

酸化スズ結晶表面上に吸着した水分子のダイナミクス

(岡山理科大学理学部) 高原周一, 佐伯和志, 橋高茂治

1. はじめに

我々はこれまで, Cr_2O_3 , SrF_2 および ZnO の結晶表面に吸着した水分子の運動性について, 中性子準弾性散乱測定により調べてきた[1, 2]. これらの系の水吸着等温線は, 均一な単分子吸着層の形成に対応する1つのステップをもつ. 最近我々は, SnO_2 結晶表面への水の吸着等温線を測定し, **Figure 1** に示されるように2~3個のステップを観測した. これは, 多分子層が一層ごとに形成されることに対応し, 興味深い. 今回はこの系の水分子の運動性について, 中性子準弾性散乱測定により調べた.

2. 実験

SnO_2 結晶としては, 濃硝酸で金属スズを酸化して生成した沈殿を蒸留水で洗浄したものを用いた. 水分子の運動性の吸着量依存性を調べるため, 乾燥 (dry), 単分子層 (ml), 2分子層 (dl), 3分子層 (tl) の4試料を用意した. 中性子散乱測定は高エネルギー加速器研究機構の **LAM-80ET** ($\lambda=6.53$ Å) を用い, $273 - 323$ K の温度範囲で行った.

3. 結果・考察

Figure 2 に, 298 Kにおけるdry, ml, dl試料の中性子散乱スペクトルを示す. dry試料のスペクトルは装置関数にほぼ等しかった. ml試料では, スペクトルに準弾性散乱の裾が観測されたが, その強度は弱く, ほとんどの水分子は中性子散乱のタイムスケールでは拡散運動していないことがわかった. 一方, dl試料では大きな準弾性散乱の裾が見られ, ml試料に比べて水分子は動きやすいことがわかる. また, dl試料のスペクトルの最大値はml試料のそれに比べて小さくなっている. これは, ml試料中の水分子より, dl試料中で表面に直接吸着している水分子の方が動きやすいことを示す結果である. このようなことが起こるのは, 多分子吸着層部分との相互作用で単分子吸着層部分の構造が破壊されたためと考えられる.

dl および tl 試料の中性子散乱スペクトルを定量的に解析するために, まず dry 試料のスペクトルを差し引いて水分子からの寄与のみを取り出した. このスペクトル $I(Q, \omega)$ を以下の式を用いてフィッティングした.

$$I(Q, \omega) = \left[A \left\{ C_0 \delta(\omega) + (1 - C_0) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \right\} + B \right] \otimes I_R(Q, \omega) \quad (1)$$

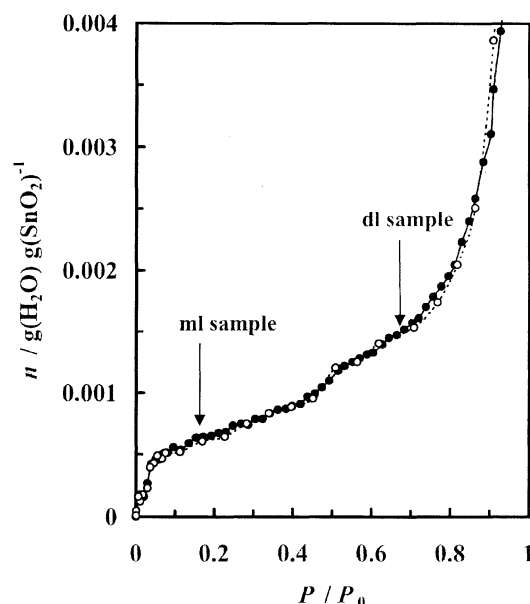


Figure 1. Adsorption (○) and desorption (●) isotherms of water on SnO_2 at 298 K.

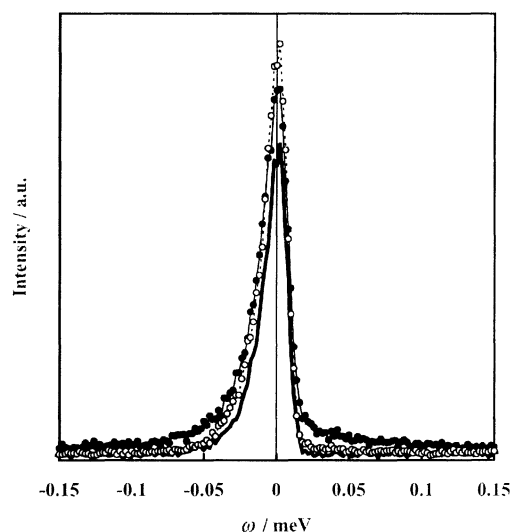


Figure 2. QENS spectra of the dried (solid line), monolayer (○) and double-layer (●) samples of SnO_2 at 298 K and at $Q = 1.43$ Å⁻¹.

