとどめてそれと同数の正電荷を保持し、さらに感光層の表面の負の電荷と裏面の正の電荷があり感光層全体の電荷は中性に保たれている。吸着した負イオンは表面の barrier のために blocking contact しているので長い暗減衰を示す。このようなコロナ帯電を He, H₂, N₂ gas 中でおこなうと帯電が著しく減少することからも帯電が負イオンによることが支持される。正コロナ放電をすると帯電減衰がいちじるしい。このようにコロナ帯電した感光層に光を当てると光によって生じた電子正孔対の正孔の方が表面に吸着した負のイオンの負電荷を中和し、負イオンを中性にして脱離すると、いままであった表面の barrier が減少して伝導帯の電子は自由に動きうるので光の当たったところの帯電は消失する。これが静電潜像になる。

以上が J. A. Amick の ZnO 感光層の感光機構である。これらのモデルには多少の無理があるが、なんとか多くの ZnO 感光層の現象を説明するので一般に支持されている感光機構である。

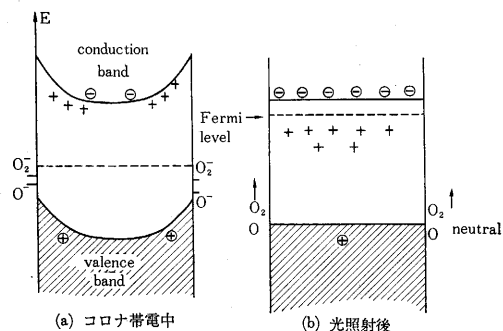


図 2 Amick によって提出された ZnO 感光層のモデル：コロナ帯電中は表面に吸着酸素による barrier ができており、光が当たると価電子帯の正孔が吸着酸素と再結合して酸素が脱離し barrier がなくなる。

TiO₂-樹脂感光層の感光機構にこの Amick のモデルをそのまま適用することはできない。その第一の理由として Amick のモデルは表面吸着が支配的因子として取りあつかっているが TiO₂ の表面は光によって ZnO の表面ほど活発に酸素の脱離吸着が行なわれないことがあげられる。Zn の O との化学親和力は $-76.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、Ti の O とのそれは $-101.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、Ti と O との化学結合は ZnO のそれより強く、TiO₂ の表面は ZnO の表面ほど酸素の脱吸着を行なわない。こ

れはこれまでの多くの実験例からも支持されることである¹³⁾。第二の理由として TiO₂-樹脂層のコロナ帯電が用いる樹脂によって著しく異なることが上げられる。図 1 にも示したように樹脂にシリコン樹脂を用いた場合コロナ帯電中は何等かの帯電電位が観測されるが非常に弱いものである。コロナ放電をきれば急激に電位がおち画像形成に必要な帯電を維持しない。ところが不飽和ポリエステル樹脂やフェノール変態アルキッド樹脂を用いれば帯電は十分に維持される。もっと不可解なのはポリアミド樹脂やある種の樹脂ではコロナ放電による帯電操作をやめた後でも、なお電位上昇を続けることである。その間に光をあてると電位上昇は促進される³⁾。この場合に通常のように現像すると像はポジネガと反転するという現象が TiO₂-樹脂系でおきる。第三の理由として色素や有機物の添加によってコロナ帯電電位や光照射後の感光層の残留電位がかなりの影響を受けることである³⁾。TiO₂-樹脂系は TiO₂ が誘電率が高いことから誘電率も 30~50 近くになっている。ZnO 層では約 3 ぐらいである。そのため TiO₂ の感光層の帯電が永久帯電的要素が十分に考えられることである。たしかに TiO₂ 感光層の残留電位は ZnO 感光層のそれより大きい。そのためにカプリの現象が大きくなる。

以上の現象だけを見ても Amick のモデルはたしかに TiO₂-樹脂層に直接適用することができないことは明らかである。われわれは Amick のモデルがまったく TiO₂-樹脂層でおこっていないというつもりはもうとうない。たしかにこのモデルは TiO₂ の感光層においても重要な役割を演じていることは否定できない。しかし上にあげた種々の実験事実は Amick のモデルからまったく説明のつかないものである。

