

シアニン系写真増感色素のイオン化エネルギーと電子親和力の計算

Calculation of Ionization Potential and Electron Affinity of Photographic Sensitizing Cyanine Dyes

菊池 真一・谷 忠昭

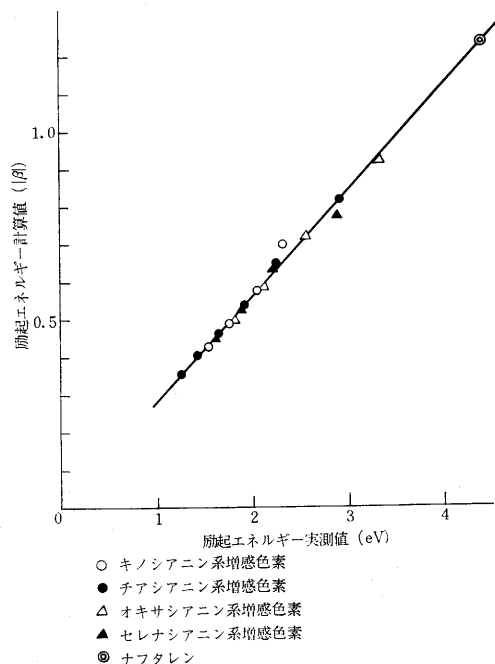
Shin-ichi KIKUCHI・Tadaaki TANI

1. 緒 言

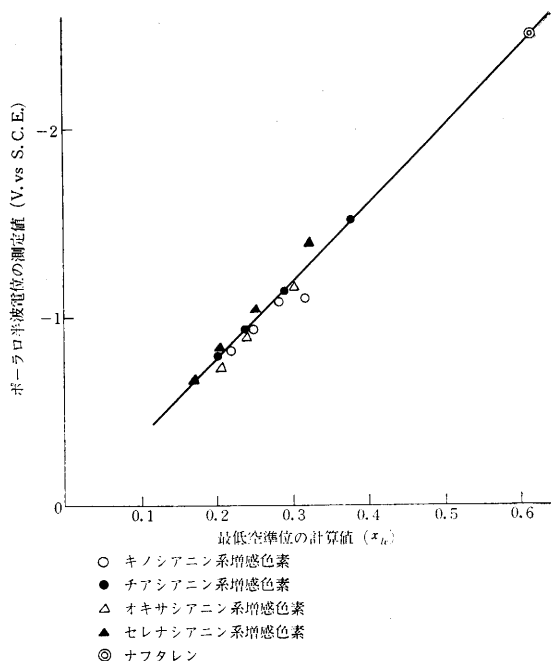
著者らは、さきに、銀塩写真の分光増感のメカニズムを追明するうえで、増感色素の電子状態の知識の重要性に注目し、増感色素として代表的なシアニン色素の電子状態を分子軌道法で計算した¹⁾。分光増感のメカニズムが、電子伝達、エネルギー伝達のいずれであるかを決定する重要な因子は、色素のイオン化エネルギーと電子親和力であろう、本報では、シアニン色素とナフタレンの共鳴構造の類似性に着目し、励起エネルギーやポーラロ半波電位についての、ナフタレンとシアニン色素の平行関係を利用して、シアニン色素のイオン化エネルギーと電子親和力を求めた。

2. シアニン色素とナフタレンの平行関係

図・1に、励起エネルギーの計算値と測定値を、また図・2には、ポーラロ半波電位の測定値と最低空準位の計算値をプロットした²⁾。ナフタレンとシアニン色素との間に良い、直線関係が認められる、図・2の直線の傾きから



図・1 ナフタレンとシアニン色素との励起エネルギーの対応



図・2 ナフタレンとシアニン色素とのポーラロ半波電位の対応

$$|\beta| = 4.07 \text{ eV} \quad (1)$$

また図・1の直線の傾きから

$$|\beta| = 3.58 \text{ eV} \quad (2)$$

が得られた。

3. シアニン色素の電子親和力の計算

分子の電子親和力, E_A は

$$E_A = -\varepsilon_{iv} = -(\alpha + x_{iv}\beta) \quad (3)$$

で表わせる。ただし、 ε_{iv} は最低空準位である。ナフタレンでは、 $E_A = -0.25 \text{ eV}$, $x_{iv} = -0.618$, $|\beta| = 4.07 \text{ eV}$ (式(1)より)であり、これらを(3)に代入することにより

$$|\alpha| = 2.78 \text{ eV} \quad (4)$$

を得る。ナフタレンとシアニン色素の平行関係より(1)と(4)を(3)に代入することにより、シアニン色素の E_A を求めることができる。得られたシアニン色素の気相の E_A の計算値を、 x_{iv} とともに表にして示した。

4. シアニン色素のイオン化エネルギーの計算

分子のイオン化エネルギー I_p は

$$I_p = -\varepsilon_{ho} = -(\alpha + x_{ho}\beta) \quad (5)$$

で表わされる, ただし, ε_{ho} は最高被占準位である. ナフタレンでは, $I_p = 8.12 \text{ eV}$, $x_{ho} = 0.618$, $|\beta| = 3.58 \text{ eV}$ (式(2)を用いた)である. したがって(5)より α の値として

$$|\alpha| = 5.89 \text{ eV} \quad (6)$$

を得る. したがって, (2)と(6)を(5)に代入することにより, I_p を求めることができる. 得られたシアニン色素の気相の I_p の計算値を x_{ho} とともに表にして示した.

