

ベントナイト間隙水のラマン分光測定
(研究報告)

2000年4月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

ベントナイト間隙水のラマン分光測定

(研究報告)

*鈴木 寛, **間中光雄, ***森田光男

要旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分における多重バリアシステムで、圧縮ベントナイトには放射性核種の移行遅延効果が求められており、そのメカニズムの解明が急務である。圧縮ベントナイト中の放射性核種は、構成鉱物の粒子間隙水や粘土鉱物(モンモリロナイト)の層間水を主な移行経路として拡散する。ベントナイト中の核種の見かけの拡散係数の活性化エネルギーが自由水中のそれに比べて高いという報告があり、これは間隙水や層間水の構造・粘性が自由水とは異なるためであると考えられている。この研究では、含水したベントナイトについてラマン分光測定を行ない、自由水とベントナイトの間隙水の構造の違いについて検討した。クニピアF(モンモリロナイト含有率98~99重量%,クニミネ工業)とイオン交換水を任意の含水率(98~75重量%)で混合した。混合物を超音波洗浄機で振とうした後、2ヶ月程度静置し、イオン交換水混合試料について5条件(含水率98,95,90,80,75重量%)およびNaCl水溶液混合試料について2条件(80,75重量%)についてラマン分光測定を行なった。また、あわせてイオン交換水、0.5M NaCl水溶液および乾燥状態のクニピアF(相対湿度25RH%)の測定も行なった。ラマン測定は反射モードで行ない、測定時の温度は室温で24~26°Cであった。測定の際には試料からの蛍光の低減に注意したが、除去できなかった蛍光についてはベースライン補正を行ない、2400~4000 cm^{-1} の領域でラマンスペクトルを得た。イオン交換水は約3250, 3400, 3630 cm^{-1} にラマン散乱の極大ピークを持ち、3400 cm^{-1} のピーク強度が相対的に大きい。複数のピークの存在は、水分子間の複数の水素結合状態があることを示しており、低い波数のピークほど強い水素結合に帰属される。含水したベントナイトのラマンスペクトルは約3200~3250, 3400, 3630 cm^{-1} にピークがあり、含水率の低下に伴い、3400 cm^{-1} に比べ3200~3250 cm^{-1} のピークが相対的に増加している。また、乾燥したクニピアFのスペクトル(dry)は層間水によるもので、3150 cm^{-1} のピークが著しく大きい。NaCl水溶液を含水させた試料でも、含水率の低下に伴う、3250 cm^{-1} のピークの相対的な増加が認められた。これらのピークは、イオン交換水と同様に、低波数のピークほど水素結合が強い水分子に対応していると考えられるので、スペクトルの変化より含水率の低下とともに間隙水の水素結合状態が変化していることが示唆される。水素結合状態間の水分子数の比を示す3250 cm^{-1} /3400 cm^{-1} のピーク強度比は、イオン交換水では0.97であったが含水率75重量%の間隙水では1.1に増加していた。一方、NaCl水溶液、水溶液含水試料の80wt%, 75wt%の試料の3250 cm^{-1} /3400 cm^{-1} のピーク強度比は、それぞれ0.92, 1.2および1.3であった。3250 cm^{-1} のラマン散乱は水素結合が強い水分子(例えば水中の水分子)によるものと考えられるので、含水率の減少に伴う3250 cm^{-1} /3400 cm^{-1} 比の増加は自由水に比べ間隙水で水素結合が強い水分子が多いことを示唆している。以上のことから圧縮ベントナイト中の実効拡散係数の活性化エネルギーが自由水中のそれに比べ大きな値になることが予測される。

*核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ

**核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ (現所属、地質調査所)

***検査開発株式会社

Raman Spectroscopic Measurements of Porewater in Bentonite

*Satoru Suzuki, **Mitsuo Manaka and ***Mitsuo Morita

Abstract

Nature of porewater in bentonite plays important roles on the mass transport in the compacted bentonite used as a physical and chemical buffer material of the multi-barrier system in the high level radioactive waste management. Higher activation energies of diffusion in the compacted bentonite than those in the aqueous solution is due probably to change in molecular structure of water in the porewater. The Raman spectroscopy was applied to studying the structure of porewater in bentonite at room temperature. Bentonite (Kunipia F, 98-99wt% of Na-smectite) was mixed with ion-exchanged water by water content of 75, 80, 90, 95 and 98wt% of water or with 0.5M NaCl aqueous solution by 75 and 80wt% of NaCl solution. Intensity maxima of the spectra of ion exchanged water, NaCl solution and their porewater were observed near 3200 to 3250, 3400, 3630 cm^{-1} . These bands can be attributed to water molecules forming stronger hydrogen bond in this manner. Ratio of intensity, 3250 cm^{-1} /3400 cm^{-1} , increased from 0.97 to 1.1 with a decrease in water content of 100wt% (water) to 75wt%. On the other hand, intensity ratio of 3400 cm^{-1} /3250 cm^{-1} of NaCl aqueous solution, 80wt% and 75wt% were 0.92, 1.2 and 1.3, respectively. Since the Raman scattering near 3250 cm^{-1} was attributed to water molecule forming the strongest hydrogen bonding in the three bands, those changes in intensity ratio suggests an increase in number of water molecule forming strong hydrogen bond in porewater of the bentonite. The constrained porewater possibly results in the high activation energy of diffusion in the compacted bentonite.

* Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

**Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute (Present Occupation, Geological Survey of Japan)

***Inspection Development Company, Ltd

目次

要旨	i
Abstract	ii
目次	iii
1. 緒言	1
2. 実験方法	3
2.1. ラマン測定について	3
2.2. 測定試料	5
3. 実験結果	5
4. 結果の考察	6
5. まとめ	10
6. 謝辞	10
7. 参考文献	10

表の目次

第1表. クニピアF分散液の状態観察	12
第2表. 含水率より見積もった水和分子数, 粒子間距離	12

図の目次

第1図. ベントナイト間隙水のラマン分光測定の光学配置模式図	13
第2図. カバーガラスのラマンスペクトル	14
第3図. 含水ベントナイトの間隙水および層間水(25RH%)のラマンスペクトル	15
第4図. ピーク強度比と含水率の関係	16
第5図. ベントナイトの間隙水と層間水の構造模式図	17

付録 ラマンスペクトル結合プログラム Ramanspc.bas について	付-1
Ramanspc.bas のプログラムリスト	付-3
Ramanin.txt の例	付-7
Ramanspc.bas の実行画面	付-8

1. 緒言

使用済み燃料の再処理工程により発生する高レベル放射性廃棄物は、地下数百m以深の岩盤中に埋設処分することが検討されている。処分された放射性廃棄物が、自然界の放射能レベル以下に減衰するまでには数万年から数十万年はかかると見積もられており、このような長期間にわたり放射性物質を安全に隔離するための処分方法として多重バリアシステムが検討されてきた。多重バリアシステムは、ガラス固化体、固化体を溶接封入した金属製(炭素鋼等)の円筒容器(オーバーパック)、緩衝材(ケイ砂混合圧縮ベントナイト)、および処分場周辺の岩盤で構成される。緩衝材には、オーバーパックへの地下水の侵入を防ぐための止水性、岩盤の亀裂や変形などに対する自己シール性、さらにはガラス固化体より溶出した放射性物質の移行遅延特性が求められている。

地層処分の安全評価においては緩衝材中の物質移行メカニズムの解明が重要である。緩衝材は粘土鉱物(モンモリロナイト)と石英などの微細な結晶の集合体であり、地下水で飽和した緩衝材中には鉱物粒子間の間隙や粘土鉱物の層間に水が存在する。一般に、粘土鉱物の層間間隙にある水分子のことを層間水、一方、鉱物粒子—粒子間隙にある水を間隙水と呼ぶが、特に断らない限り、以下では両者を統一して間隙水と呼ぶこととする。放射性物質の移行は間隙水を介して起こる。緩衝材中の物質移行は、フィックの法則が成立すると仮定して見かけの拡散係数により表わされている。

$$J = -D_{app} \nabla C$$

ここでは等方的な拡散を仮定しており、 J は拡散フラックス[mol/m²sec]、 D_{app} は見かけの拡散係数[m²/sec]、 C は溶質濃度[mol]をあらわす。緩衝材のような多孔質媒体の見かけの拡散係数(D_e)は、移行する物質の間隙水中での拡散係数(間隙水拡散係数: D_p)と緩衝材の構成鉱物の配列構造に関する遅延係数(構造因子: FF)の積、 $D_e = FF \cdot D_p$ で定義される(佐藤他, 1992)。

間隙水拡散係数、 D_p はしばしば自由水拡散係数(D_0)と等しいとされるが、間隙水の構造や活性が自由水とは異なるならば、その中を拡散する溶存物質の拡散係数およびその活性化エネルギーも異なると考えられる。流体中の拡散係数は粘性の逆数に比例するので、自由水と間隙水の平均的な粘性率をそれぞれ η_0 、 η_p と表わすと、間隙水拡散係数と自由水拡散係数の関係は $D_p = \eta_0 / \eta_p \cdot D_0$ と表わされる。すなわち、間隙水の粘性が自由水に比べ高ければ、間隙水拡散係数は自由水拡散係数よりも小さくなる。また、核燃料サイクル機構、第2次取りまとめにおいては、地層処分場周辺の温度は60°C程度と見積もられており、この条件での実効拡散係数は、自由水中でのイオン拡散の活性化エネルギー15kJ/molにより、室温で得られた実効拡散係数を外挿して設定されている。Kozaki et al.(1996)はNa型圧縮モンモリロナイト中のCs⁺の見かけの拡散係数の活性化エネルギーが約30~50kJ/mol(圧縮密度1.0~1.8 Mg/m³)になることを見出し、これは間隙水の構造が自由水と異なるためであると考えた。自由水の研究では、水の自己拡散係数の

