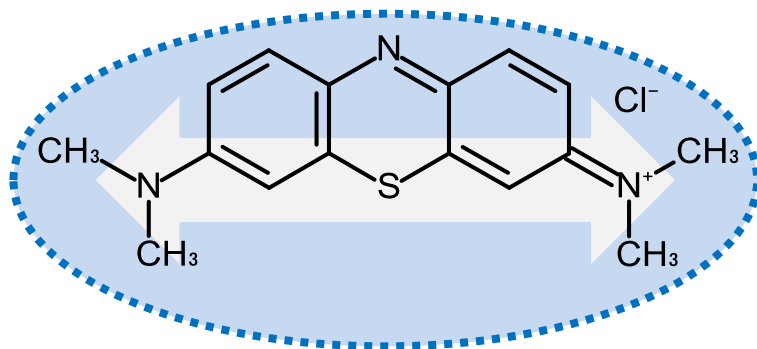


TiO₂単結晶上に配向吸着した メチレンブルーのベイポクロミズム

2016/11/21 (日大工) ○吹野良輔、加藤隆二



Methylene Blue (MB)

ベイポクロミズム

ラビング

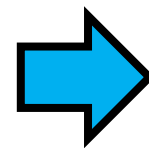
ベイポクロミズム …… 溶媒蒸気による色変化

TiO₂多孔質膜に吸着したMB

湿度変化により色変化

会合状態
変化

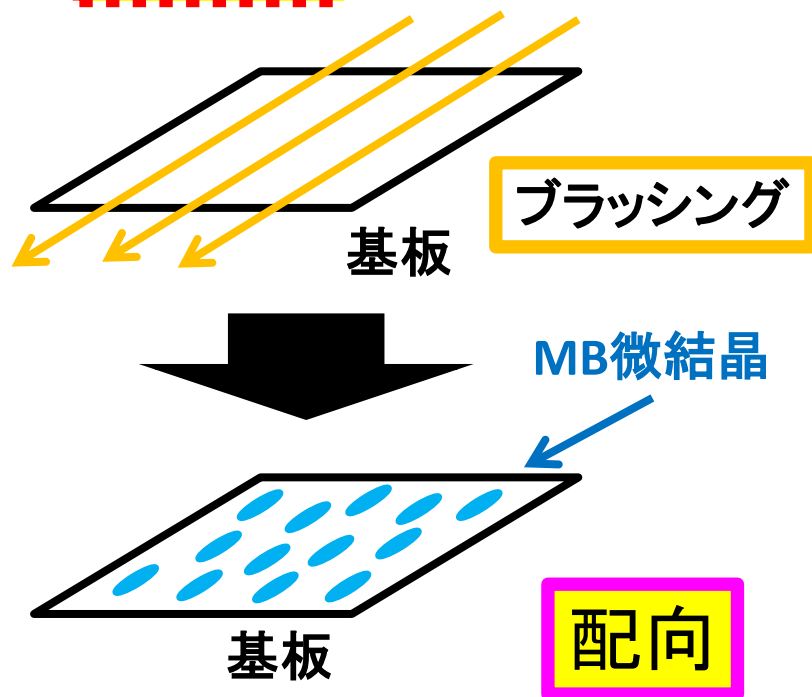
基板に高濃度のMBを吸着



MB微結晶

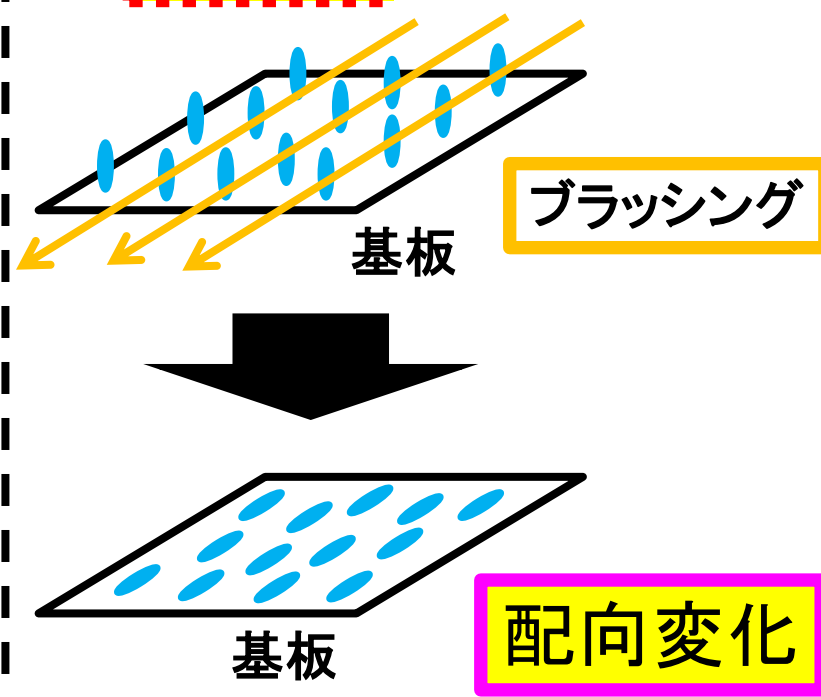
ラビング … ブラッシングによって分子を配向させる手法

成膜前にラビング



H. Zocher, K. Coper, Z. Phys. Chem. 132 (1928) 295-302.