ではわれわれは TiO₂ 感光層の感光機構をどのように考えているかを述べよう。TiO₂ は n 型半導体で TiO₂ の表面には n 型の特性があらわれる。樹脂は一般に絶縁体であるが色素等の不純物や未反応の官能基によって P 型的傾向をもっている。要するに TiO₂-樹脂の接触面にて p-n 接触していると考えられる。樹脂と TiO₂ のフェルミ準位は暗所平衡において一致している。感光層の I-V 特性は必ず非線型を示すから樹脂と TiO₂ の接触面には barrier があることはまずまちがいない。これは TiO₂ に混合前から吸着していた種々の気体が作っていると考えられる。要するに n 型の TiO₂ は気体を吸着してそこに barrier を作ってそのまわりを p 型の樹脂が TiO₂ の粒子のまわりをおおっていると考える。負のコロナ放電とは空気を負にイオン化して対極へ負イオンを流す放電のことである。このときに放電と同時にオゾンの臭いのすることから酸素がイオン化されて O_2^- や O_3^- になっていることはたしかである。これが感光層の表面にいきついて感光層の表面を負に荷電させる。いずれにしる感光層

に負のイオンが吸着して帯電したと考えられる。樹脂によって帯電がいちじるしくちがうのは樹脂中の官能基が酸素イオンを受け入れやすいか否かにかかってくるものと思われる。シリコン樹脂では樹脂中の官能基が少なく、不飽和ポリエステル樹脂なら—COOH 基や二重結合もあり負の吸着イオンを維持しやすいと考えられる。

負のコロナ放電でイオン化された空気中の陰イオンは感光層表面にいたり、TiO₂ の表面あるいは樹脂層に化学吸着される。TiO₂ の場合には TiO₂ に保持される吸着イオンよりも樹脂に化学吸着される負イオンの方が多いと考えられる。TiO₂ に吸着した酸素は TiO₂ 表面のトラップから電子をとって表面の barrier を高める。樹脂の方に化学吸着された負イオンは樹脂中の二重結合やカルボキシル基につかまえている。この場合に樹脂と TiO₂ が p-n 接触していたとすると p 側が負となり TiO₂ の中の電子は表面の barrier の生長で移動度が非常に小さく、p-n 接触に逆バイアスをかけたような状態になり、流れる電流は非常に小さいために帯電は長時間維持される。このような機構であれば負イオンの樹脂への化学吸着には時間がかかることになり、これが感光層の帯電の立ち上りのおくれになると考えられる。

負コロナ放電によって帯電された感光層に光が当たった場合に n 型の TiO₂ の中に自由電子と正孔ができる。正孔は表面の吸着気体と再結合したりアクセプター単位につかまってしまう。当然 TiO₂ の表面の仕事関数が変化し、電子は感光層の電界の傾斜にそって流れ出す。この際に樹脂の光吸収による効果を見捨てることのできない。たしかに樹脂自身は透明であり光を吸収したり電子を励起したりする確率は非常に小さいというかもしれない。しかし TiO₂ でも単結晶は透明でありかなりの光を透過する。粉体にすれば表面の光の散乱によって光は大きく吸収される。樹脂といえど TiO₂ をおおっているとはいえばフィルムのような状態で光を透過してゆくとは思われない。TiO₂ の表面から散乱された光が幾度と樹脂層を通過する。さらに粒子表面をおおっているから表面積は大きく光はかなり吸収されると考えられる。そうすれば樹脂の中にも電子正孔対が作られる可能性は無視できない。樹脂が P 型であるとすれば自由正孔が生じる。ある樹脂では強い光を当てるとかなり正孔による光電流を観測されることから¹⁴⁾、これらの過程が無視されるほど小さいとはいえない。そうすると樹脂層にとらえられていた負イオンはこの正孔と再結合して樹脂の負電荷は著しく減少すると、TiO₂ の中の自由電子は樹脂の負電荷のために動きをおさえられていたが、かなり自由に動き出す。さらに p-n 接触のところには Dember Effect による Photovoltaic Effect が生じる。この効果とは光

の照射によって n 部のフェルミレベルと p 部のフェルミレベルに差ができ、これが p-n 接合の逆バイアスの方向に起電力を生じる現象であるが、この際の起電力は数十 mV から数百 mV になるが、コロナ帯電による電界の方が 300~500 V であればこの光起電力効果は当然マスクされてしまうだろう。そのために自由電子は感光層の電位差に比例して動き出し帯電は消失してゆくと考える。ところが光を当てても光減衰しないような樹脂はむしろこの Photovoltaic Effect が促進されるようになる。そのために光が当たればかえって帯電が増加すると考えられる。