活性化エネルギーは室温付近は 15kJ/mol 程度であるが、氷の中では約 60kJ/mol であるということが知られており、先の考えを支持する(上平, 1998)。したがって、間隙水の水素結合が自由水に比べて強ければ、その中でのイオンの拡散の活性化エネルギーも大きくなると考えられる。このように、間隙水の構造や物性の研究は実効拡散係数の設定値の検証に役立つ。

圧縮ベントナイトの間隙水の構造や物性の変化は、粘土鉱物—水の相互作用に起因するものと考えられる。粘土鉱物と水の相互作用については、X 線、中性子線回折法、分光学的測定等による多くの研究があり、間隙水の構造や物性が自由水とは異なることが報告されている(Sposito and Prost, 1982; 佐藤, 1996)。水素結合構造などの水の静的な構造は、赤外分光法や誘電緩和分光法、X 線、中性子線回折法などにより研究されている。これらの研究によれば、層間の水分子は、水分子間およびスメクタイト表面の酸素との水素結合のため構造化されている。また、この構造は層間の陽イオン種にも依存し、スメクタイトの水和において交換性陽イオンが重要な役割を果たしていると考えられている。動的な構造については、非弾性中性子散乱や核磁気共鳴分光法、分子動力学シミュレーションにより研究が行なわれてきた。NMR 法による粘土層間水の自己拡散係数の研究より、層間水の自己拡散係数は自由水のそれに比べ 1 桁程度小さく、また層間水の減少に従い小さくなる。このことは水素結合による層間水の構造化に起因すると考えられている。また、スメクタイトのコロイド分散液のように間隙に十分水があるような状態(含水率で 96.6 重量%)でも、間隙水の自己拡散係数が自由水のその 60%程度であるという報告がある(Nakashima et al., 1999)。分子動力学計算では、初期のころは計算機能力の制限から層間水程度の計算しか行なわれていないが、最近では層間距離が 10nm 程度の間隙水の計算が可能となり、間隙の水分子の自己拡散係数が粘土—水界面に近づくに従い減少することが報告されている(市川他, 1999)。また、粘土鉱物—水の相互作用の影響が及ぶ範囲についてもいくつかの研究があり、その範囲は粘土鉱物の種類により異なることがわかっている(Sposito and Prost, 1982)。FT-IR や NMR による研究では、3-八面体スメクタイトであるヘクトライトでは層間水の構造化が起こっているのは粘土表面の水 1 分子ないしは 2 分子程度であるが、2-八面体スメクタイトであるモンモリロナイトでは表面から 10 分子程度離れた分子にも影響が及んでいる。圧縮ベントナイトの粘土鉱物はほとんどが Na-モンモリロナイトであることから、圧縮ベントナイトの間隙水の構造や物性は自由水とは異なるかと推定される。

本研究では含水したベントナイト間隙水のラマン分光測定を行ない、間隙水の水素結合構造の変化より粘性について検討した。これまでの FT-IR や NMR による粘土—水相互作用の研究は、粘土鉱物の層間水や水和水程度の極めて低い含水率がコロイド状態のような極めて水が多い条件でしか行われていなかった(Sposito and Prost, 1982)。これに対して、ラマン分光法では、試料の形状の制限が少なく、また赤外分光法と異なり水が多くても測定が可能であるため、ベントナイトの圧縮密度や含水率と間隙水の構造の研究において利点が多い。

ラマンスペクトルは水素結合構造などの水の静的な状態を反映するため、水の構造研究に多く利用されている研究手法である(Warlafen et al., 1986; Giguere, 1992)。自由水のラマンスペクトルは試料温度により変化し、低温ほど水素結合が強い水分子が多いことが知られている(Warlafen

et al., 1986, Hare and Sorensen, 1992). 自由水のラマンスペクトルには、 2800cm^{-1} から 3800cm^{-1} にかけて幅の広い吸収帯が観測され、温度が 70°C から 3°C に低下するにつれて、 $2800\sim 3425\text{cm}^{-1}$ の吸収帯のラマン散乱強度は増加し、 $3425\sim 3800\text{cm}^{-1}$ の吸収帯強度は減少する。前者は水素結合が強い OH 伸縮振動子に対応し、後者は水素結合の弱い OH 伸縮振動子に対応しており、スペクトルの温度変化は、これらの状態の割合が温度とともに変化するためであると考えられている。また、水素結合と水の粘性には関係があると考えられており、ラマンスペクトル強度から水素結合を形成する水分子の割合を見積もり、水の粘性との関係式を求める試みもなされている (Walrafen and Chu, 1991)。