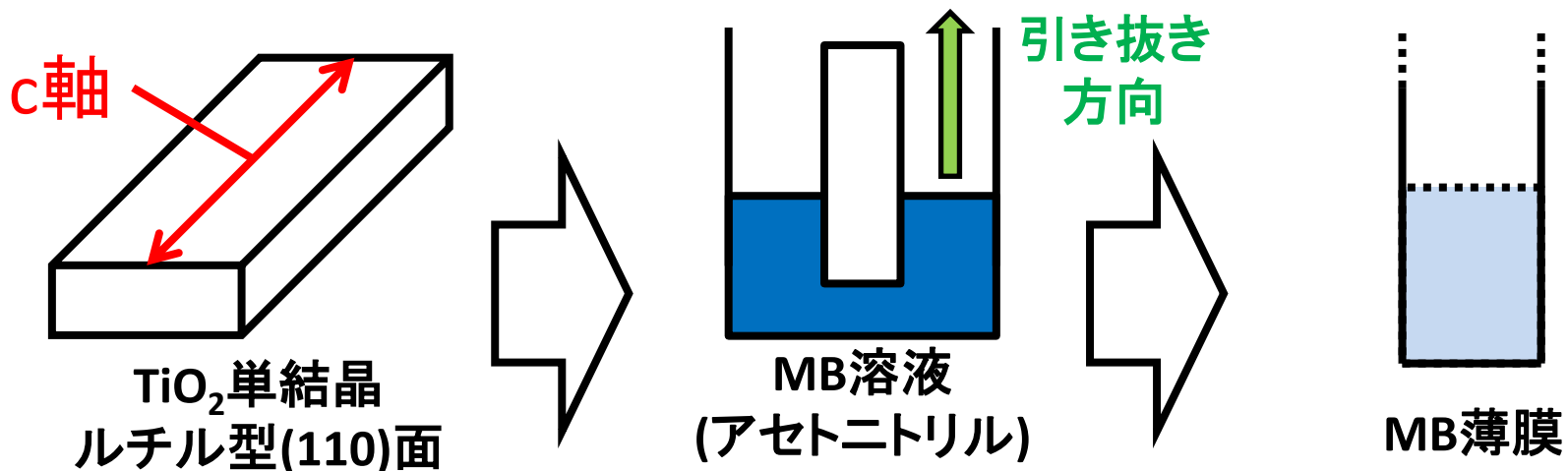
成膜後にラビング



H. Kobayashi et al. Chem. Phys. Lett. 407 (2005) 419-422.

ディップコーティング法

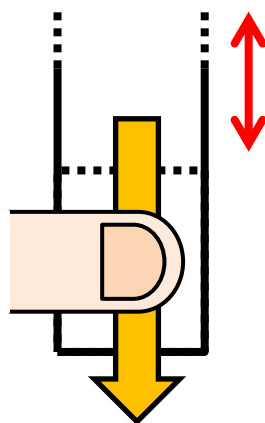
…基板を溶液から引き抜く手法



ラビング法

成膜前

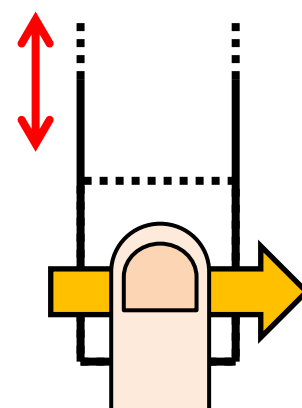
キムワイプ
ブラッシング



c-axis ||
brushing

c軸

or



c-axis ⊥
brushing

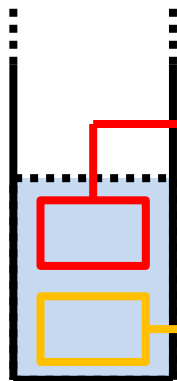
表面が制御された
TiO₂単結晶



多層吸着
MB薄膜

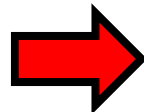


MB配向膜



MB配向膜/TiO₂単結晶

中央

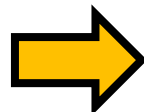


