

シアニン系写真増感色素の励起エネルギーの計算

Calculation of Excitation Energies of Photographic Sensitizing Cyanine Dyes

谷 忠 昭・菊 池 真 一

Tadaaki TANI • Shinichi KIKUCHI

1. 緒 言

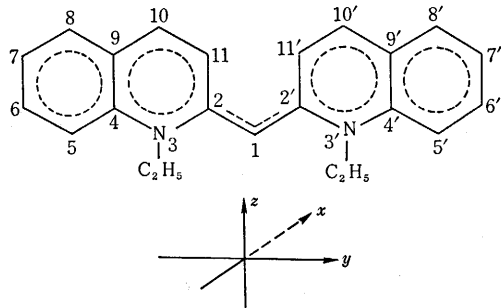
光励起された増感色素から、ハロゲン化銀へのエネルギー移動のメカニズムは、写真化学における、最も興味ある問題の一つであり、二つの観点から議論が行なわれている¹⁻⁶⁾。すなわち

- 1) 電子移動 (電子が、励起色素からハロゲン化銀へ移動するという考え)。
- 2) エネルギー移動 (共鳴などの形で、エネルギーが、励起色素からハロゲン化銀へ移動する)。

このエネルギー移動、すなわち、分光増感のメカニズムを明らかにするには、増感色素の電子状態の知識が必要である。本報では、増感色素として代表的な、シアニン色素の光励起エネルギーを分子軌道法により計算したので、その結果を測定値と比較して報告する。

2. シアニン色素の励起エネルギーの計算方法

シアニン色素の励起エネルギーの計算は、半経験的 LCAO-MO 法を、色素の π 電子共役系にあてはめて行ない、最高被占準位と最低空準位とのエネルギー差を、色素の光励起エネルギーとした。1例として、2,2'-キノシアニンをとりあげ、 π 電子系に参加する原子軌道関数に番号を付して図・1 に示した。計算したシアニン色素はすべて C_{2v} の対称性を持つ。指標を表・1 に示す。



図・1 2,2'-キノシアニンの π 電子共役系

表・1 C_{2v} の指標

	E	C_2	σ_v	σ_v'
z	A_1	1	1	1
	A_2	1	1	-1
x	B_1	1	-1	1
	B_2	1	-1	-1

ただし E; 恒等操作 C_2 ; C_2 軸に対し、 180° の回転操作 σ_v ; 分子面に垂直な面での鏡映操作 σ_v' ; 分子面での鏡映操作

したがって、分子軌道の波動関数としては次のものを用いた。

$$B_1; \psi_{B1} = C_1\phi_1 + C_2(\phi_2 + \phi_2')/\sqrt{2} + C_3(\phi_3 + \phi_3')/\sqrt{2} + \dots + C_{11}(\phi_{11} + \phi_{11}')/\sqrt{2}$$

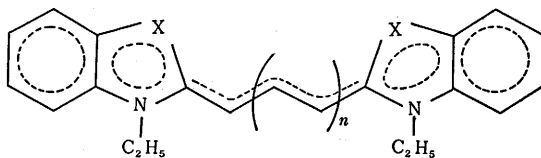
$$A_2; \psi_{A2} = C_2(\phi_2 - \phi_2')/\sqrt{2} + C_3(\phi_3 - \phi_3')/\sqrt{2} + \dots + C_{11}(\phi_{11} - \phi_{11}')/\sqrt{2}$$

用いた異節原子のパラメーターを表・2 に示す。計算に際して、当研究所の電子計算機 OKITAC 5090 を用いた。

表・2 異節原子, X のグーロン積分, α_x と共鳴積分 β_{cx}

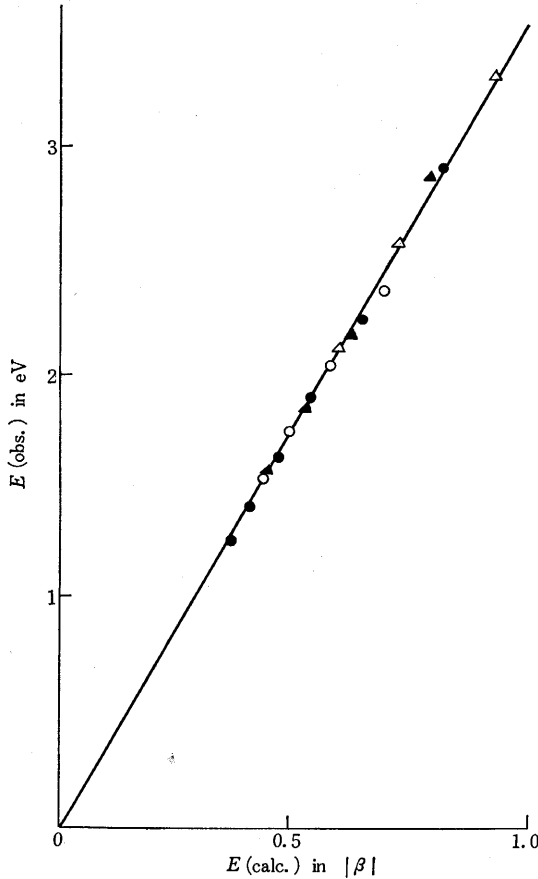
X	$(\alpha_x - \alpha)/\beta$	β_{cx}/β
-N-	1.5	1.0
-O-	2.0	0.7
-S-	0.7	0.4
-Se-	0.6	0.3
-C=	0	1.0