樹脂層や ZnO の表面ポテンシャルをトンネル効果で電子が移動すると説明する試みもあるが¹⁵⁾、TiO₂ 感光層においても一部このような機構も起こっているのは認めるが、これによってすべての現象を説明することはできない、しかしここに上げた p-n 接触によるモデルは一つの提案であり、TiO₂ の感光層の感光機構の結論でない。前にも述べたように結論を出すにはあまりに現象が複雑である。というのはこれらの現象がすべて固体の表面という高次現象を含むからである。ここに述べたモデルについてもさらに多くの実験を重ねてゆかねば推定だけの範囲は出ないだろうし、これらのモデルが修正されていくべきことはいうまでもない。単に TiO₂ と樹脂を分散して感光層を作ってその感光機構を議論してもこれだけ多くの問題点があり、なかなか容易に結論が出せないものである。

4. 色素増感について

TiO₂ の光電導の分光感度特性の最高が近紫外領域 (400~420 m μ) にあるため、写真感度の向上をはかるために色素を感光層に添加して感光度の改善をはかる研究は TiO₂ 感光層の将来の大きな問題である。TiO₂ に増感剤を添加してその分光感度特性をとると固有吸収端のピークを向上させる増感剤と、それより長波長側に新し

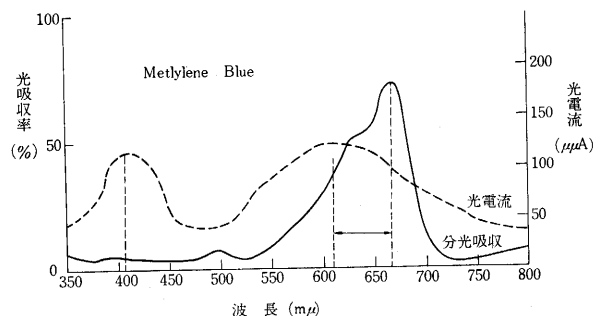


図 3 メチレンブルーの分光感度特性と分光吸収：
TiO₂ にメチレンブルーを 0.5 mol% 添加して分光感度特性をとった。このピークはメタル溶媒中での分光吸収のピークより短波長側へシフトしている。

い増感剤による光感度を示す増感剤とがあるが、固有吸収のピークを向上させる増感現象を一般に化学増感とよび、光に感じるスペクトルをひろげる増感現象を分光増感という。前者の化学増感には諸説があり複雑であるが、色素による分光増感についてはかなりの研究がなされている。ところが分光増感機構には2説があり、(1) Electron transfer, (2) Energy transfer 説は銀塩写真の増感機構においてもいまだどちらであるか明らかにされていないのが現状である¹⁶⁾¹⁷⁾。

TiO₂ 感光層の色素増感についても種々の興味ある現象が観測されている。TiO₂ 感光層の感度は色素添加によって増感され光に対する response time は早くなる。ところが色素は TiO₂ の表面に吸着したり樹脂中に不純物としてはいるので帯電電位や照射後の残留電位に影響を与え、色素によっては残留電位を向上せしめるものもある。分光感度特性とメタノール溶液中の吸収スペクトルを観測するとそれはかなりのずれを生じ、そのずれは分子の構造によって一貫しているようである。これは色素自身がメタノール中で相互に会合したり、溶媒効果、TiO₂ の表面に吸着したことによる影響があり吸収スペクトルのピークと光電導性のピークが一致しないのは当然のことといえる。色素の添加量には最適値があって少なくとも感度が悪いし多くてもよくない。これは添加量が多くなると色素自身が自由電子の移動度を減少せしめるからである。また、色素の添加量によって分光感度特性は異なってくる。これは色素の相互作用によるものであるが、一般に添加量を多くするとピークは長波長側へずれる¹⁸⁾。しかし用いる樹脂によって色素増感のスペクトルは変化し、感度も樹脂によって異なってくる。色素の結晶にも p 型と n 型という大別ができ、p 型は正孔伝導、n 型は電子伝導が支配的である。色素を添加した際に色素は TiO₂ 表面に吸着するが、むしろ樹脂の方へ溶けこみ樹脂の中で不純物として働くようになると考えられる。この色素が p 型であれば樹脂の価電子帯の近くに n 型であれば樹脂の伝導帯の近くにレベルを作らう。TiO₂ に吸着した色素は TiO₂ の表面の仕事関数を変化させる。このように考えると TiO₂ と樹脂の p-n 接触のところに p 型の色素が来る場合と n 型の色素が来る場合と増感度は大きく変化すると考えられる¹⁹⁾。一般に TiO₂ の場合 p 型の色素の方が増感度と帯電特性がいいが、多少の例外はある。