試料部位の違い

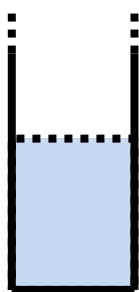


会合状態が違う

先端

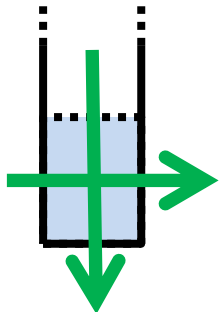


目次

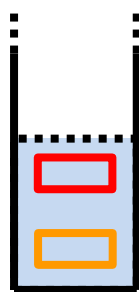


RH: 40%
↓
RH: 0%

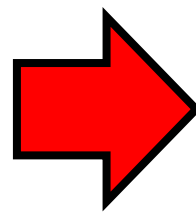
バイポクロミズム



ラビング



測定位置



**MB配向膜
評価**

配向吸着

1 mM溶液 ⇒ 被覆率: 1000%

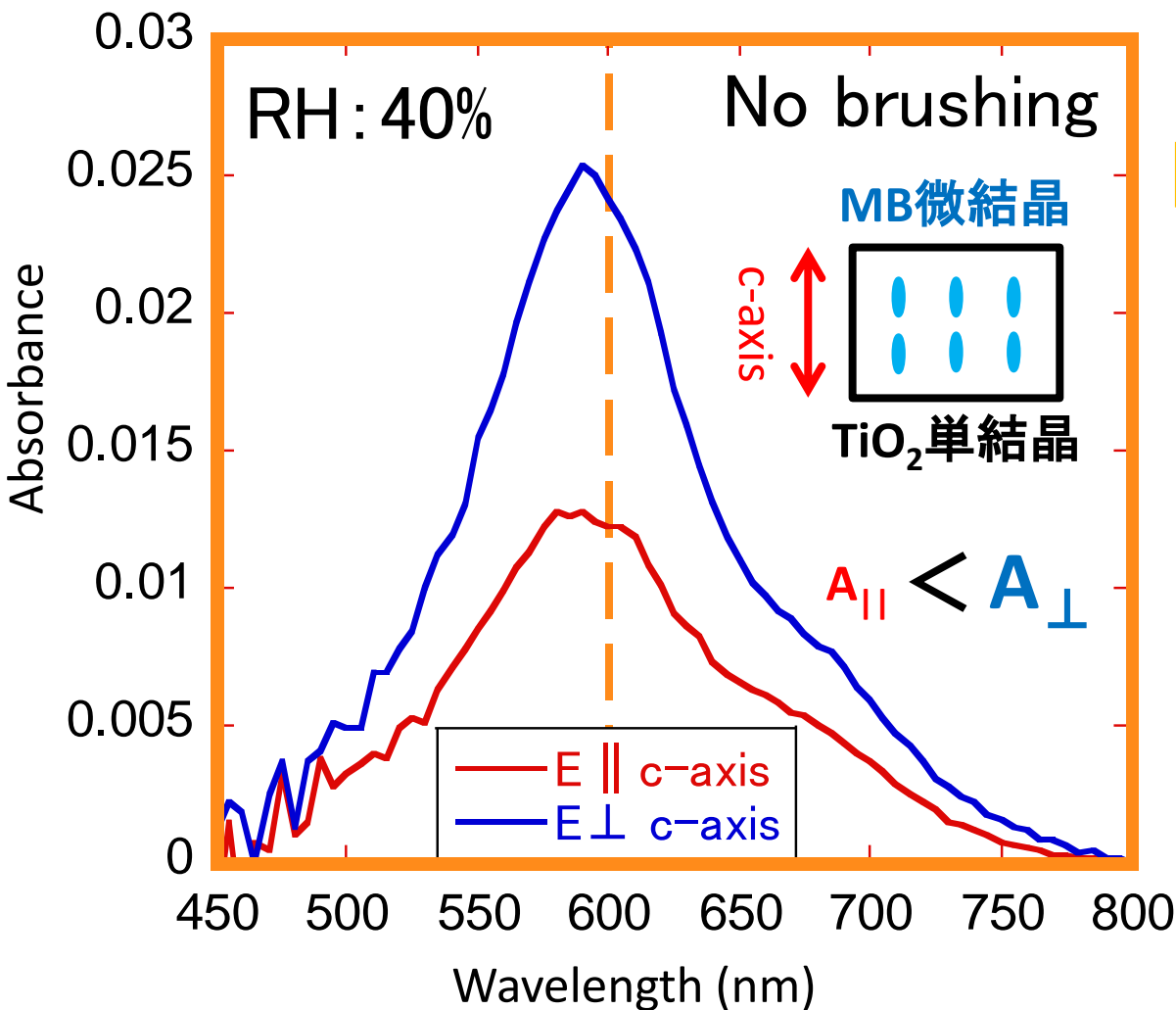
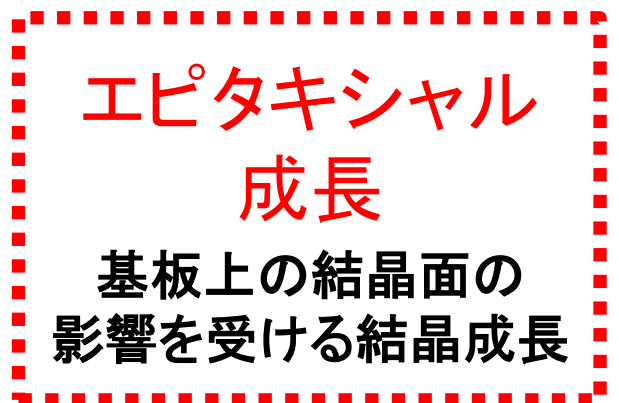
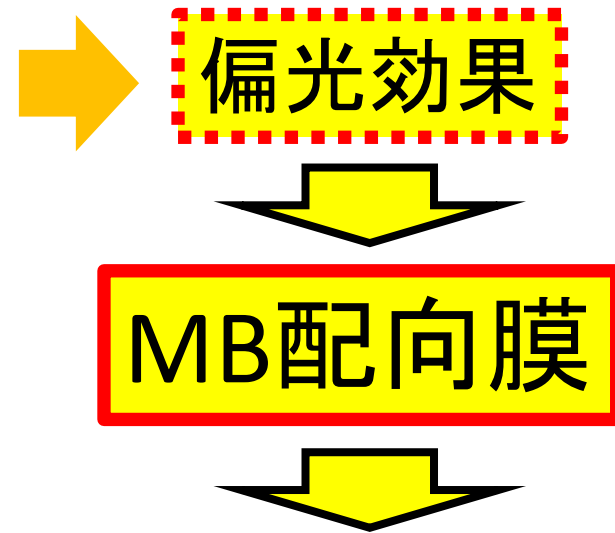
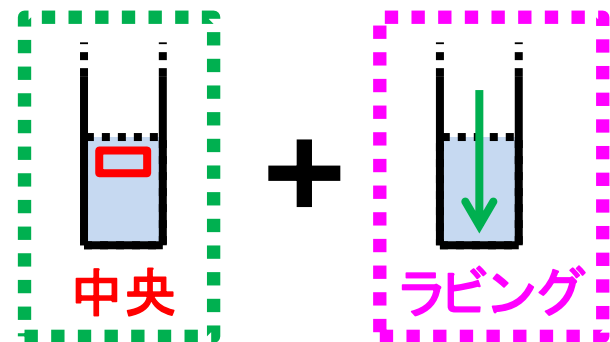


