Structural and optical analysis of Rhodamine B-dye mixed L/LB film by Molecule combine model simulation

ローダミンB色素/アラキジン酸混合L・LB膜のシミュレーション物性解析

Tsutomu TERA0 and Sadao UEGUSA

Department of Electrical Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, kanagawa, 259-1292, Japan
TEL: 81-0463-58-1211 (EXT. 4162)

Kenichiro NAKAMURA

Department of Optical Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, kanagawa, 259-1292, Japan
TEL: 81-0463-58-1211

Takanobu KUMAMOTO

Department of Chemistry, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, kanagawa, 259-1292, Japan
TEL: 81-0463-58-1211

(Received 25, November 1999 Accepted 13, April 2000)

The structure of a Rhodamine B-dye mixed L/LB film was simulated at the molecular level. This study was carried out for the aim of analyzing the molecule structure, the molecule occupation area and the optical absorption spectra of L/LB film. As a result of the study for optical and electrical functions of L/LB film, it was shown that there was an optimum point for the photo excitation of the thin film.

Keywords : Rhodamine B-dye mixed L/LB film, Molecule combine of model

I. INTRODUCTION

ローダミンB色素はn型半導体の物性を示すことが知られている。これを Langmuir-Blodgett (LB) 膜として製膜する場合は、アラキジン酸分子と混合することで安定に製膜できることが知られている。¹ 従来、LB 膜を応用した研究が数多く行われているが、² その基礎的研究が充分ではない。

本研究では、その基礎研究として LB 膜の物性解析のため、モデルシミュレーションを用いて研究を行なった。これまでのモデルシミュレーションの分子モデルは Fig.1(a) に示すように、³ 楕円内に分子一つが入る大きさの楕円分子モデルであった。その後 Fig.1(b) に示すような分子のアウトラインをモデル化したものが作成されたが、³ 実際の LB 分子

の微細挙動を理解するには充分でない。本報で作成した分子結合モデルは FIG. 1 (d) に示すように、実際に水面に浮かんだ分子平面状態のローダミンB分子構造 FIG. 1 (c) を考慮し正確にモデル化した。その分子結合モデルより L・LB 膜の分子集合状態を明確にし、分子状態とその色素混合 L・LB 膜の光学物性との関係について解明するのが最終目的である。

II. EXPERIMENTAL

A. Structural property analysis of L/LB film mixed with Rhodamine B-dye by molecule combine model simulation.

ローダミン B、アラキジン酸の分子構造は既に明らかであるが、⁴ L・LB 膜としての分子構造の詳細は未知である。ここで、既知の両分子構造を Table1 に示す。同表は、ローダミン B とアラキジン酸分子の化学式、L・LB

FIG. 1. Model of L/LB film mixed with Rhodamine B.
(a) Elliptical model, (b) Realistic mol. model,
(c) Molecular formula model, (d) M. C. model 1.

TABLE 1. Molecules for L/LB film.

Pigment	Rhodamine B	Arachidic acid
Molecule formula	$C_{60}H_{95}ClN_2O_7$	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Molecule formula of hydrophilic group	$C_{20}H_6ClO_3$	$C_{20}O_2$
Area [$\text{\AA}^2$]	57.1	16.5

FIG. 2. Various models for Rhodamine B.
(a) M. C. model 2, (b) M. C. model 3.

膜として製膜される際の膜形成される親水基部分の化学式、そして、各々単分子当たりの親水基部分の面積を示す。これから以下の分子結合モデルを構成した。

前項 I で示したローダミン B 及びアラキジン酸の平面分子構造を基準にし、Fig. 2 に Fig. 1(d) の基本分子構造を変化させた二例を示す。すなわち、Fig. 2(a) は、その側鎖が折りたたまれたモデルである。そして同図 (b) は単結合部分の側鎖が外圧で折りたたまれ変形したと仮定したモデルである。なお、アラキジン酸分子は、その親水基のみが水面上に展開した状態をモデルとして採用した。これら新規なモデルを「分子結合モデル」と称する。

このローダミン B とアラキジン酸の分子結合モデルをコンピューター上で、一定区画内にモル比 Ma/Mr を所定の量に変化させた混合分子モデルを各分子間の隙間が最小になるように敷き詰めた。

