Comparison of the property of merocyanine-dye mixed L/LB film and Realistic mol. model

メロシアニン色素混合L・LB膜の実分子モデルと基礎物性

Yusuke MIYAMOTO and Sadao UEGUSA

Department of Electrical Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12, Japan
TEL:81-0463-58-1211(EXT. 4162)

Kenichiro NAKAMURA

Department of Optical Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12, Japan
TEL:81-0463-58-1211

Takanobu KUMAMOTO

Department of Chemistry, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12, Japan
TEL:81-0463-58-1211

(Received 14, November 1998 Accepted 12, June 1999)

Realistic molecular model was applied for characterizing the actual merocyanine-dye mixed L/LB film.

Keywords:merocyanine-dye mixed L/LB film, Realistic mol. model, property

I. INTRODUCTION

これまでに作成されたローダミンB色素混合LB膜の実分子モデルは、それ以前に作製された楕円分子モデルのデータに比べ、遥かに実際の実験結果に近い値を示すことが確認されている¹。このことから、メロシアニン色素混合LB膜においても、同様に好結果が得られるのではないかと予測のもとに、本研究に適用した。

また、メロシアニン色素混合LB膜の基礎物性に関して、これまで研究されたメロシアニン色素混合LB膜の物性の中で、膜圧の変化によるLB膜の状態変化を調べた例はない。従って、膜圧の変化によってLB膜の吸光度特性がどのように変化するかを基本に、メロシアニン色素混合LB膜の基礎物性を実分子モデルの結果と比較し、より詳細に検討した。

(a)Elliptical model

(b)Realistic mol. model

(c)molecular formula model

FIG.1. model of merocyanine-dye mixed L/LB film

II. EXPERIMENTAL

メロシアニン色素混合LB膜の実分子モデルについて

メロシアニン色素及びアラキジン酸の分子の化学式を文献で調査し、分子構造に従い原子を配列した時の分子外形の法線線を求めて、それを分子の近似モデルとした。そして、その面積を計算し求めた。また、ある一定区画内に、メロシアニン色素とアラキジン酸のモデル分子をパソコン画面上に一定比率で敷き詰め、両分子のモル比率を、アラキジン酸/メロシアニン色素=Ma/Mmとし、Ma/Mm=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0の5種類とした。

メロシアニン色素混合LB膜の基礎物性について

モル比1.0の場合メロシアニン色素6.0mg、アラキジン酸3.1mgをクロロホルム30mlと混ぜ合わせた。LB装置のトラフ上にマイクロシリンジにて混合溶液を500 μ l滴下し、装置を作動させLB膜の π -A曲線を求めた。次に上記混合溶液をLB装置のトラフ水面上にマイクロシリンジにて600 μ l滴下、11層のLB膜を作製し、膜圧を25, 30, 35, 40, 45mN/cm²と変化させた。そして、完成したLB膜を吸光度測定器で、吸光度を測定し、実験データと実分子モデルの値を比較検討した。

III. RESULT

メロシアニン色素混合LB膜の実分子モデルについて

メロシアニン色素の分子量は602.907、アラキジン酸の分子量は、312.535であることや分子構造は文献により明らかである²。この値をTable.1とした。また、LB膜の構造から親水基のみを対象にモデル化し、このモデルを実分子モデルと呼ぶこととした。

TABLE.1. Nature of LB molecular²

	Pigment	
	Merocyanine	Arachidic acid
Molecular formula	$C_{22}H_{40}N_2O_5S_2$	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
molecular weight	602.907	312.5348
Molecular formula		
hydrophilic group	$C_{15}H_{25}N_2OS_2$	C_{18}
molecular weight of hydrophilic group	560.5106	56.0208
area($\text{\AA}^2$)	57.12	5.72

メロシアニン実分子モデルにおいて、実際のLB膜の分子配列がどのような状態にあるのか判断が難しいため、一定区域内に並べる方法として、Fig. 2に示すように整列させたものと乱雑に並べた2例を作製した。

FIG.2. Realistic mol. model simulation

FIG.3. Connection of Ma/Mm and Sm

また、Fig. 3に実際のLB膜と実分子モデルおよび楕円分子モデルの関係を示した。この図からメロシアニン実分子モデルは、楕円分子モデルと比較すると、実験結果により近い値を示すことを確認した。各々の実分子モデルのMa/Mmに対する平均分子占有面積（以後、Smと称する）の特性は、Table 2, 3から両者はほぼ一致しその間の有意差は認められない。また、Ma/Mm = 1.0の場合、メロシアニン実分子モデルから、圧縮率が高く各分子が最も密着した状態にあると考えられる。

TABLE.2. Order model of Molecule occupation area

Ma/Mm	Merocyanine	Arachidic acid	Division area($\text{\AA}^2$)	Molecule occupation area($\text{\AA}^2$)
0.5	84	42	7802	40.0
1	84	84	7843.6	31.4
1.5	72	108	6971.25	26.3
2	72	144	8098.75	22.8
3	72	216	7944	18.6

TABLE.3. Disorder model of Molecule occupation area

Ma/Mm	Merocyanine	Arachidic acid	Division area($\text{\AA}^2$)	Molecule occupation area($\text{\AA}^2$)
0.5	78	39	7360	40.0
1	78	78	7360	31.4
1.5	76	114	7425	26.3
2	74	148	7569.25	22.8
3	69	207	7569.25	18.6

メロシアニン色素混合LB膜の基礎物性について

Ma/Mm=1.0の場合の π -A曲線を測定した。また、膜圧=25, 30, 35, 40, 45mN/cm²時の吸光度の測定結果の各々をグラフ化、Fig. 4とし、実分子モデルと π -A測定結果との比較検討も行った。 π -A曲線より、分子占有面積11.0 $\text{\AA}^2$ 付近から、23.5 $\text{\AA}^2$ 付近まで固体膜を形成しているものと推測される。さらに、膜圧28mN/cm²以下は液体膜及び気体膜に相当し、膜圧35mN/cm²以上は膜が崩壊しているものと考えられる。Ma/Mmに対するSmは、実験の場合Ma/Mm=2.3~3.0において実分子モデルのSmを上回る。この理由として、モデルを製作するときは親水基のみを用いているが、実験では疎水基がぶつかり合い本モデルのような密着した分子構造を取ることが困難なのではないかと推測される。また、Fig. 4より、吸光度では膜圧45mN/cm²が最大を示すが、膜圧40mN/cm²にて吸光度が降下していることからLB分子の圧縮による変形が明らかである。したが、固体膜範囲内では膜圧35mN/cm²のとき吸光度が最も大きな値を示すことが明らかになった。

FIG.4. Connection of absorbance and pressure to film

IV. CONCLUSION

本研究で作製した実分子モデルは、分子構造と実際のLB膜の物性との因果関係を追及していく上で効果があった。実分子モデルの平均分子占有面積は、分子の配列が整列してようと乱雑に並んでいようと、有意差はなかった。また、SmとMa/Mmの関係より、実分子モデルと実際のLB膜の特性の間に相違が生じる可能性があることが明らかになった。その原因としては、メロシアニン分子の側鎖などの分子結合部の加圧による変形を実分子モデルでは想定していなかったからであると思われる。さらに、固体膜範囲内では膜圧35mN/cm²のとき吸光度が最も大きな値を示すことが明らかになった。

REFERENCES

- ¹ K. Nakamura, Y. Nakajima, Characteristic of Dye mixed L/LB film and trial production, Graduation thesis, Department of Electrical Engineering, Tokai University, (1997)
- ² K. Iriyama, An organic super-pale film. (1992)

Presented at '98 SAS Intelligent Symposium