図1 MB配向膜/ TiO₂単結晶 偏光スペクトル

配向吸着+ラビング①

被覆率: 1000% ⇒ ブラッシング



$$A_{\parallel} < A_{\perp}$$

【No brushing】と同様の配向方向

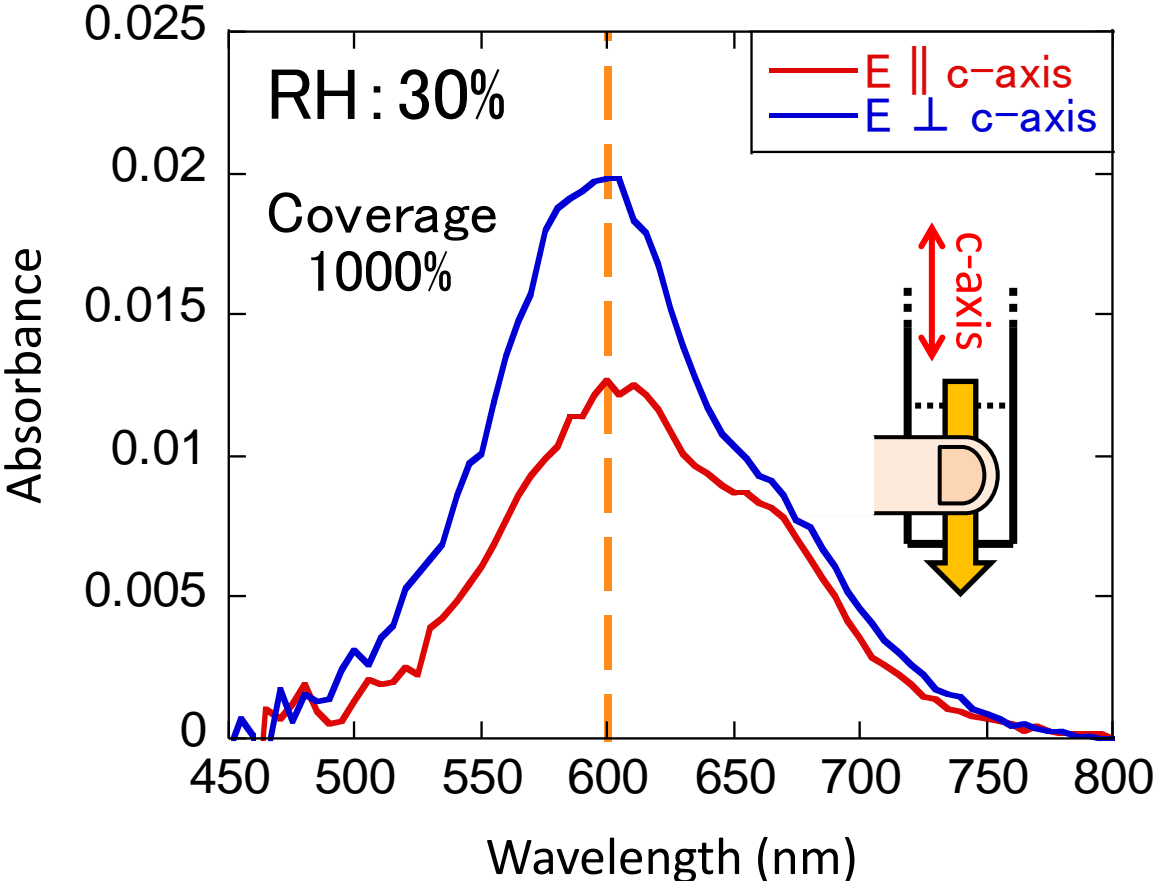
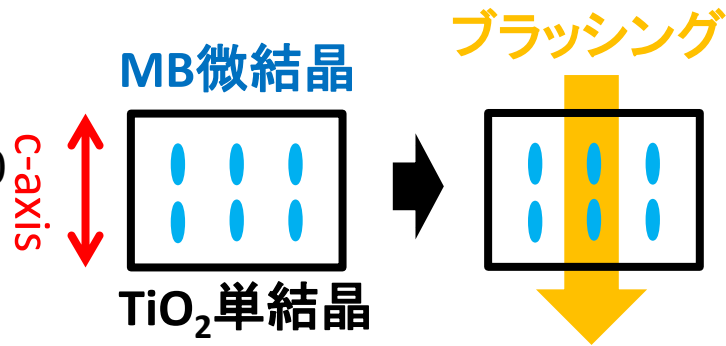
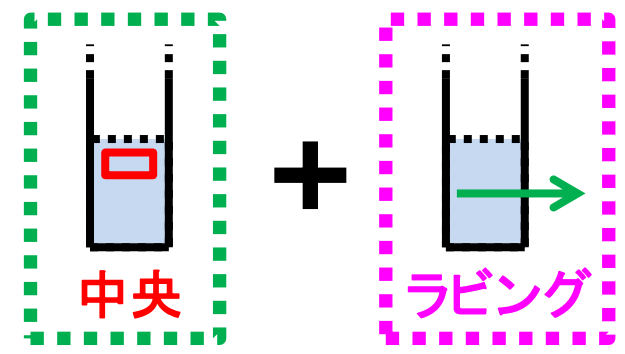
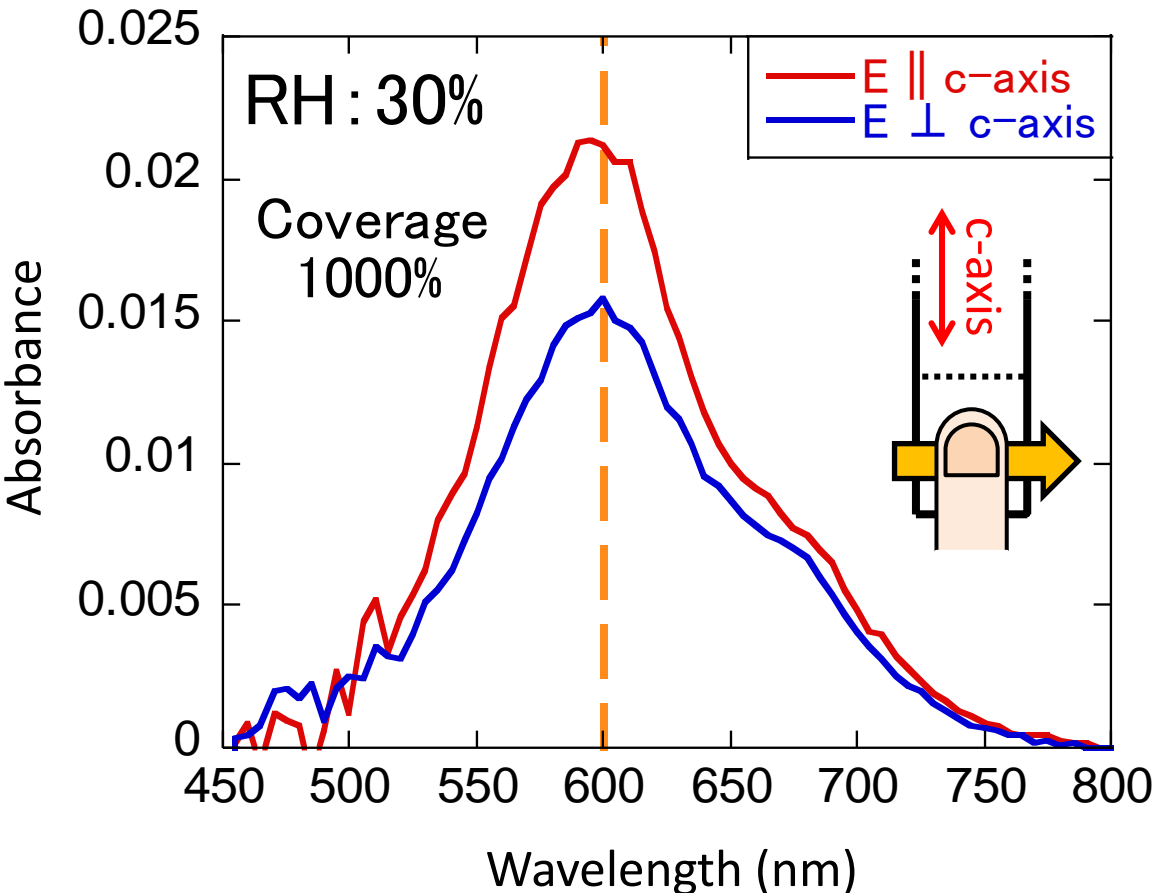