これから水面上に分子が展開した場合の 1 分子当りの平均分子占有面積 (A) を求めた。

B. Characteristics analysis of L/LB film mixed with Rhodamine B and dye.

アラキジン酸とローダミン B 色素のモル比 (Ma/Mr) = 1.0 においてローダミン B 色素 6.0mg、アラキジン酸 1.9mg をクロロホルム 30ml に溶解する。L・LB 装置 (協和界面化学株式会社製) のトラフ内の蒸留水面上にマイクロシリンジにて、その混合溶液を 500 μ l 滴下し、装置を作動させ膜圧-面積特性 (surface pressure - area curve) である π -A 曲線を求める。

次に、LB 装置に同混合溶液を同量滴下し、11 層の LB 膜を作製する。この場合、膜圧を 20、25、28、30 そして 35 [mN/cm^2] と変化させた。製膜した LB 膜を吸光度測定器 (UV-2500PC 株式会社 SHIMADZU) で、吸光度スペクトルを測定した。その結果とモデルシミュレーション結果ならびに π -A 曲線結果の三者間で膜物性を比較検討した。

III. RESULT

A. Structural analysis of L/LB film mixed Rhodamine B and dye by molecule combine model simulation.

前記、分子結合モデル Molecule Combine (M.C.) model 1, 2, 3 で L 膜のシミュレーション化した状態を Fig. 3、Fig. 4、Fig. 5 に示す。これらから 1 分子当りの平均分子占有面積を算出し、かつ、膜圧 30 [mN/cm^2] における π -A 曲線から求めた平均分子占有面積値を Table 2 に示す。

FIG. 3. Simulation of the L/LB film by M.C. model 1.

これをグラフに表したのが Fig. 6 である。

Figure 3 の状態は側鎖が通常状態のモデルである。本データと実験値を比較した結果、誤差率 50% と大きな誤差が生じているのが明らかである。よって、分子形態として本モデルより小さな分子結合モデルが必要となる。そこで Fig. 4 の側鎖が折りたたまれた M.C. model 2 によ

FIG. 4. Simulation of the L/LB film by M.C. model 2.

FIG. 5. Simulation of the L/LB film by M.C. model 3.

TABLE 2. Molecule occupation area of L/LB film.

Ma/Mr	Molecule occupation area (A) [$\text{\AA}^2$]			
	M.C. model 1	M.C. model 2	M.C. model 3	Real film
0.5	74.0	40.9	35.8	52
1.0	57.2	32.0	28.7	29
1.5	47.3	26.6	23.1	23
2.0	41.9	24.0	20.4	19

FIG. 6. Relation between Arachidic acid/ Rhodamine B and molecule area.

る平均分子占有面積と実験値の比較を行った。しかし、25%以上の誤差が生じている。そこでさらに Fig. 5 に示す分子の単結合部分を変形させて分子内部に圧縮した M.C. model 3 により比較した。その結果、Table 2 と Fig. 6 に示すように、前記 2 モデルと異なり、モル比 1、1.5、2 で実験値と同一の値を得ることができた。

しかし、モル比 0.5 では、いぜん大きな誤差が生じている。この原因は、平面積の小さいアラキジン酸分子はローダミン B 分子の間に入り、ローダミン B 分子の疎水基がぶつかり合うのをふせぐが、モル比 0.5 ではアラキジン酸含有量が少ないため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であったと考えられる。

この結果、作成した分子結合モデルのうち、M.C. model 3 の構造が実験値を良く説明することから、集合分子に大きな膜圧が加えられると、分子の平面形状が変化すると結論された。

ここで、実際の色素混合 L・LB 膜分子配列がどのような状態にあるのか判断が難しいので $M_a/M_r=1.0$ の場合をシミュレーション上で、分子配列の整列状態と乱雑状態の比較をした。モデルシミュレーション例を Fig. 7、それらの平均分子占有面積と誤差を Table 3 に示す。また、そのグラフを Fig. 8 に表す。

Table 3 と Fig. 8 より各々分子結合モデルの整列・乱雑状態の平均分子占有面積の比較では、誤差率が 7%以内と小さく、両者の有意差は認め難い。この結果は、これまで色素混合 L・LB 膜の分子配列は整列状態にあると暗に考えられてきたが、本結果は乱雑状態の配列の可能性のあることを立証している。

B. Relationship between structural and optical property of L/LB film mixed with Rhodamine B-dye.

FIG. 7. Simulation models of order and disorder molecule arrangement.

