

ガラス基板上に吸着した色素分子の拡散

(学習院大・理) ○瀧口 龍二, 腰原 佐和子, 福原 和人, 小林 浩之, 小谷 正博

序論

固体の表面上での分子の動きを理解し、制御することは結晶成長、表面反応をはじめ、多くの過程にとって重要である。われわれはガラス、熔融石英などの表面に吸着した色素が表面上を拡散する現象を観測し、その拡散速度を測定した。拡散速度は雰囲気湿度、色素の種類によって大きく異なることが明らかになった。これらの実験結果にもとづいて表面分子の運動のメカニズムを考察する。

実験方法

色素はPyridine1(Py1)とRhodamine6G(R6G)を用いた。試料は基板上に 10^{-6} Mアルコール溶液をスピコートした色素薄膜である。CCDつき顕微鏡で試料からの蛍光を観測した。試料の一部に10倍の対物レンズで絞って強度の強いレーザーを1秒間照射し、直径 $20\ \mu\text{m}$ の領域の色素分子を光退色させる。この部分の蛍光強度の回復から拡散定数を求めた。測定中は試料周りの相対湿度を一定に保った。温度は、室温で行った。

実験結果

光退色した部分の蛍光強度の時間変化を観測した。例として相対湿度 $76 \pm 2\%$ 、ガラス基板のデータを図1に示す。拡散定数は光退色部の蛍光強度の時間変化を、Fickの法則

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

を用いて、fittingし、拡散定数Dを求めた。

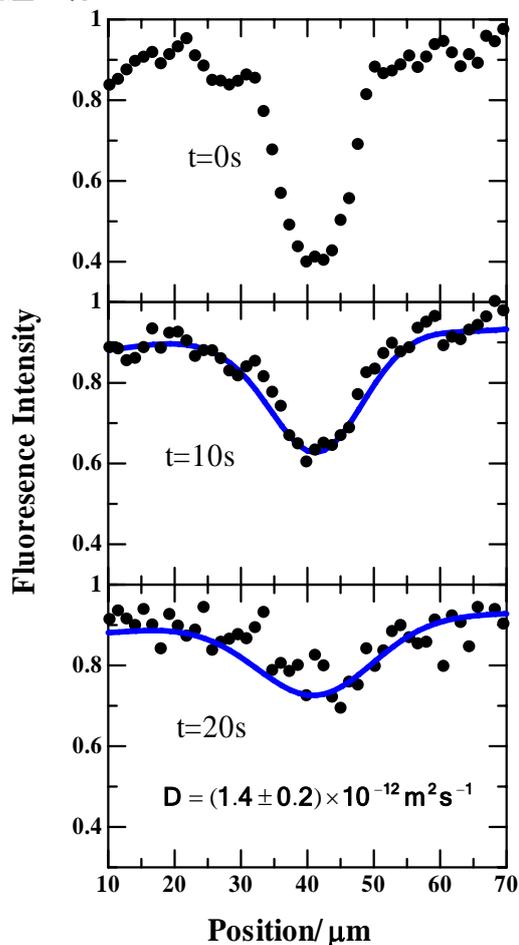
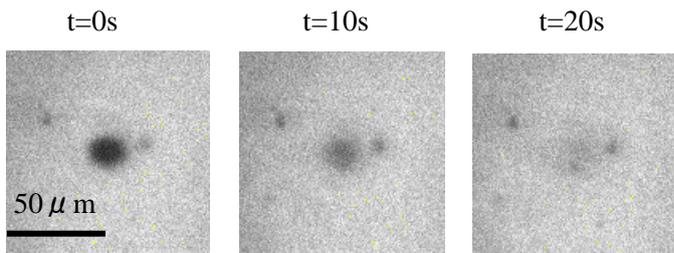


図1 蛍光強度時間変化

Py1 と R6G のガラス基板上での拡散定数の相対湿度依存性を図 2 に示す。

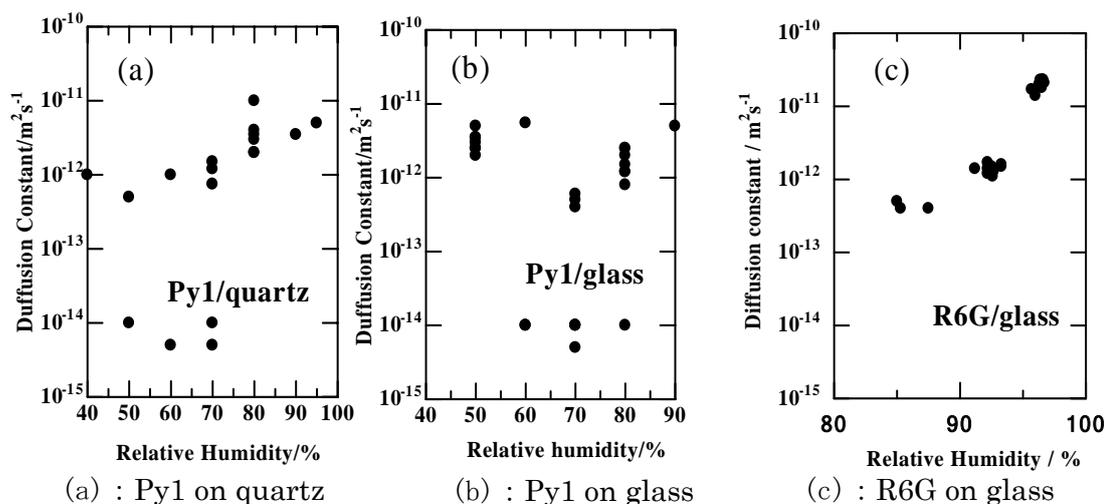


図 2 拡散定数の相対湿度依存性

- Py1/quartz : 相対湿度とともに拡散定数 D の値が大きくなる傾向があるが、相対湿度 40%でも表面拡散が見られた。同一試料上で拡散定数 D に大きなばらつきが観測された。これは測定誤差ではないようである。
- Py1/glass : 相対湿度 50%でも基板表面拡散が見られた。同一試料上で拡散定数 D に大きな分布が観測された。図 2 の黒点は拡散定数が見積もれたものだけ載せているが測定結果の中には D の測定限界以上の値を示唆するデータも多数ある。
- R6G/glass : 90%以上の相対湿度ではじめて分子の拡散が認められた。85%以下では表面拡散は見られなかった。
- Py1, R6G 共に観測された拡散定数は D_{bluk} の水中の拡散定数 D_{bluk} よりも 3 桁以上小さい。R6G より Py1 のほうが基板表面の D の空間的不均一が大きかった。

解釈

ガラス、石英上の色素分子の拡散は表面吸着した数ナノメートルの水の層との間で色素分子が吸着・脱着平衡にあるというモデルで解釈できる。