図2 MB配向膜/ TiO₂単結晶 【c-axis || brushing】

ラビング効果 ≡ TiO₂単結晶(エピタキシャル成長)

配向吸着+ラビング②

被覆率: 1000% ⇒ ブラッシング



$$A_{||} > A_{\perp}$$

【No brushing】
配向方向が逆転

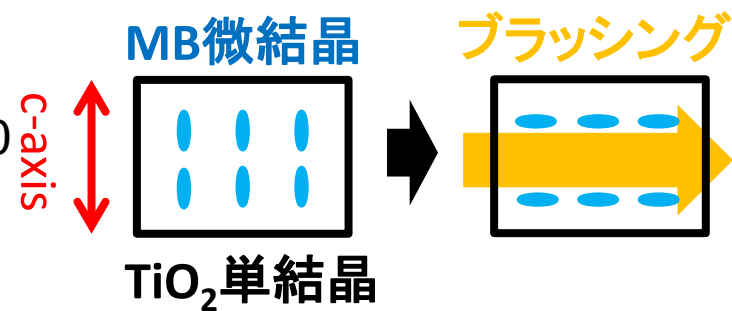
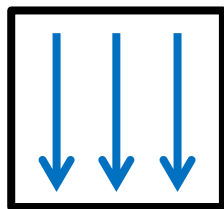


図3 MB配向膜/ TiO₂単結晶 【c-axis ⊥ brushing】

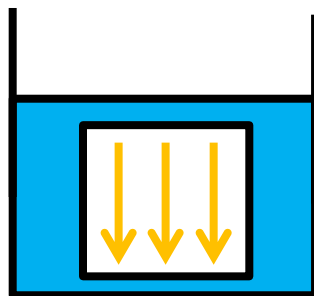
ラビング効果 > TiO₂単結晶(エピタキシャル成長)

ラビング実験

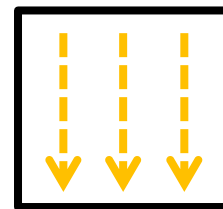
アニール
(350°C・1h) → ラビング効果
消失 → 再ラビング
可能



湿った
キムワイプ

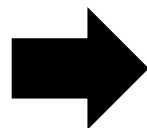


ブラッシング後
水洗浄



ブラッシング後
3日放置

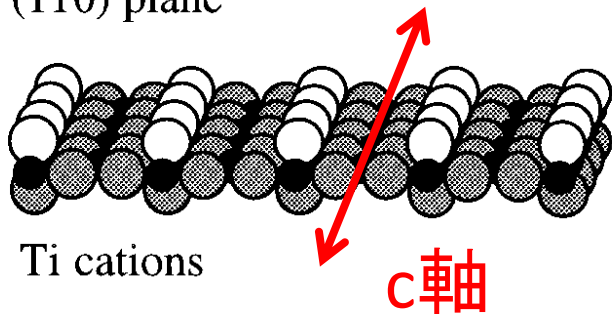
ラビング効果あり



表面の吸着水ではない

ラビング+配向吸着モデル

(110) plane



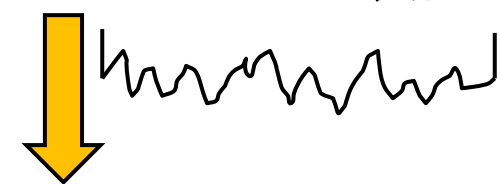
c軸方向
エピタキシャル成長

(lightened atoms are bridging site O)

J. Phys. Chem. B, Vol. 103, No. 12, 1999 2193.

ラビング方向にエピタキシャル成長 ⇒ ミクロな傷

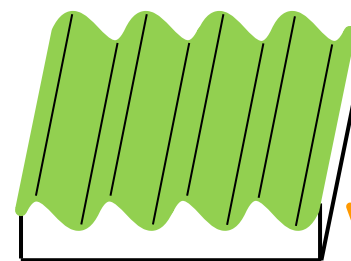
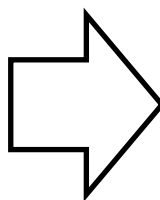
キムワイプ表面