実際の L・LB 膜の分子状態を知るために Table 4 の条件で π -A 曲線を測定した。また L・LB 膜の電子機能性の測定として、同条件下での π -A 特性と吸光度分布特性

TABLE 3. Character of order or disorder state.

Model type	Molecule occupation area[Å ²]		Error[%]
	Order	Disorder	
M.C. model 1	53.3	57.2	6.7
M.C. model 2	31.3	32	2.2
M.C. model 3	27.1	28.7	5.4

FIG. 8. Molecule area and error by various models.

TABLE 4. Condition for π -A experiment.

Kind	Parameter
Rhodamine B-dye mixed L/LB film	
$M_a : M_r$	1 : 1
A material noun	
Rhodamine B	6[mg]
Arachidic acid	1.9[mg]
Dissolve	
Chloroform	30[ml]
L/LB	
Barrier speed	20[cm ² /min]
The transfer range	965~195[cm ²]
The water temperature	26[°C]

FIG. 9. π -A curve.

FIG. 10. Optical absorption spectra of LB films mixed with Rhodamine B at different film pressures.

FIG. 11. Film pressure dependence of absorbance peak intensities.

を膜圧=20、25、28、30、35 [mN/cm²] と変化させ測定した。その結果を Fig.9、Fig.10 に示し、考察を行った。Figure9 より膜圧 24[mN/cm²]以下が液体膨張膜、25[mN/cm²]が中間膜、26 から 30 [mN/cm²] が液体凝縮膜、30 [mN/cm²]以上が固体膜となる。膜圧 35[mN/cm²]以上で L・LB 膜は崩壊している。気体膜は、本 π -A 曲線では認められなかった。⁵

Figure10 からローダミンB色素混合 L・LB 膜は、いずれの膜でも光波長 560[nm]で吸光度ピークが現れる。各々の吸光度ピークと膜圧の関係をグラフ Fig.11 に示す。Figure11 では、膜圧 30 [mN/cm²]において曲線上にピークが現れる。膜圧 35 [mN/cm²]では低下している。これより本研究でローダミンB色素混合 L・LB 膜の電子機能性が最も優れた状態は、液体膜から固体膜への変化点である膜圧 30 [mN/cm²]であることを確認した。

ここで、Fig.9 の π -A 曲線と (i) のモデルシミュレーションの平均分子占有面積結果を比較する。前述でも述べた通り、膜圧の変化で膜の平面分子構造は変わる。平均分子占有面積約 50[Å²]以下で液体膨張膜、30 から 50[Å²]で液体膜、30[Å²]以下が固体膜に相当すると考えられる。これを、分子結合モデルにあてはめると、M.C.model 1 は液体膨張膜、M.C.model 2 は液体膜、M.C.model 3 は固体膜での分子モデルに相当する。M.C.model 3 は、吸光度分布より光電子機能性が最も優れている膜圧 30[mN/cm²]のモデルである。

電子機能性と分子混合モル比の関係では、Ma/Mr=1 で安定な製膜が可能であり、光特性においても最も優れた膜であることが確認された。

IV. CONCLUSION

- 1) 本研究で作成した分子結合モデルは、分子構造と L・LB 膜物性の因果関係を追及していく上で有効な知見が得られた。
- 2) これまで、実際の L・LB 膜とその理論との間に大きな相違が生じていた。これはこの分野の研究者の固定観念による「分子の型は変化しない」という前提概念が大きな原因であった。しかし本研究結果から今後、「L・LB 膜の応用」の分野で、本知見が応用されると考えられる。
- 3) L・LB 膜の分子配列が整列ばかりでなく、乱雑配列であるという可能性を見出した。
- 4) ローダミンB色素混合 L・LB 膜の混合モル比 (Ma/Mr) が 1、膜圧 30 [mN/cm²]で、最も優れた光電子機能性を示すことを確認した。

REFERENCES

- ¹ H. Kuhun D. Mobius and H. Bucher, 「Techniques of Chemistry」, EMI no.113 (1973), p25.
- ² Tosifumi Ishii, 「The photo-rechargeable battery with merocyanine dye mixed LB film」, graduation thesis (1998).
- ³ K. Nakamura and Y. Nakazima, Comparion of the propety of mixed LB film , graduation thesis (1997).
- ⁴ K. Iriyama, 「An organic super-pale film」, houkabou (1992), p6
- ⁵ M. Komiyama M. Watanabe and Y. Ookawa , 「LB film」 touzuyusya, (1990).

Presented at '99 SAS Intelligent Symposium