本報では、含水状態のベントナイト(含水率 75~98 重量%)のラマン測定を行なった結果を紹介する。含水ベントナイトの間隙水と自由水のラマンスペクトルは異なっており、間隙水の水素結合状態や粘性が自由水と異なるということを示唆している。また、本研究で使用したラマン分光測定システム、NR-1800による水のラマンスペクトル取得方法についても紹介する。測定は、測定条件、試料状態、蛍光の低減、および検出器の設定に注意して行われた。付録では水のように広い波数領域のスペクトルを取得する際に使用した自作のスペクトル結合プログラムについて解説する。

2.実験方法

2.1 ラマン測定について

ラマン分光測定の原理について簡単に紹介する。単一の振動数(ν_i)を持つレーザー光を物質に照射し散乱光を分光観測すると、入射光と同じ振動数を持つレイリー散乱(弾性光散乱)のほかに、 $\nu_i \pm \nu_R$ の振動数を持ったラマン散乱(非弾性光散乱)が観測される。この ν_R をラマンシフトと呼び、定温・定圧条件であれば物質および化学結合により固有の値となる。ラマンシフトの振動数は、化学結合の偏角振動、伸縮振動、回転運動の振動数を示すため、ラマンシフトを詳しく解析することで、物質の同定や化学結合状態の変化に関する知見を得ることができる。ラマン散乱に関する詳しい解説は、“ラマン分光法”(日本分光学会測定法シリーズ17)を参照していただきたい。

ラマン分光測定装置は核燃料サイクル開発機構 東海事業所 処分研究部 地層処分基盤研究施設(ENTRY)に設置されている日本分光社製の NR-1800 ラマン分光光度計を使用した。励起レーザーは Ar レーザー(514.5nm)で、検出器はフォトマルチメーター(PMT)もしくは CCD マルチチャンネル検出器から1つを選択する。分光器は、PMT 検出器使用時にはトリプルモノクロメーターを使用し、CCD 検出器使用時には F・シングル分光器システム(トリプル分光器のうち前置きの2つをフィルター分光器とする方式)を採用している。装置の制御操作はパソコン上の専用ソフトウェアを使用して行なう。試料測定はマイクロモード(顕微モード、反射測定のみ、対物レンズ倍率は 4 倍、20 倍、50 倍(短焦点および長焦点)、100 倍)またはマクロモード(反射および90度散乱測定

が可能、対物レンズ倍率は 1 倍)で行なうことができる。この研究では、Ar レーザー(514.5nm)、CCD 検出器を使用してマイクロモード、後方散乱で測定を行なった(第 1 図)。レーザー出力は 200 mW で減光器は使用していない。対物レンズには倍率 50 倍の長焦点レンズを使用した。分光器への入射スリット幅は 500 μm に設定した。したがって、分光器の理論分解能は 13cm^{-1} と計算される。ラマンシフトの較正はシリコンの 520cm^{-1} のラマンピークで行なった。CCD 露光時間は試料スペクトルの強度にあわせて 1 秒から 2 秒の間で設定し、積算回数は 10~20 回に設定した。測定時の温度は $24\sim 26^{\circ}\text{C}$ で、相対湿度は 24~29RH%であった。

CCD 検出器は水平方向 1100 個 \times 垂直方向 約 200 個の素子からなっており、1 度に最大約 500cm^{-1} 程度の領域のスペクトルをとることができる。しかし、水のスペクトルは、 $2500\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の広い領域にわたって分布するため、1 回の測定で水のスペクトルを取得することはできない。そこで、中心波長を 100cm^{-1} ずつ移動させて測定を行ない、自作のスペクトル結合プログラムにより $2400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の広範囲のスペクトルを得ている(付録参照)。

中心波長を変えて測定を行なう場合、蛍光スペクトルの時間変化と CCD 検出器の素子感度の空間分布に注意しなければならない。測定を始めた当初、2つの中心波数が異なるスペクトルを重ねあわせたときに重複する波長領域で散乱強度が著しく異なり、またスペクトルの形状が大きく変化することがあった。これまでの検討で、この問題は測定前のレーザー照射により蛍光スペクトルをできる限り除去し、CCD 検出器の各素子の感度が同程度である領域のデータのみを採用することで改善できることがわかっている。蛍光は粘土やカバーガラスより発生しており、ラマンスペクトルのバックグラウンドとして全体の強度を増加させる。蛍光スペクトルの強度はレーザー照射により時間とともに減少していくため、中心波数を変えて測定を行なったときに、2 回の測定でレーザー照射時間が異なる。したがって同じ波数の重複領域でもラマン散乱強度が大きく異なると考えられる。測定前にあらかじめ試料に励起レーザーを長時間(15 分から 1 時間程度)照射すると、蛍光スペクトルの強度は照射前の 2 分の 1 程度に減少し、時間変化はほぼなくなる。また、対物レンズの倍率を高くすることも蛍光の低減に効果的である。一方、CCD 検出器の感度の空間分布については、全検出器領域中で検出感度が比較的同程度である領域を試行錯誤的に選ぶことで回避した。今回使用した装置についてのみ言えることであるが、水平方向 1100 チャンネル中で感度のばらつきが少ない領域は 600 チャンネルから 1000 チャンネルの間であることがわかった。これ以外のチャンネルでは CCD の端にいくほど検出感度が低下し、最低で上記領域の 60%程度となる。また、検出感度のばらつきは検出器への入射強度が高いほど顕著になるため、露光時間をなるべく短くすることと前述の蛍光の低減が効果的である。以上のことを考慮に入れて、経験的に入射強度が 10 未満になるように露光時間は数秒程度に設定し、スリット幅が 500 μm の条件で 600~1000 チャンネル領域の測定データを採用している。