ブラッシング



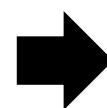
TiO₂単結晶表面



ブラッシング
方向

ブラッシングの影響を
受けて傷(凹凸)が発生

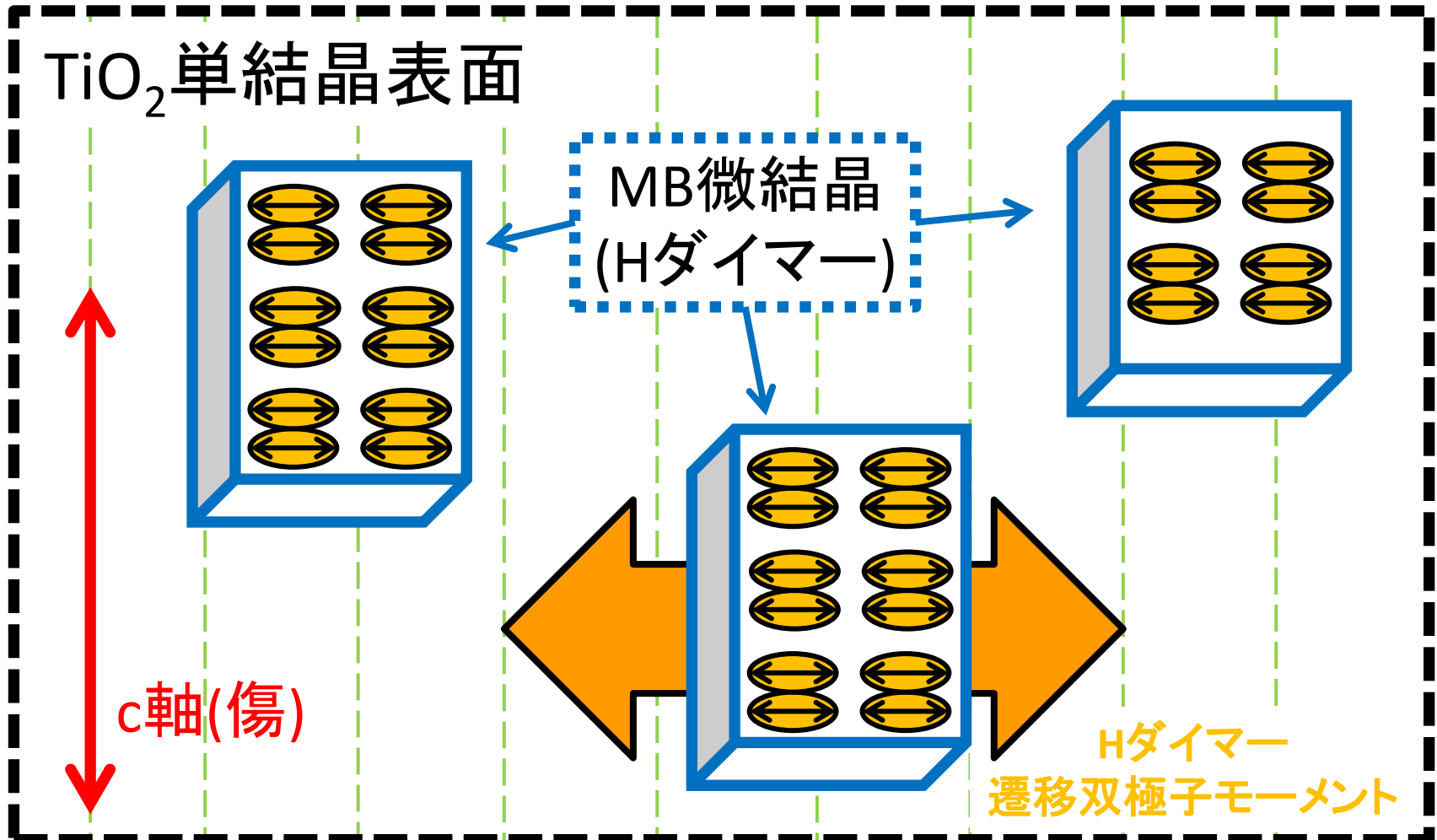
c軸方向にミクロな傷が出来やすい



配向膜

配向モデル

c軸(傷)の影響を受けてMB微結晶が配向



バイポクロミズム①

被覆率: 1000%
バイポクロミズム

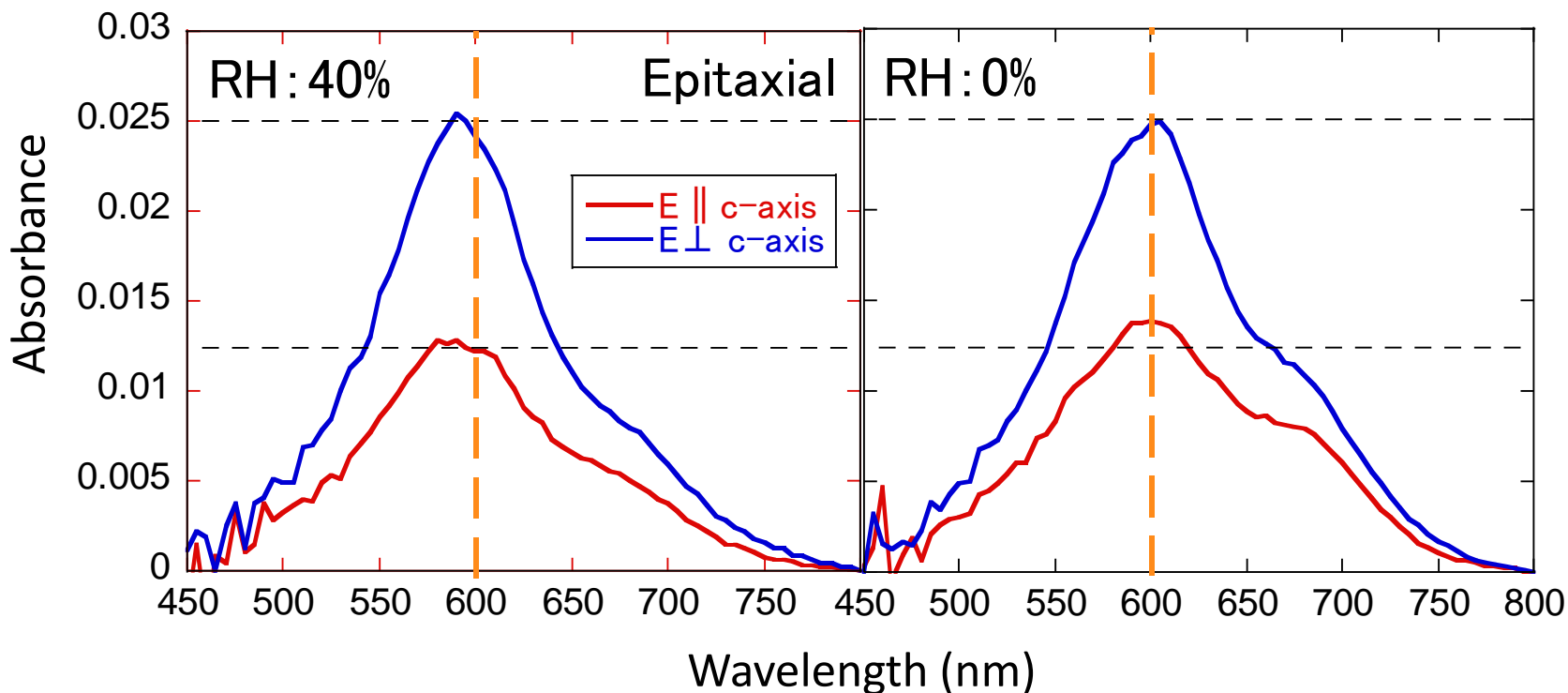
