

氏 名	羽 田 宏 は だ ひろし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1 3 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 12 月 18 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	シアニン色素の写真作用の物理化学的研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 田 村 幹 雄 教 授 小 田 良 平 教 授 舟 阪 渡

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は全編8章よりなっている。

第1章においてはシアニン色素の写真作用に関する従来の研究について述べ、いままでのほとんどすべての研究ではその増感作用のみが強調されていたが、減感性の研究も重要である点を指摘し、この減感性の基礎的な実験と考察が本研究の目的であることを述べている。

第2章では臭化銀、硫化銀、銀に対するシアニン色素などの吸着におよぼす硝酸銀、臭化カリウムの影響について述べている。若干の例外を除きシアニン色素およびフェノサフラニンのような塩基性色素は臭化銀、硫化銀、銀に対して硝酸銀の存在下では吸着量が減じ、臭化カリウムの存在下では吸着量が増す。酸性色素のオレンジⅡでは逆である。大きい双極子能率を持った中性色素のメロシアニンでは硝酸銀も臭化カリウムもともに吸着量を増大せしめる。これらの結果は臭化銀、硫化銀、銀の銀イオンあるいは臭素イオンの吸着による帯電によって容易に説明される。シアニン色素は臭化カリウムの共存下では臭化銀、硫化銀、銀に対して同じくらい容易に吸着することを見出しているが、これは写真化学の上において重要なことである。

第3章においては臭化銀に対するシアニン色素の吸着状態の赤外線吸収法による研究について述べている。この時比較のためシアニン色素の両端のヘテロ環核と似た構造を持ち、しかも臭化銀にたいして化学的に吸着することが明らかになっているベンゾチアゾリン-2-チオン(Ⅰ)およびベンゾキサゾリン-2-チオン(Ⅱ)の吸着状態の赤外吸収スペクトルをもとった。シアニン色素ではその赤外吸収が吸着によりほとんど変化をうけなかったが、上記の二化合物では吸着により赤外吸収が著しく変わった。このことからシアニン色素は乾燥時においては臭化銀に対してファンデルワールス力またはハロゲンイオンを媒介としたイオン結合力程度の力で比較的弱く吸着していると結論している。

第4章はアザシアニン色素の電子状態と写真作用について述べたものである。シアニン色素の電子状態を計算する場合、現在の量子力学的方法は未だ十分信頼性の高いものとはいえないが、シアニン色素の

メチンまたはポリメチン鎖の1個または2個のCHをNで置換したときの電子状態の変化のみを論じることができ、かぎりにおいてはかなり信頼できる結果を与えるものと思われる。シアニン色素からアザシアニン色素にうつると、写真作用（減感およびスペクトル増感作用）が変化するのみならず、アザシアニン色素間においてもその場合に置きかわったNの位置により著しく写真作用を異にすることがある。著者は従来経験的にのみ知られていたアザシアニン色素のNの位置による写真作用の相違を簡単な量子力学的計算により説明したのみならず、ジアザシアニン色素の減感性の程度もこのような計算により判定できることを示している。すなわちN置換により減感性を付与される色素はいずれも最低空 π 電子準位が低いことが見出され、カルボシアニン色素の最低空 π 電子準位が約0.6eV低下すれば強い減感剤になることがわかった。

第5章はシアニン色素の π 電子エネルギー準位をポーラログラフ法によって求めた結果について述べたものである。メチン鎖の長さを異にするチアシアニン系色素4種およびキノシアニン系色素4種計8種についてポーラログラフ半波還元電位を測定し、いずれの系列の色素についても、色素分子の長さが長くなるにつれて半波還元電位が陽になることを見出している。またこの半波還元電位の値が簡単な分子軌道法より計算した色素の最低空 π 電子準位とよい直線関係にあることを確かめた。

第6章はシアニン色素の写真作用と電子状態について述べたものである。シアニン色素の減感作用はメチン鎖が長くなるほど大きくなる。また減感作用の強いシアニン色素は特殊な増感作用を持っており、この作用も色素分子の長くなるほど強くなる。これらは色素分子が長くなるほどポーラログラフ半波還元電位が陽になることとよい対応にある。シアニン色素の特殊な増感作用は表面感度の低い乳剤に対して色素の低濃度において表面現象によってのみ得られ、特性曲線のガンマを増大させるように働き、内部現象によって減感のみしか起こらない。

第7章では焼出し効果に対するシアニン色素の減感作用について述べている。実験結果によるとチアトリカルボシアニン色素分子1個は少なくとも6個の銀原子の析出を減ずる能力を持っていることがわかった。すなわち減感の場合色素が繰り返し有効にはたらくことを確かめた。

第8章は本論の結論ともいうべきものであって、まず今まで7章にわたって述べたことを総括し、これに今まで他の研究によって知られている主要な事項を加え、これらの知識を用いてシアニン色素の減感作用の機構を論じたものである。すなわちこれらの色素の減感作用も特殊な増感作用も色素がまず光電子を捕獲することによると結論している。そして減感捕獲されたこの電子が凝集色素層を通して、すでに結晶表面の不完全箇所へ捕獲されている正孔と再結合することによって起こるものであると結論している。

論文審査の結果の要旨

シアニン色素は種々の写真作用を持っているが、そのうちで特に顕著なものはスペクトル増感作用と減感作用である。本論文の研究は主としてシアニン色素の減感に関するものである。シアニン色素の減感作用の研究は、この色素を実際に応用する上においても重要であるのみならず、写真の感光理論の面からもきわめて大切なものである。著者は色々の方面からシアニン色素の減感作用を追及した。まず臭化銀などに対する色素の吸着を吸着等温線のみならず赤外吸収法によっても調べた。次にシアニン色素の電子状態を量子力学的な方法およびポーラログラフ半波還元電位から論じ、減感作用のみならず、著者の見出した特殊増感作用も電子状態から説明できることを示した。なお著者は一つの色素分子が少なくとも6個の銀原

子の析出を減じる能力を持っていることを明らかにした。

要するに著者は従来明らかな説明が与えられていなかったシアニン色素の減感作用に明確な説明を与え、また特殊な増感作用を見出し、これに対しても適当な説明を与え、写真の感光理論に対して一つのすぐれた知見を加えたものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。