5. 考 察

表に示したシアニン色素の I_p と E_A の計算値は気相での値に相当し, このままの値からでは, 写真乳剤に添加された色素の写真作用を議論することはできない. しかし, 乳剤中の色素のエネルギー準位を求めるには, 気相での色素の I_p と E_A の値が起点となるため, 重要な意味をもつ.

表より, メチン鎖の長いシアニン色素ほど電子親和力は大きく, イオン化エネルギーが小さいことがわかる. これは, メチン鎖の長いシアニン色素ほど, 減感作用が強いという事実により, 定性的に支持される³⁾. また, Coulson をはじめ二, 三の研究者が, シアニン色素のイオン化エネルギー 7 eV を前後と推定していることから表に示した値の妥当性がうなづける³⁾.

なお, シアニン色素分子はカチオンであるが, 色素分子の荷電は, 何らかの形で中和されている系について計算を行なった.

(1966年6月11日受理)

(p.33 よりつづく)

$$\frac{kaA}{RT} \mathbf{A} = L\mathbf{A} \quad (\text{線形仮定, すなわ} \\ \text{ち } \mathbf{A} \ll RT \text{ のとき})$$

ここで \mathbf{A} は $A \rightarrow B$ の化学親和力, したがって係数 L_1 , L_2 には \vec{k}_1 , \vec{k}_2 が含まれ \vec{k}_1 , \vec{k}_2 は E_1 , E_2 の関数になっているから

$$\frac{\partial L_1}{\partial G_1} = \frac{\partial C_e E_1 / RT}{\partial G_1} = \frac{C \partial e \beta G_1 + \alpha / RT}{\partial G_1} = L_1 \frac{\beta}{RT}$$

同様にして

$$\frac{\partial L_2}{\partial G_1} = L_2 \frac{-\beta'}{RT}$$

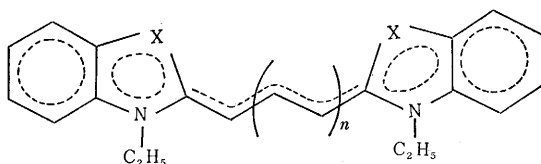
(ここで \vec{k}_1 , \vec{k}_2 は反応(1), (2)の正方向の速度定数)

また $L_1 A_1' = L_2 A_2' = v$ だから(19式)が得られる.

最後に有益な助言, ご批判をたまわった野崎教授, 田丸教授に感謝いたします.

(1966年6月8日受理)

表 シアニン色素のイオン化エネルギーと電子親和力の計算値



X	n	$-X_{iv}$	$E_A(\text{eV})$	X_{ho}	$I_p(\text{eV})$
—CH=CH—	0	0.318	1.48	0.378	7.14
	1	0.281	1.63	0.290	6.93
	2	0.250	1.76	0.236	6.73
	3	0.223	1.87	0.199	6.60
	4	0.201	1.96	0.173	6.51
	5	0.182	2.03	0.153	6.44
— S —	0	0.376	1.24	0.436	7.44
	1	0.290	1.59	0.360	7.18
	2	0.237	1.81	0.305	6.98
	3	0.200	1.96	0.263	6.83
	4	0.173	2.07	0.231	6.72
	5	0.153	2.16	0.206	6.63
— O —	0	0.396	1.16	0.527	7.78
	1	0.301	1.55	0.417	7.38
	2	0.243	1.78	0.345	7.12
	3	0.204	1.94	0.292	6.94
— Se —	0	0.323	1.46	0.443	7.48
	1	0.248	1.76	0.379	7.24
	2	0.202	1.96	0.326	7.06
	3	0.171	2.08	0.285	6.91
ナフタレン		0.618	(-0.25)	0.618	(8.12)

文 献

- 1) 谷, 菊池: 生産研究, **19**, 3, p. 81 (1966)
- 2) 谷, 中井, 本多, 菊池: 電気化学, **34**, 149 (1966)
- 3) N.F. Mott, Phot. J., **88 A**, 119 (1948)
W. West, Phot. Sci. Symp., 8th Zürich (1961)
p. 71 (1963 pub)

文 献

- 1) M.G. Evans, M. Polanyi: Trans. Faraday. Soc. **34**, 11 (1938)
- 2) セミュノフ: 化学反応論 (松田ら訳), p. 22 (1963) 岩波書店
- 3) A.A. Balandin: Adv. in Catalysis, **10**, 120 (1958)
- 4) 菅 孝男: 触媒の化学と工学, p. 11 (昭38) 化学同人
田中慶一, 田丸謙二: 触媒, **4**, 328 (1962)
- 5) a) I. Prigogine: Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Process, Interscience Publ. New York (1961) p. 40
b) T. Nakamura: J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **8**, 224 (1960)
- 6) 5) a) の p 55
- 7) 慶伊富長: 触媒反応速度論, p. 41 (1964) 地人書館
妹尾 学: 不可逆過程の熱力学序論, p. 96 (1964) 化学同人