以上の操作を行なったが、測定前のレーザー照射でも蛍光を完全に除去することはできなかったため、ベースライン補正を行なった。蛍光スペクトルは極めて幅が広く、 $2000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の領域では低波数側ほど強度が高いため、全体として右上がりのスペクトルになる。この傾向は低含水率のものほど顕著である。補正は、複数の点の間($4000, 3725, 2600, 2400\text{cm}^{-1}$)で直線のベース

ラインを適用して行なった。

2.2. 測定試料

ベントナイト試料としてクニピアFを使用した。クニピアFは98~99重量%がNa-モンモリロナイトで構成されており、石英、方解石等の2次鉱物は極めて少ない(Ishikawa et al., 1990)。クニピアFをイオン交換水および0.5M NaCl水溶液(海水のイオン強度に相当)と混合したものを20分間超音波洗浄機にかけ、その後、ガラス瓶に2ヶ月程度保管し十分含水させた。調整した試料の含水率(重量%)は75重量%~99重量%であったが、これらのうち凝集、沈殿が起こった試料および均質に含水しなかった試料はラマン測定には使用しなかった。

測定セルは、ステンレス製で内径4mmの試料室の上部に蒸発の防止のためカバーガラスをかけた。カバーガラスは顕微鏡観察用に市販されているもので、厚さは約0.18mmである。カバーガラスのラマンスペクトルを第2図に示す。2000 cm^{-1} ~4000 cm^{-1} の領域の散乱強度は幅が広く、また強度は測定試料の100分の1程度と極めて弱く水のスペクトルには影響を与えないとみなすことができる。

3. 実験結果

ラマン測定に使用する試料を選定するために試料の分散状態の観察を行なった。観察は分散液作成後2ヶ月経過した時点で試料を振とうし1日静置した後に行なった(第1表)。イオン交換水と混合した試料については、含水率99重量%の試料では沈殿が確認されたが、その他の試料はゾル状(98重量%)もしくはゲル状(95, 90, 80, 75重量%)であった。一方、NaCl溶液の分散液は、99から90重量%の条件の試料は明らかに凝集し、溶液相とゾル相に分離しているが、80, 75重量%の試料は完全に分離はしていなかった。以上の観察より、イオン交換水を混合した試料で含水率98, 95, 90, 80, 75重量%の試料についてラマン測定を行なった。また、NaCl水溶液を交差した試料のうち80, 75重量%の試料についても粒子が凝集している可能性があるが測定に使用した。

クニピアF間隙水のラマンスペクトルは自由水とは大きく異なり、その形状は含水率およびイオン交換水とNaCl水溶液で異なる。第3図にイオン交換水を含水させた試料(a)および0.5M NaCl水溶液を含水させた試料(b)の2400~4000 cm^{-1} 領域のラマンスペクトルを示す。比較のため、スペクトル強度は3250 cm^{-1} のピーク強度で規格化した。イオン交換水のラマンスペクトルには、2600 cm^{-1} から3800 cm^{-1} 領域に水のO-H伸縮振動のブロードなピークが見られる。散乱強度のピークは3250 cm^{-1} 、3400 cm^{-1} 、3630 cm^{-1} に見られる。これらのピーク位置は、含水率によって変化する。3250 cm^{-1} のピークは、イオン交換水を含水させた試料については98, 95, 90重量%の条件ではおおよそ3250 cm^{-1} にあるが、80, 75重量%の条件ではそれぞれ3222 cm^{-1} と3234 cm^{-1} の位置にあり、高含水率時に比べ低波数側にシフトしている。一方、NaCl水溶液系の試料では3263 cm^{-1} にピークが見られるが、80重量%、75重量%の試料ではそれぞれ3225 cm^{-1} 、3228 cm^{-1} にピーク

