

水面上に形成される色素会合体の構造相転移の機構とそのヒステリシス現象の解明
 Investigation of Structural Phase Transition on Organic Dye Aggregates Formed at the
 Air-Water Interface and its Thermal Hysteresis Phenomena

加藤 徳剛

Noritaka Kato

1. 背景

J会合体は非線形光学材料や光増感剤として有用な物質である。J会合体の特徴は、会合体形成に伴い、色素の可視光吸収バンドが長波長側にシフトし、先鋭化することである[1]。本研究では、可視光吸収帯を525nmに持つ両親媒性メロシアン色素(MD、図1)に着目した。MDは水面上で2次元状に結晶化し、J会合体を形成する。J会合体の可視光吸収帯(Jバンド)は620nmから590nmの間に現れるが、そのピーク波長は下層液に含まれる色素分子の対イオン(金属カチオン)の種類に依存する[2,3]。私は、このMD-J会合体が示すサーモクロミズム現象を始めて観測した[4]。下層液の温度を変えると、Jバンドが可逆的にシフトする現象で、ピーク波長と水温度の関係に熱履歴を示す[4]。そして、Jバンドの異なる会合状態では、色素分子が異なる分子配列をした結晶状態であることが分かっている[5,6]。従って、MD-J会合体のサーモクロミズムは、MDの結晶の1次の構造相転移であると言える。これまでに、対イオンとしてNi²⁺やZn²⁺、Mg²⁺、Cd²⁺、Sr²⁺を溶かした下層液を用いて、そのサーモクロミズムの挙動を観測してきた[4,7,8]。

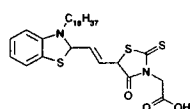


図1：両親媒性メロシアン色素

2. 目的

J会合体の光機能性の感受率は、Jバンドに共鳴する波長で最大となる。本研究の対象であるサーモクロミズムを応用することで、Jバンドを制御して機能性を発揮する波長を制御することができる。そこで、MD-J会合体のサーモクロミズムの機構とその熱履歴現象の解明を目的に研究を行っている。特に、対イオンの種類に対するサーモクロミズムの挙動の依存性を明らかにすることが目的である。本研究において、計14種類の金属カチオンを用いて、その依存性を観察した。水和半径の小さい順に並べると、Ni²⁺、Co²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、

Cd²⁺、Yb³⁺、Er³⁺、Y³⁺、Ca²⁺、Nd³⁺、La³⁺、Sr²⁺、Ba²⁺となる。なお、水和半径は、文献[9]を参考にした。

3. 実験方法

各金属カチオンを含む下層液(0.5mM)上にMDの水面上単分子膜を作製し、J会合体を形成させる。そして、下層液の温度を変え可視光反射スペクトルを測定することで、Jバンドの波長の温度依存性を計測した。温度範囲は0~40℃である。また、π-A曲線も各対イオンを用いて測定し、分子占有面積の対イオン種依存性も評価した。

4. 実験結果

J会合体形成と同様、サーモクロミズムの挙動についても金属カチオンの種類に大きく依存した。水和半径の大きさに応じて、3つのタイプの挙動に分類できることが明らかになった。そのタイプとは、2相間を可逆的に変化するサーモクロミズム、3相間を可逆的に変化するサーモクロミズム、およびクロミズムを全く示さないタイプの3種である。以下、3タイプごとに実験結果をまとめる。

4-1. 2相間を可逆的に変化するサーモクロミズム
 用いたイオンの中で最も水和半径が小さい207pmのNi²⁺を用いた場合、図2に示すサーモクロミズムを示した。Jバンドが614nmの相と618nmの相と間の相転移が観測された。この熱履歴の挙動は、転移温度や履歴の幅は多少異なるがCo²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺も同様のサーモクロミズムが観測された。これらのイオンは、207~211pmの水和半径を有する。

4-3. 3相間を可逆的に変化するサーモクロミズム
 水和半径が219pmのMn²⁺を用いた場合の結果を図3に示す。Jバンドが614nmと620nm、610nmの相にわたる転移が観測された。水和半径が230pmのCd²⁺の場合にも3つの相(610nm、618nm、595nm)の間のサーモクロミズムが観測された。

4-4. クロミズムを示さないタイプ
 Cd²⁺より大きい、水和半径が232pmのYb³⁺を用いた場合の結果を図4に示す。614nmにJバンドを示す相が形成されるが、測定した温度範囲ではバンドのシフトが観測されなかった。同様に、Er³⁺、Y³⁺、Ca²⁺、Nd³⁺、La³⁺、Sr²⁺、Ba²⁺についても、それぞれ異なるJバン