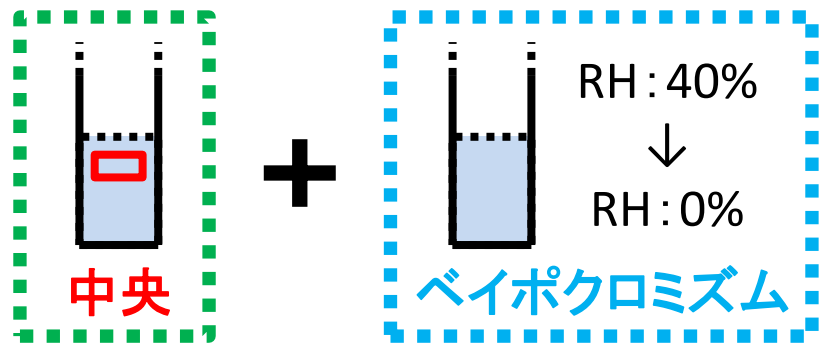


図4 MB配向膜/ TiO₂単結晶 湿度変化における偏光スペクトル(試料中央)

バイポクロミズム ⇒ 変化なし

ベイポクロミズム②

ベイポクロミズム
会合体形成

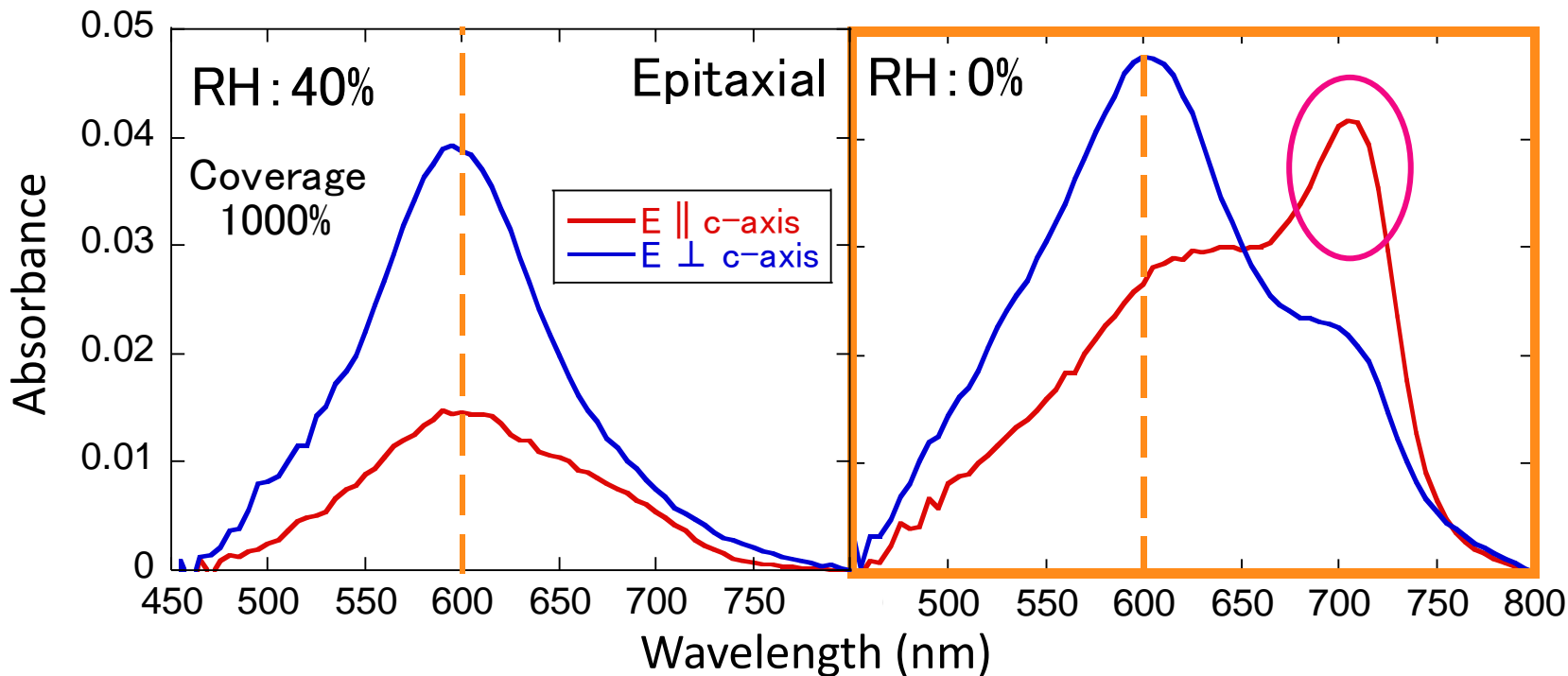
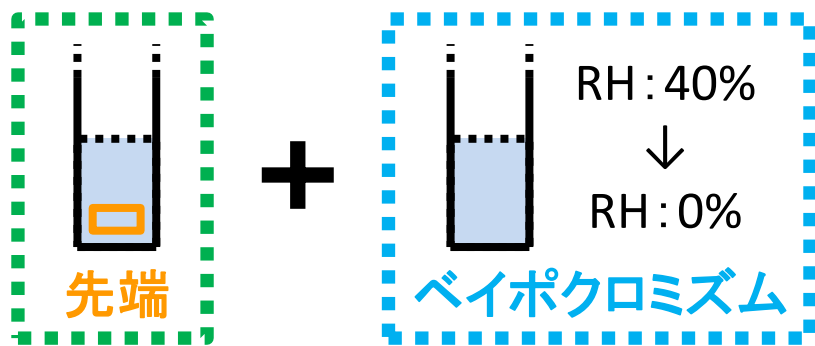
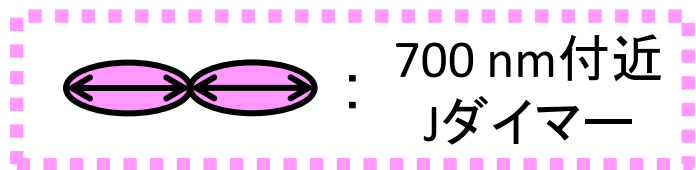
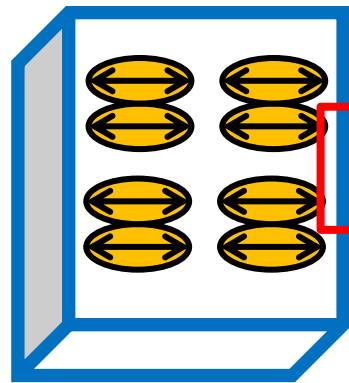