色素自身の光電導性は非常に小さく観測されないか、わずかであるが、色素自身が光電導性を示すものは一般に増感度も大きい。色素自身の光電流は小さいがこれがいったん TiO₂-樹脂分散系に添加されると著しい増感を示す。これはやはり界面の問題として色素増感があつかわれるべきことを示していると思われる。

TiO₂ の感光層の色素増感機構を明らかにするには (a)

Electron transfer か (b) Energy transfer²⁰⁾ かの解明を考慮する必要がある。

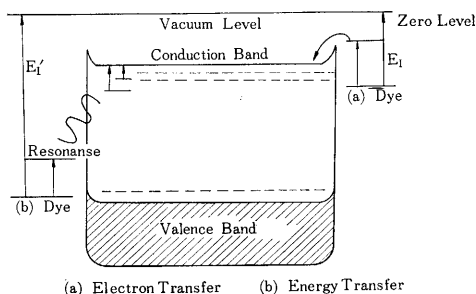


図 4 色素による分光増感機構: TiO₂ の表面に吸着した色素は (a) か (b) の位置をとり (a) のように直接電子が TiO₂ の伝導帯に入るか、(b) のように共鳴によって TiO₂ の中の格子欠陥から電子を励起する二つの機構が考えられる。

これらの機構を解明するために次のように考える。(a) の場合では E₁ の光によって励起された電子が色素からとび出し TiO₂ の伝導帯にうつる場合と、hν の光をうけて最高被占準位から最低空準位にうつった電子が TiO₂ の表面 barrier をこえて TiO₂ の伝導帯にはいる場合とが考えられるが、最高被占準位と最低空準位は分子軌道法を用いて色素 gas と考えれば得られるが、実測では外部光電効果から求められる。(b) の場合ではこれは一種の Auger 効果²¹⁾ で色素の吸収した光のエネルギーが共鳴によって TiO₂ にうつされ、TiO₂ の中の格子欠陥準位から電子が励起されると考えられる。これは見方を変えれば色素の中の励起子がトンネル効果によって TiO₂ 結晶内にうつされるとも考えられるが、励起子は電荷を見かけ上もっていても、extrinsic な energy をもっているから結晶内でそれほど吸収されず、かなりの長距離を動くものと考えられる。

(a) か (b) かを決めるには色素のエネルギー準位が吸着によって著しく変化しないと仮定して色素の中の電子のエネルギー準位を分子軌道法で解き、それぞれの最高被占準位と最低空準位を求めると、この最低空準位が TiO₂ の伝導帯の上にあるか下にあるかによって、上なら electron transfer, 下なら energy transfer であるといえることができる。

分子軌道法としては LCAO-MO 法 (Linear Combination of Atomic Orbital—Molecular Orbital) による計算を考えてみると、これは分子の波動関数として分子を構成する原子の軌道の 1 次結合をとる方法である。多くの原子から構成されている分子においては単に 1 次結合を取るとしてもそのとり方は無限にあるといえる。そこで群論をつかって対称性からこの 1 次結合のとり方を決める。まず、分子の構造からその対称性を考え、1 平面内にあり、左右対称な色素分子は C_{2v} の対称性をもっている。これらの組は A₁, A₂, B₁, B₂ であり対称操作 E₁,

C_2, σ_v, σ_v' に対して分子の中の原子軌道の作る波動関数に対して不変でなければならない表現行列の指標が表になっているので、これを利用して変換を考えてやれば A_2 と B_1 という組が波動関数として許されることがわかる。

$$\left. \begin{aligned} B_1: \Psi &= C_1\phi_1 + C_2(\phi_2 + \phi_2') + \dots + C_n(\phi_n + \phi_n') \\ A_2: \Psi &= C_2(\phi_2 - \phi_2') + \dots + C_n(\phi_n - \phi_n') \end{aligned} \right\} (1)$$

ここで ϕ_n は分子を構成している原子の波動関数である。 $A_2 \rightarrow A_2$, $B_1 \rightarrow B_1$ の遷移はパリティ保存から禁止されるが, $A_2 \leftrightarrow B_1$ の遷移はゆるさされるが, これは x 軸方向へのかたよりをもっている。実際に色素のエネルギーレベルを計算するには $\int \Psi^* H \Psi d\tau$ を計算してやればいいが, Ψ は (1) のように 1 次結合をとっているので, クーロン積分 (α) の項や, 共鳴積分 (β) の項, さらに重なり積分 (s) を考慮してやり, α や s には経験値を入れる。分子のエネルギー単位は $E = \alpha + x\beta$ として求め x を助変数とした縮退のある 1 次摂動の永年方程式を電子計算機で解き, 対角化された行列式のエネルギー単位を β で表現するが, この β の値をポーラログラフィの半波電位と比較して求める¹⁶⁾。