ここで、 Q は中性子の運動量変化、 ω はエネルギー変化である。 $\alpha(\omega)$ はデルタ関数、 Γ は準弾性成分の半値半幅、 $I_R(Q, \omega)$ はバナジウム金属円筒で測定した装置関数、 \otimes は ω での畳み込みを表す。 A はピーク強度、 C_0 は全強度に対する弾性成分の割合、 B はバックグラウンドである。弾性成分は表面近傍に束縛された水分子からの寄与、準弾性成分はそれ以外の水分子からの寄与であると解釈できる。フィッティングに使用したコンピュータは岡山理科大学情報処理センターに設置されているワークステーション IBM59H, 用いたプログラムは KIWI [3] である。Figure 3 に tl 試料についてのフィッティング結果を示す。

Figure 4 に上記のフィッティングによって決定された C_0 の温度依存性を示す。図中の点線は、各試料の ml 部分が弾性成分を与えた場合の C_0 の値を示している。フィッティングによって得られた C_0 の値は、dl および tl 試料ともに点線で示された値より小さかった。これより、ml 部分の水分子の一部は、その運動性が高くなり、準弾性散乱に寄与していることが定量的にも示された。

Figure 5 に上記のフィッティングによって決定された Γ の逆数から出した緩和時間 τ の温度依存性を示す。比較のために Cr_2O_3 , SrF_2 , ZnO 結晶表面の単分子吸着水 [1, 2], およびバルク水 [4] のデータも示してある。この図より、 SnO_2 の dl および tl 試料中の ml 部分以外の水分子は、バルク液体中の水分子に比べて動きにくい、 Cr_2O_3 , SrF_2 , ZnO の ml 試料中の水分子に比べると動きやすいことがわかる。ただし、 SnO_2 の ml 試料中の水分子は、ほぼ弾性散乱を与えているので、少なくとも SrF_2 , ZnO の ml 試料中の水分子に比べると動きにくい。このことは、 SnO_2 の単分子吸着水が何らかの秩序構造を持っていることを示唆している。

参考文献

- 1 Y. Kuroda et al., *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 11064.
- 2 S. Takahara et al., *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 5689.
- 3 A fit program for quasi-elastic data analysis, "KIWI ver.1.01" made by N. Fanjat
- 4 J. Teixeira et al. *J. Phys. Rev. A*, **31** (1985) 1913.

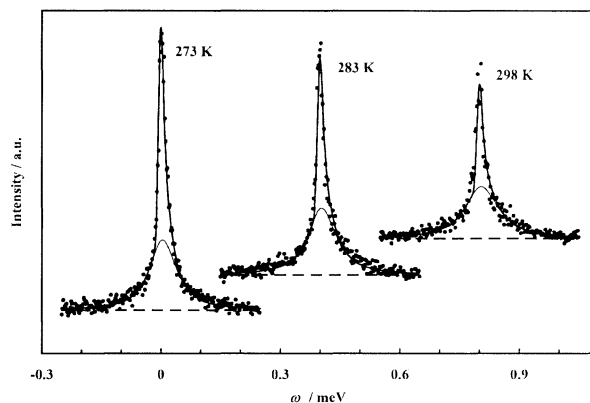


Figure 3. QENS spectra of tl sample at 298 K and at $Q = 1.43 \text{ \AA}^{-1}$. Closed circles indicate the experimental data. Thick, thin and broken lines are for the total fit, the quasi-elastic component and the background, respectively.

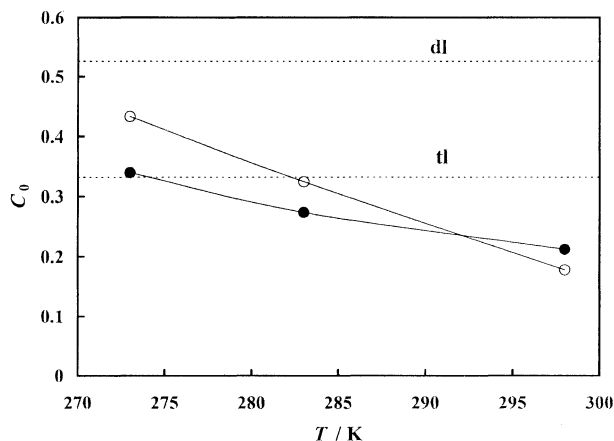


Figure 4. Temperature-dependence of ratio of elastic component C_0 for dl (○) and tl (●) samples.

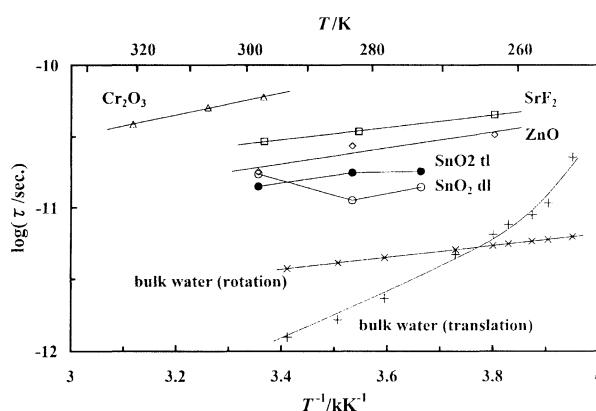


Figure 5. Arrhenius plot of relaxation times τ of water molecules.