があり, NaCl 水溶液に比べて低波数側にシフトしている. これらのピーク位置は, イオン交換水を含水させた試料と同程度の振動数であるといえる. このようにピーク位置は含水率により変化しているが, 以下ではこれらを 3250cm^{-1} のピークとして取り扱う. 3400cm^{-1} のピークについてはイオン交換水を含水させた試料ではほとんどの条件で約 3400cm^{-1} の位置にある (75 重量%は 3411cm^{-1}). NaCl 水溶液を含水させた試料については, 水溶液および 75 重量%でそれぞれ $3411, 3412\text{cm}^{-1}$ にピークが見られる. これらはイオン交換水を含水させた試料に比べ 10cm^{-1} 程度高波数側にあるが, 同程度とみなされる. ただし, 80 重量%の試料だけは 3449cm^{-1} にピークがあり, 他の試料とは大きく異なる. 3630cm^{-1} のピーク位置は含水率および液性に対してほとんど変化していない. 乾燥したベントナイトのラマンスペクトルでは, 3150cm^{-1} にピークを持つブロードなピークと 3620cm^{-1} に弱いピークが見られるが, 3400cm^{-1} に相当するピークは確認できなかった. これらは層間水のピークであると考えられる.

ピーク強度は含水率に依存して変化しており, イオン交換水を含水させた試料では 3250cm^{-1} あたりのピークにくらべ 3400cm^{-1} のピーク強度が大きい, 試料の含水率が低下するにつれて 3400cm^{-1} のピークが相対的に減少する. 2つのピーク強度比 ($3250\text{cm}^{-1}/3400\text{cm}^{-1}$) は, 含水率の減少に従い 0.97 (イオン交換水) から 1.1 (75 重量%) まで増加している (第 4 図). 一方, NaCl 水溶液のピーク強度比は 0.92 だが, 含水率 80 重量%, 75 重量%の試料では 1.24, 1.30 と著しく増加している. また, イオン交換水を混合した試料と NaCl 水溶液を混合した試料でスペクトルを比較すると, イオン交換水混合試料のほうが同じ含水率でもピーク強度比が小さく, 3250cm^{-1} のピークが相対的に小さい.

4. 結果の考察

$2600\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 領域の OH 伸縮振動領域のスペクトルからは水分子間の水素結合構造などを推定することができる. これまで, 水のラマンスペクトルと水素結合構造については多くの研究が行なわれている (eg. Walrafen et al., 1986; Hare and Sorrensen 1992). 水のラマンスペクトルでは 3250cm^{-1} , 3400cm^{-1} , 3630cm^{-1} にラマン散乱ピークが確認でき, これらは水素結合状態の異なる水に帰属されている. 一般的にピーク位置は水素結合の強さに関係があり, 低波数のピークほど水素結合が強い水分子によるラマン散乱であると考えられている. 水のラマンスペクトルは, 水素結合がほとんどない水蒸気では 3650cm^{-1} の伸縮振動数を持つが, 水素結合が強い氷 (Ih 相) では 3200cm^{-1} に最大強度を持つ特徴的なピークが見られる. 一方, 液体の水では 3400cm^{-1} と 3250cm^{-1} にピークが見られる. Giguere (1984) によれば, 3200cm^{-1} 周辺のピークは直線的に配列した水分子間の強い水素結合を形成している水分子に, 3615cm^{-1} 周辺のピークは水素結合が弱い水分子に, そして 3430cm^{-1} のピークはこれらの中間的な強さで複数の水素結合 (bifurcated hydrogen bonds) を形成する水分子のピークに帰属されている. Walrafen et al. (1986) ではピークについての帰属は行われていないが, 温度を変化させたときの差スペクトルの様子から, 3425cm^{-1} の等吸収点より高波数領域のラマン散乱 (ピークは約 3600cm^{-1}) は水素結合を形成していな

い OH 伸縮振動子によるもので、一方、 3425 cm^{-1} 未満のラマン散乱(ピークは約 3200 cm^{-1})は水素結合を形成している OH 伸縮振動子によるものであるとされている。

この研究で見られたような含水率に対するラマンスペクトルの変化は、温度を低下させたときの自由水のラマンスペクトル変化とよく似ている。自由水のスペクトルは、温度が 70°C から 3°C に低下するにつれて、 $2800\sim 3425\text{ cm}^{-1}$ 領域の散乱強度は増加し、 $3425\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 領域の散乱強度は減少する。Walrafen et al. (1986)はこれらの変化は水素結合の強い OH 振動状態(HB)と、水素結合が比較的弱い OH 振動状態(NHB)の2種類の水素結合状態があり、温度によりこれらの状態間である種の化学種交換が起こっていると考えた。すなわち、温度が低いと強い水素結合を形成する水が多く、逆に温度が高いと強い水素結合の水が水素結合の弱い水に変化する。この考えに基づけば、含水したクニピア F のラマンスペクトルは含水率が低いほど 3250 cm^{-1} あたりの強度が相対的に増加していることから、自由水に比べ強い水素結合を形成している水分子が多いと考えられる。また、イオン交換水を混合した試料と NaCl 水溶液を混合した試料で 80, 75 重量%の試料で比較した場合、NaCl 水溶液系のほうが 3250 cm^{-1} のピーク強度が相対的に大きく、水素結合の強い水分子の割合が多いと考えられる。

