

# 写真乳剤中のシアニン系増感色素のエネルギー準位の計算

Calculation of Energy Levels of Photographic Sensitizing Cyanine Dyes in Emulsion

菊池 真一・谷 忠 昭

Shinichi KIKUCHI · Tadaaki TANI

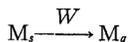
## 1. 緒 言

著者らは先に銀塩写真の分光増感作用の機構の解明における色素のエネルギー準位の知識の重要性を重視して、増感色素として代表的なシアニン色素の、気相でのイオン化エネルギー、 $I_0$  と電子親和力、 $E_{A,0}$  を求めた<sup>1)</sup>。しかし、実際の写真乳剤中の臭化銀粒子に吸着したシアニン色素のエネルギー準位は、 $I_0$  や  $E_{A,0}$  から直接議論することはできない。一般に、媒体中の分子のイオン化エネルギー  $I_s$  は  $I_0$  よりかなり小さい。たとえば、アントラセンでは  $I_0=7.55$  eV に対し、 $I_s=5.65$  eV で 1.9 eV の差がある。これは、イオン化により生成したカチオンが、周囲の分極により安定化されるエネルギーを考慮することにより説明できる<sup>2)</sup>。本報ではこの関係を利用して、乳剤中の吸着色素のイオン化エネルギーを求め、その写真作用を検討した。

## 2. 媒体中での分子のイオン化エネルギー

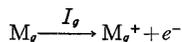
媒体中の分子のイオン化エネルギー  $I_s$  と気相での分子のイオン化エネルギー  $I_0$  の関係は、次のようなエネルギーサイクルを用いて求まる。すなわち媒体中の分子は次の過程でイオン化することができると考えられ、イオン化エネルギー  $I_s$  を要する。

(i) 媒体中の分子  $M_s$  を真空中にとり出す。

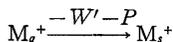


このとき、 $M$  と周囲の媒体との相互作用のエネルギー  $W$  を要する。ただし、ここでは、 $W$  が主に広義の van der Waals 力からなるものについて取り扱う。

(ii)  $M_0$  をイオン化する。このときイオン化エネルギー  $I_0$  を要する。



(iii)  $M_0^+$  を媒体中にもどす。このとき、 $M^+$  と媒体との相互作用のエネルギー  $W'+P$  が放出される。ただし  $W'$  は広義の van der Waals 力に基づく項、また、 $P$  はクーロン力に基づく項である。



したがって、

$$I_s = I_0 + W - W' - P$$

いま、近似的に、

$$W \approx W'$$

$$P \approx \left(1 - \frac{1}{D}\right) \frac{e^2}{2r}$$

が成立すると考えられる。ただし、 $D$  は媒体の光学的誘電率、 $r$  は分子半径である。よって、

$$I_s = I_0 - \left(1 - \frac{1}{D}\right) \frac{e^2}{2r} \quad (1)$$

(1) は分子と媒体との相互作用に、van der Waals 力が支配的である場合に成立すると考えられる。したがって、吸着力が van der Waals 力に基づく吸着分子のイオン化エネルギー  $I_{ads}$  も同様に、

$$I_{ads} = I_0 - \left(1 - \frac{1}{D}\right) \frac{e^2}{2r} \quad (2)$$

で与えられる。ただし、 $D$  は吸着媒の光学的誘電率である。

## 3. 芳香族炭化水素のイオン化エネルギーの計算

(1) の妥当性を検討するため、芳香族炭化水素の結晶中の分子のイオン化エネルギー  $I_s$  を (1) を用いて  $I_0$  から計算し、実測値と比較した。計算に際して  $r$  はイオン化で生成したカチオンの正電荷の及ぶ体積と同体積の球の半径を用い、 $D$  は分子屈折より求めた。 $I_s$  の計算値を実測値と対応させて表・1 に示す。両者の一致は良好であり

表・1 芳香族炭化水素の結晶のイオン化エネルギーの計算

芳香族炭化水素	$I_0$ in eV	$P$ in eV	$I_s$ (calc) in eV	$I_s$ (obs.) in eV
アントラセン	7.55 <sup>a</sup>	1.82	5.71	5.65
	7.37 <sup>b</sup>		5.53	
テトラセン	7.00 <sup>b</sup>	1.74	5.26	5.28
	6.73 <sup>c</sup>		5.05	
ペンタセン	6.73 <sup>c</sup>	1.68	5.05	5.08
	8.03 <sup>a</sup>		6.39	
フェナンスレン	8.09 <sup>c</sup>	1.64	6.45	6.45
	8.09 <sup>c</sup>		6.45	
ピ レ ン	7.50 <sup>a</sup>	1.73	5.77	5.81
	7.55 <sup>c</sup>		5.82	
1,2,ベンツアン スラセン	7.45 <sup>b</sup>	1.68	5.77	5.70
	7.03 <sup>b</sup>		5.38	
ペ リ レ ン	7.15 <sup>c</sup>	1.65	5.50	5.40

a) E. Wacks, V. H. Dibekene, J. Chem. Phys. **22**, 1564 (1954)

b) J. B. Birks, M. A. Slifkin, Nature **191**, 761 (1961)

c) 井口: 有機半導体, 積書店, p.130 (1964)