表・3 シアニン色素の励起エネルギーの計算値, $E(\text{calc.})$, および実測値, $E(\text{obs.})$



X	n	$E(\text{obs.})$ in eV	$E(\text{calc.})$ in $ \beta $	$E(\text{calc.})$ in eV
-CH=CH-	0	2.32	0.6962	2.49
	1	2.05	0.5707	2.04
	2	1.75	0.4852	1.74
	3	1.53	0.4223	1.52
	4	1.42	0.4043	1.44
-S-	0	2.92	0.8107	2.90
	1	2.24	0.6501	2.32
	2	1.91	0.5413	1.93
	3	1.63	0.4623	1.66
	4	1.42	0.4043	1.44
-O-	0	3.33	0.9227	3.30
	1	2.56	0.7184	2.57
	2	2.14	0.5878	2.11
	3	1.81	0.4965	1.78
	4	1.63	0.4623	1.66
-Se-	0	2.89	0.7662	2.74
	1	2.19	0.6268	2.24
	2	1.88	0.5281	1.89
	3	1.61	0.4551	1.63

研 究 速 報



図・2 各種シアニン色素の励起エネルギーの計算値, $E(\text{calc.})$ と実測値 $E(\text{obs.})$

○.....2,2'-キノシアニン系 ●.....チアシアニン系
 △.....オキサシアニン系 ▲.....セレナシアニン系

3. 計算結果

各種の対称型シアニン色素の励起エネルギーの計算値を測定値と対比させて表・3 に示す. また, 計算値を測定値に対して目盛り図・2 に示す. これより明らかに, 計算値は実測値をよく説明していることがわかる. 図・2 の直線の傾きから, 共鳴積分 β の値として,

$$|\beta| = 3.58 \text{ eV}$$

を得る. これを用いて計算した励起エネルギーの計算値を表・3 に示す. 計算値と実測値の一致はきわめて良い.

4. 結 び

各種のシアニン色素の励起エネルギーを, 半経験的, LCAO-MO 法で求めることができた. これにより, これら色素の, 吸収極大波長および, 分光増感の感光極大波長を十分説明することができる. さらに, 計算値と実測値とが満足すべき一致を示したことは, 計算値の妥当性を示し, これより, 色素のエネルギー準位についての考察を可能にするものである. 今後, この計算値をもとにして, 色素のエネルギー準位という観点から, 分光増感のメカニズムを考察する. (1965年12月23日受理)

文 献

- 1) C. Gurney and N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.* 164 A 151 ('38).
- 2) N. F. Mott, *Phot. J.*, 88 B 119 ('48).
- 3) C. E. K. Mees, *The Theory of the Photographic Process*, Macmillan, New York, 1954.
- 4) G. Scheibe and F. Dörig, *Scientific Photography* (H. Sauvenier 編) Pergamon Press Headington, Hill Oxford G. B., 1961, 557 (Liege Conf. 1959).
- 5) W. West, *Phot. Sci. Symp.*, 8th Zürich 1961 71 ('63 pub.).
- 6) B. H. Carroll, *Phot. Sci.*, 91.

筆 者 紹 介

- ◇ 武 藤 義 一 (Giichi MUTO) 助教授 工博
 専攻 無機工業分析学
- ◇ 高 田 芳 矩 (Yoshinori TAKATA) 大学院学生
- ◇ 松 永 正 久 (Masahisa MATSUNAGA) 教授 工博
 専攻 精密加工学

- ◇ 越 正 毅 (Masaki KOSHI) 講師
 専攻 交 通 路 工 学
- ◇ 谷 忠 昭 (Tadaaki TANI) 大学院学生
- ◇ 菊 池 真 一 (Shinichi KIKUCHI) 教授 工博
 専攻 応用電気化学, 光化学

出版委員

出版委員長 菊池 真一	委 員 佐藤 壽芳	委 員 *早野 茂夫	専門委員 星野 昌一
委 員 富永 五郎	高木 幹雄	池辺 陽	川井 忠彦
本間 禎一	安田 靖彦	越 正毅	
*田宮 真	西川 精一		編 集 室 水野 晴明
棚沢 一郎	後藤 信行	*印当番委員	

第 18 卷 第 3 号

生 産 研 究

(本誌は生産技術研究所の研究紹介誌として, 毎月1回発行する)

1966 年 3 月 1 日 発行

印刷所 三美印刷株式会社
 東京都荒川区西日暮里 5-9-8

頒 価 90 円

編 集 者 菊 池 真 一
 発 行 者 岡 本 舜 三

発 行 所 東京大学生産技術研究所
 東京都港区麻布新電土町10
 電話 (402) 6 2 3 1 (代表)
 千葉実験場 千葉 市 弥 生 町 1
 電話 千葉 (51) 8311 (代表)