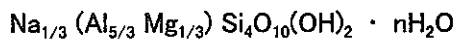
低含水率条件における 3250 cm^{-1} のピークの低波数シフトは、水分子間距離の減少すなわち水素結合力の増大を示唆していると考えられる。一般的な化合物では、OH 伸縮振動数は酸素—酸素間距離(水素結合距離)が短くなるにつれ低波数側にシフトする(e.g. Nakamoto et al., 1955)。 3250 cm^{-1} のピークはイオン交換水系、NaCl 水溶液系のどちらについても含水率が 80 重量%, 75 重量%の条件では、 3220 cm^{-1} 程度まで低波数側にシフトしているから、含水率の減少に従い水分子間距離が減少し、水素結合力が増大していることが予測される。また、乾燥したクニピア F の層間水のピーク位置は 3150 cm^{-1} にあることから、より強い水素結合が形成されていると考えられる。

以上のような含水率の低下に伴う粘土間隙水のスペクトル変化は、粘土鉱物—水界面における相互作用によるものと考えられる。ここでは、間隙水における粘土鉱物の影響がおよぶ範囲について検討する。粘土—水界面における相互作用としては、水分子と粘土表面の酸素が水素結合を形成することが挙げられる。この影響の範囲は水 1 分子程度の範囲であると考えられる(第 5 図(a))。相対湿度 25%で測定したクニピア F には、層間に水の層が 1 層程度形成されていると考えられることから、この試料のラマンスペクトルは粘土表面に水和した水のラマンスペクトルであるとみなすことができる。この水和水のスペクトルは 3150 cm^{-1} 周辺のピークが顕著であることから、表面に水和した水は水素結合が強い水であると考えられる。したがって、含水率が低下すると間隙に存在する水が少なくなり、表面近傍の水和水の割合が相対的に増加するため、 3200 cm^{-1} 周辺のピーク強度が相対的に増加したと考えることができる。一方、表面から離れた位置にある水の構造は自由水に近い可能性がある。

そこで、間隙水中の水和水の割合を見積もり、表面の直接的な影響を受けていない間隙水の構造について大まかに検討したところ、低い含水率では水和水を除く間隙水でも水素結合を形成する水分子が多い可能性が示唆された。水和水の割合は、間隙中で水和層の厚さと間隙サイズにより評価した。

$$\text{水和水の割合} = \text{水和層の厚さ[nm]} / \text{間隙サイズ [nm]}$$

表面の水和層の厚さは、湿度を制御した室温での XRD 測定より 0.3~0.5 nm 程度と見積もることができる (Sato et al., 1992). 間隙サイズは含水率と粘土表面積から見積もった (第 2 表). 間隙サイズの見積もりを行なう際に仮定した粘土の分散構造とその基本単位を第 5 図 (b) に示す. ここでは、粘土のシートが向かい合っており、また粒子は粘土シート一枚にまで均一に分散していると仮定した. したがって、0.5MNaCl 水溶液を含水させた試料では凝集が起こっている可能性があるため、ここで見積もった間隙サイズを適用することはできない. ベントナイトは水で飽和しており、粘土層間に水分子が均一に分布している仮定とした場合、含水した Na 型モンモリロナイトの化学式は理想的に次のようにあらわされる.



含水率より式量あたりの粘土に水和した水分子数 (n) を第 2 表に示す. 水和水分子数をもとに層間距離 (d) [m] を次の式により見積もった.

$$d = \frac{V_m \times (n / N_A)}{(A_s \times M_{\text{smectite}}) / 2}$$

A_s は比表面積で、ここでは $8.0 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ とした (粘土ハンドブック, 第 2 版). M_{smectite} は前述の式量から計算したスメクタイト 1 分子の重量で、 A_s との積より 1 分子あたりの表面積は $4.9 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ と求められる. 端面の面積は底面に比べ十分小さいので、底面の面積は表面積の 2 分の 1 とみなして、 $2.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ と計算される. V_m は間隙水のモル体積で自由水のそれに等しいと仮定した ($1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$). n は水和している水分子数で N_A はアヴォガドロ数である. 含水率 98 重量% の試料では、層間距離は 120 nm 程度であるが、含水率の低下とともに急激に減少し、75 重量% では 7nm 程度となる (第 2 表). したがって、間隙水中の水和水の割合は、含水率 98 重量% で 0.3% で、含水率 75 重量% では約 6% と計算される. 第 4 図で求めたピーク強度比より、水和水による 3250cm^{-1} のピーク強度への寄与を次の式で補正して、表面から離れた位置にある間隙水の水素結合構造を推定した.