図5 MB薄膜/ TiO₂単結晶 湿度変化における偏光スペクトル(試料先端)

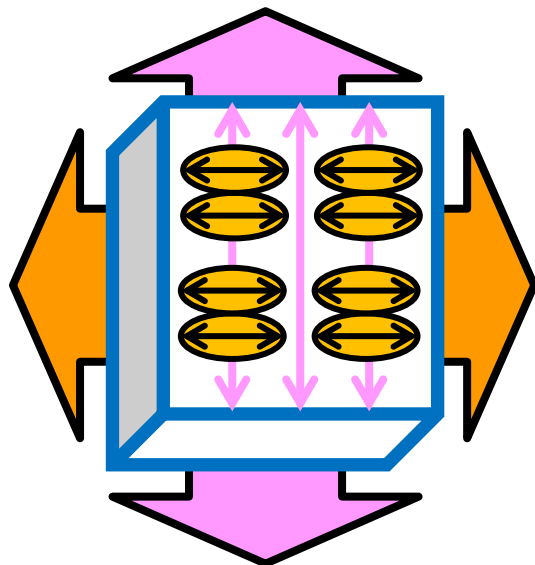
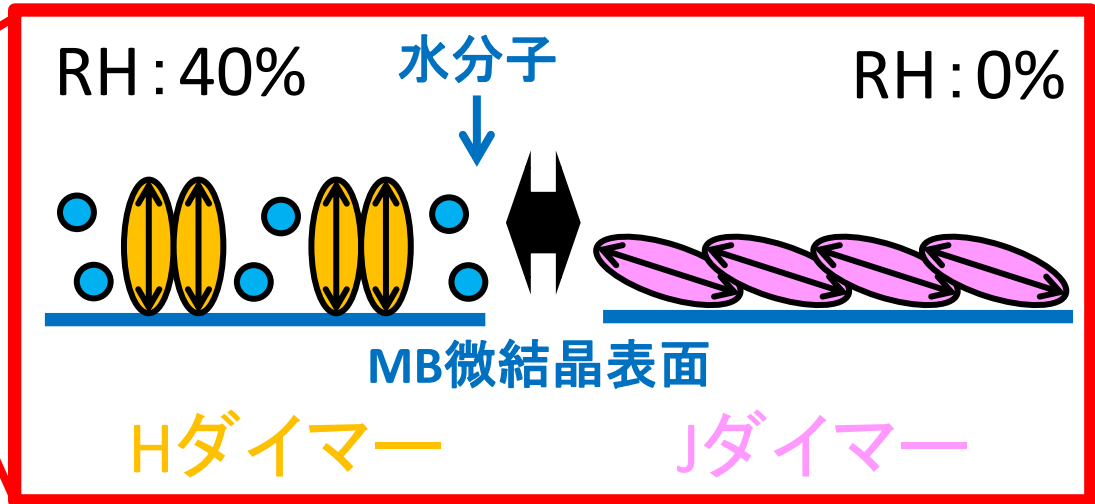


ベイポクロミズムモデル

MB微結晶の上にJダイマーが存在



MB微結晶
(Hダイマー)



MB微結晶
(Hダイマー)

表面: Jダイマー

Hダイマー
遷移双極子モーメント

Jダイマー
遷移双極子モーメント

まとめ