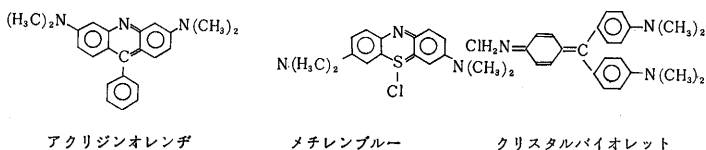


図 5 増感色素の分子構造

アクリジンオレンジ, メチレンブルー, クリスタルバイオレット等はすべて C_{2v} の対称性をもつからこの方法でエネルギーレベルを求めることができる。

ところが現象は非常に複雑である。 TiO_2 表面の barrier は吸着気体の種類によって変化し, この barrier が感光機構に重要な役割を演じている。色素は TiO_2 に吸着した場合にその中の分子軌道に変化はないと考えたが, これを無視してかほど小さいかは問題がある。さらに樹脂に入った色素分子が樹脂からの影響を受けるだろうし, 多くの点で界面の問題は容易にその結論を出せないものである。

5. ま と め

TiO_2 の感光層の感光機構とその色素増感について考察した。 TiO_2 感光層の場合 Amick が ZnO 感光層で与えたモデルをそのまま用いることはできず, TiO_2 感光層にはそれ独自のモデルがあると考えた。そこでこれまでに得られた実験事実からこの機構に現在いえることは, TiO_2 -樹脂分散系は p-n 接触した界面の複雑な現象の累積であるということである。ここに与えた機構が TiO_2 感光層でおこっていると結論するにはあまりに実験事実が少なすぎるし, さらにこのモデルに修正を加えてゆかねばならないと思っている。

いずれにしろこのような問題を追っていくとどうしても界面現象という壁にうち当たる。そしてそれらの複雑な現象は観測されるが, 一つの因子を明確にとらえて現象をきれいに説明することは容易ではない。こういう意味で界面現象は一つの高次現象であるといえる。このような問題には実験技術の上からも理論の上からもまったく新しい方式を提出しなければ解決できないのではないかと考えられる。 . . . こういう意味からも TiO_2 感光層の研究を新しい角度から今後も発展させてゆかねばならないと考えている。

(1966 年 12 月 8 日受理)

文 献

- 1) C. F. Carlson: U. S. Patent 2, 221, 776 (1938).
- 2) 野崎: 生産研究 **10**, 358 (1958). 野崎, 坂田, 原: 生産研究 **10**, 383 (1958).
- 3) 野崎, 粕谷: 工化誌 **68**, 269 (1965).
- 4) D. C. Cronemyer: Phys. Rev. **87**, 876 (1952).
- 5) 飯田, 山岡, 野尻, 野崎: 工化誌 **69**, 2087 (1966).
- 6) 中村: 電子写真 **4**, 12 (1962).
- 7) R. H. Bube: Photoconductivity of Solids, p. 376.
- 8) H. Dember: Physik, Z. **32**, 554, 856 (1931); **33**, 207 (1932).
- 9) J. J. Loferski, P. Rappaport, Paper in Methods of

Experimental Physics **6B**, 365 (1959).

- 10) 小門, 井上, 山口, 高橋: 電子写真 **2**, 13 (1960).
- 11) 深田: 電子写真 **1**, 3 (1959).
- 12) J. A. Amick: RCA Rev. Dec. 753, 770 (1959).
- 13) 飯田, 野尻, 森, 野崎: 電子写真 **6**, 23 (1964).
- 14) Y. Hayashi, M. Kuroda, A. Inami: Bull. Chem. Soc. Japan. **39** (1966).
- 15) 櫛田, 柿井, 藤城: 岩崎技報 **3**, 41 (1960).
- 16) 谷, 菊池: 工化誌 **69**, 2049, 2053 (1966).
- 17) 谷, 菊池: 工化誌 **69**, 2238 (1966).
- 18) Gaiimo: RCA Rev. **23**, 96 (1962).
- 19) 和田, 高橋, 穴戸: 電子写真 **1**, 20 (1959).
- 20) W. West: Photo. Sci & Eng. **6**, 92 (1962).
- 21) L. Bess: Phys. Rev. **111**, 129 (1958).