表・2 写真乳剤中の吸着シアニン色素のイオン化エネルギーと励起単位の計算値

シ ア ニ ン 色 素	$I_0$ in eV	$I_{ads}$ in eV	$\epsilon^*_{ads}$ in eV
2,2'-キノシアニン	7.14	5.53	3.22
2,2'-キノカルボシアニン	6.93	5.24	3.33
2,2'-キノジカルボシアニン	6.73	5.06	3.44
2,2'-キノトリカルボシアニン	6.60	4.93	3.53
2,2'-キノテトラカルボシアニン	6.51	4.85	3.60
2,2'-キノペンタカルボシアニン	6.44	4.78	3.66
チアシアニン	7.44	5.73	3.02
チアカルボシアニン	7.18	5.47	3.30
チアジカルボシアニン	6.98	5.29	3.48
チアトリカルボシアニン	6.83	5.15	3.60
チアテトラカルボシアニン	6.72	5.04	3.69
チापентаカルボシアニン	6.63	4.96	3.76
オキサシアニン	7.78	6.03	2.95
オキサカルボシアニン	7.38	5.66	3.27
オキサジカルボシアニン	7.12	5.42	3.46
オキサトリカルボシアニン	6.94	5.25	3.59
セリナシアニン	7.48	5.75	3.19
セリナカルボシアニン	7.24	5.53	3.44
セリナジカルボシアニン	7.06	5.36	3.60
セリナトリカルボシアニン	6.91	5.22	3.70

(2)を吸着色素に適用した場合も、妥当な値を与えるものと期待される。

#### 4. 写真乳剤中の臭化銀粒子に吸着したシアニン色素のエネルギー準位の計算

シアニン色素の臭化銀粒子に対する吸着は、van der Waals 吸着であることがわかっている<sup>3)</sup>。したがって、3の結果に基づき、(2)を用いて乳剤中の吸着色素のイオン化エネルギーを計算することができる。計算は3と同様の方法で行なった。D は臭化銀 (4.62) とゼラチン (2.31) の平均をとり、3.47とした。I<sub>0</sub> はさきにポーラロ半波電位と吸収波長をもとにして分子軌道法で計算し

(p. 24 よりつづく)

比較的分子量が大きい、ベンゼン溶媒の場合は(I)(II)(III)の反応と同様に縮合がおこると考えられるが、塩化メチレンを溶媒とした場合には残存塩素が10~20%もあり縮合反応がおきえられ分子量もやや高くなると考えられる。なお反応温度をさげても期待したほど分子量をあげることはできなかった。

#### 4. む す び

gem-ジクロロシクロプロパン類は、オレフィンに対するジクロロカルベンの付加で容易に合成できる。ジオレフィンに対する付加では一般に一付加物が生ずる。gem-ジクロロシクロプロパン類と無水塩化アルミニウムの反応では、シクロプロパン環の開裂と脱塩化水素に

報告した<sup>1)</sup>。I<sub>0</sub> および I<sub>ads</sub> の計算値を表・2に示す。

Akimov らによると、臭化銀に吸着した2,2'キノカルボシアニンのイオン化エネルギーは5.25 eVと報告されており<sup>4)</sup>、表・2の計算値の妥当性を示している。また  $\epsilon^*_{ads}(I_{ads}-E_{ads})$ 、ただし E<sub>ads</sub> は吸着色素の励起エネルギー)を表に示す。

#### 5. 考 察

臭化銀の伝導帯の底は-3.5 eVである。したがって表・2の  $\epsilon^*_{ads}$  から明らかのように、励起シアニン色素から臭化銀の伝導帯への電子移行は、エネルギー的に可能であることがわかった。また、同時に臭化銀の伝導帯から色素への電子移行もメチン鎖の長いシアニン色素でエネルギー的に可能であり、増感色素が分光増感作用と同時に減感作用も行なう事実を説明できる<sup>3)</sup>。

なお、従来吸着色素のエネルギー準位に対し、気相での色素のイオン化エネルギー I<sub>0</sub> を適用する報告もみられ、混乱を招いていた<sup>5)</sup>。しかし(2)より明らかのように、吸着色素のイオン化エネルギー I<sub>ads</sub> は I<sub>0</sub> よりかなり小さく、むしろ色素結晶のイオン化エネルギー I<sub>s</sub> に近いものであることがわかる。また、I<sub>ads</sub> を決める大きな因子は媒体の光学的誘電率 D であることから考えて、孤立状態の吸着色素と会合状態の吸着色素のエネルギー準位の差は、従来考えられていたほど大きいものではなく<sup>5)</sup>、むしろ大差ないものと考えられる。(1966年6月20日受理)

#### 文 献

- 1) 谷, 菊池: 昭和40年4月, 日本化学会第18年会発表
- 2) L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 5001 (1957).
- 3) C. E. K. Mees, The Theory of the Photographic Process. Macmillan. New York. (1954).
- 4) I. A. Akimov, A. N. Terenin, Zhur Nauchn. i Priklad. Fot. i Kinematografii 6, 108 (1961).
- 5) A. Terenin, I. A. Akimov, Zhur. Physik. Chem., 217, 307 (1961).

よる縮合が同時におこり低重合体を与える。二重結合をもった gem-ジクロロシクロプロパン類は同じ触媒の存在下でやや高分子量の重合体を与えるが、二重結合の選択的な開裂による重合物は得られない。重合物の構造については現在検討中である。(1966年7月6日受理)

#### 文 献

- 1) H. Pines, W. D. Huntsman and V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., 75, 2315 (1953)
- 2) A. D. Ketley, Polymer Letters, 1, 313 (1961)
- 3) C. A. Coulson and W. E. Moffit, Philosophical Mag. (London), 40, 1 (1949)
- 4) W. E. Doering and A. K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 76, 6162, (1954)
- 5) T. Takahashi, I. Yamashita and T. Miyakawa, Bull. Chem. Soc. Japan. 37, 131 (1964)