ドが形成されるが、サーモクロミズムを示さなかった。

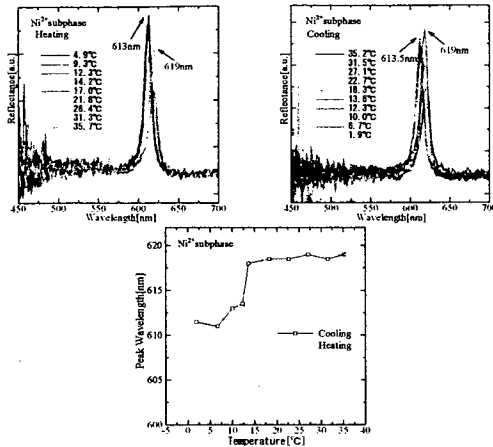


図2: Ni²⁺のときのJバンドの温度依存性と熱履歴

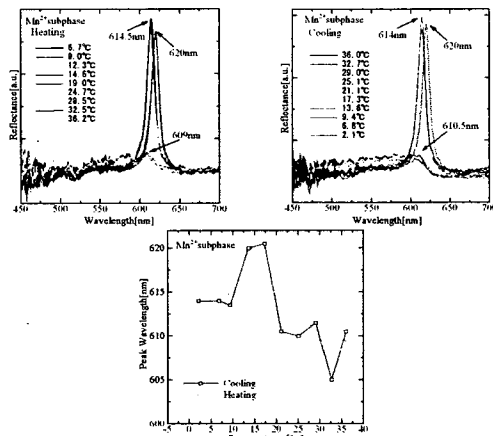


図3: Mn²⁺のときのJバンドの温度依存性と熱履歴

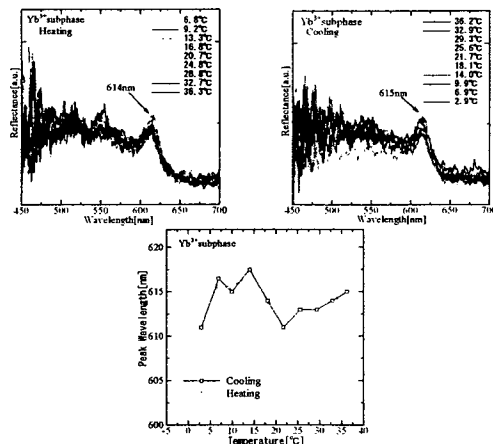


図4: Yb³⁺のときのJバンドの温度依存性と熱履歴

5. 考察とまとめ

用いた対イオンの水和半径に対して、観測されたサーモクロミズムの挙動を、図5にまとめた。

水和半径が 215pm 以下では、2 相間のサーモクロミズム (タイプ I)、215pm~231pm では、3 相間のサーモクロミズム (タイプ II)、231pm 以上ではクロミズムを示さない状態 (タイプ III) であることが判明した。J バンドの形をみると、タイプ I と III とでは大きくことなり、前者は鋭いバンドが形成されている (図2) のに対して、後者のバンドは幅が広い (図4)。これは異なる構造の会合体形成を意味する。一方、タイプ II の場合 (図3)、高温相は幅の広いバンドを示し、低温相の2相は鋭いバンドを示している。これより、タイプ II の高温相は、タイプ III の会合体に類似し、低温相の2相は、タイプ I の会合体に類似していることが分かる。また、本実験で測定した π -A 曲線から求められる分子占有面積についても、タイプ II の高温相とタイプ III の類似性が示された。以上の結果から、215~231pm の範囲では、タイプ I と III の両方の性質をもち、タイプ I で観測された2つの相と、タイプ III で観測された単一相とを合わせた、3つの相が水温によって出現することが明らかになった。また図5にまとめたように、相の挙動は単純に水和半径の大きさに依存しており、イオンの電子軌道 (p 軌道や d 軌道) の異方性を全く反映していない。これは、会合体形成における対イオンは、水和した状態で MD に配位していることを暗示しており、これは MD の J 会合体の形成には、水和した水分子の重要性[10]が指摘されていることと、関連するものと考えられる。

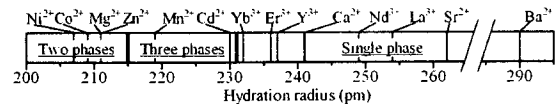


図5: 水和半径に対する相挙動

参考文献

- [1] T. Kobayashi, J-Aggregates, World Scientific, Singapore, 1996.
- [2] M. Yoneyama et al, Chem. Lett. (1989) 397.
- [3] T. Kawaguchi et al, Thin Solid Films 180 (1989) 235.
- [4] N. Kato et al, J. Chem. Phys. 115 (2001) 1473.
- [5] N. Kato et al, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 136404.
- [6] N. Kato et al, Ferroelectrics 346 (2007) 162.
- [7] N. Kato et al, Colloids and Surfaces A 284-285 (2006) 66.
- [8] N. Kato et al, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 31 (2006) 565.
- [9] H. Ohtaki, T. Radnai, Chem. Rev. 93 (1993) 1157.
- [10] F. Nüesch, J.E. Moser, V. Shklover, M. Gärtzel, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 5420.