$$\text{補正ピーク強度比} = \text{ピーク強度比} \times (1 - \text{水和水の割合})$$

水和水は主に 3250cm^{-1} のピーク強度を増加させるため、 3250cm^{-1} のピーク強度を水和水の割合に応じて差し引いた. 補正されたピーク強度は、含水率 98 重量% では 0.98 で、含水率 75 重量% では 1.03 であった. 含水率 98 重量% の試料のピーク強度比はイオン交換水のそれに近く、水和

水を除く間隙水のほとんどはバルク水に近い構造を持っていると考えられる。一方、含水率 75 重量%の試料では、水和水の寄与を考慮したとしても、ピーク強度比がイオン交換水と異なる。また、含水率 80 重量%の試料についても結果は同様であった。0.5M NaCl 水溶液を含水させた 75 重量%、80 重量%の試料では粘土粒子が凝集している可能性があるため、補正を行なわなかった。以上の考察より、10nm よりも狭い間隙にある水は自由水に比べ強い水素結合を形成する水分子が多く、粘性が高いと考えられる。この要因として、界面付近の静電ポテンシャル分布による水分子間距離の変化が挙げられるが、その詳細については現在検討を行なっているところである。

多重バリアシステムで緩衝材として用いられるケイ砂混合ベントナイト中の間隙水も自由水とは異なると予測される。ケイ砂混合ベントナイトのケイ砂混合率を 30 重量%、ベントナイトをクニゲル V1 とし、圧縮密度を $1.6\text{Mg}/\text{m}^3$ とすると、有効粘土密度は $0.9\text{Mg}/\text{m}^3$ と計算され、粘土集合体の含水率は 40~50 重量%程度と見積もられる。含水率 40 重量%の時の間隙サイズは 2nm 程度と計算されるので、この圧密条件の間隙水は自由水に比べ水素結合を形成する水が多く、粘性も高いと考えられる。したがって、緩衝材中の間隙水拡散係数は自由水拡散係数に比べ小さく、また拡散の活性化エネルギーが高くなると考えられる。海水のようにイオン強度が高い間隙水については、今回検討を行っていないが、スペクトルの変化の様子から考えて、同様に自由水とは異なる構造、物性を持つと考えられる。

今後、今回よりも低い含水率である圧縮ベントナイトの間隙水のラマン測定を行ない、間隙水の水素結合構造の変化の有無を検討する。また、温度により水の構造は大きく変化するため、処分地の周辺の岩盤温度を考慮して、室温から 60°C までの温度範囲でラマン測定を行なう予定である。

5. まとめ

イオン交換水、0.5M NaCl 溶液を含水させたベントナイトの間隙水のラマン分光測定を行ない、間隙水の構造の推定を試みた。

1) 分析方法について

粘土、ガラスは蛍光を発するため、測定時に蛍光の低減の工夫が必要である。測定前に 15~60 分程度のレーザー照射を行ない、測定は高倍率で行なうことが効果的である。CCD 検出器使用時には、検出感度の差が少ない領域で測定を行なう。

2) 間隙水のラマンスペクトルについて

間隙水のラマンスペクトルは含水率が低いほど、 3250cm^{-1} 付近のピーク強度が相対的に大きく、水素結合の割合が多い。粘土表面の水和水を考慮した場合、大きさが 10nm 以下の間隙にある水は自由水よりも水素結合を形成する水が多いと予測される。また、間隙水のイオン強度が海水のように高い場合も同じような傾向となる。

3) 緩衝材の間隙水の構造・物性について

ケイ砂混合ベントナイト(ケイ砂混合率 30 重量%, 圧縮密度 $1.6\text{Mg}/\text{m}^3$)の粘土の含水率は 40~50 重量%と推定されるため, 間隙水の構造や物性は自由水とは異なると考えられる。したがって, 拡散物質の間隙水拡散係数は自由水拡散係数よりも小さく, 活性化エネルギーが増加している可能性がある。

6. 謝辞

本研究を発表できたことは, 関係者各位のご協力の結果であり, 感謝いたします。本研究は核燃料サイクル開発機構(JNC) 東海事業所 地層処分基盤研究施設において行われました。東京工業大学 理学部 地球惑星科学科の河村雄行教授には, 実験結果について議論していただき, 間隙水の構造や粘性等についてコメントをいただきました。核燃料サイクル開発機構佐藤治夫副主任研究員には, 粗稿を査読していただき, 研究結果の重要性について議論していただきました。日本分光株式会社の久保女史には, 蛍光の低減やスペクトル取得方法について適切なアドバイスをいただき, 測定技術を向上させることができました。

7. 参考文献

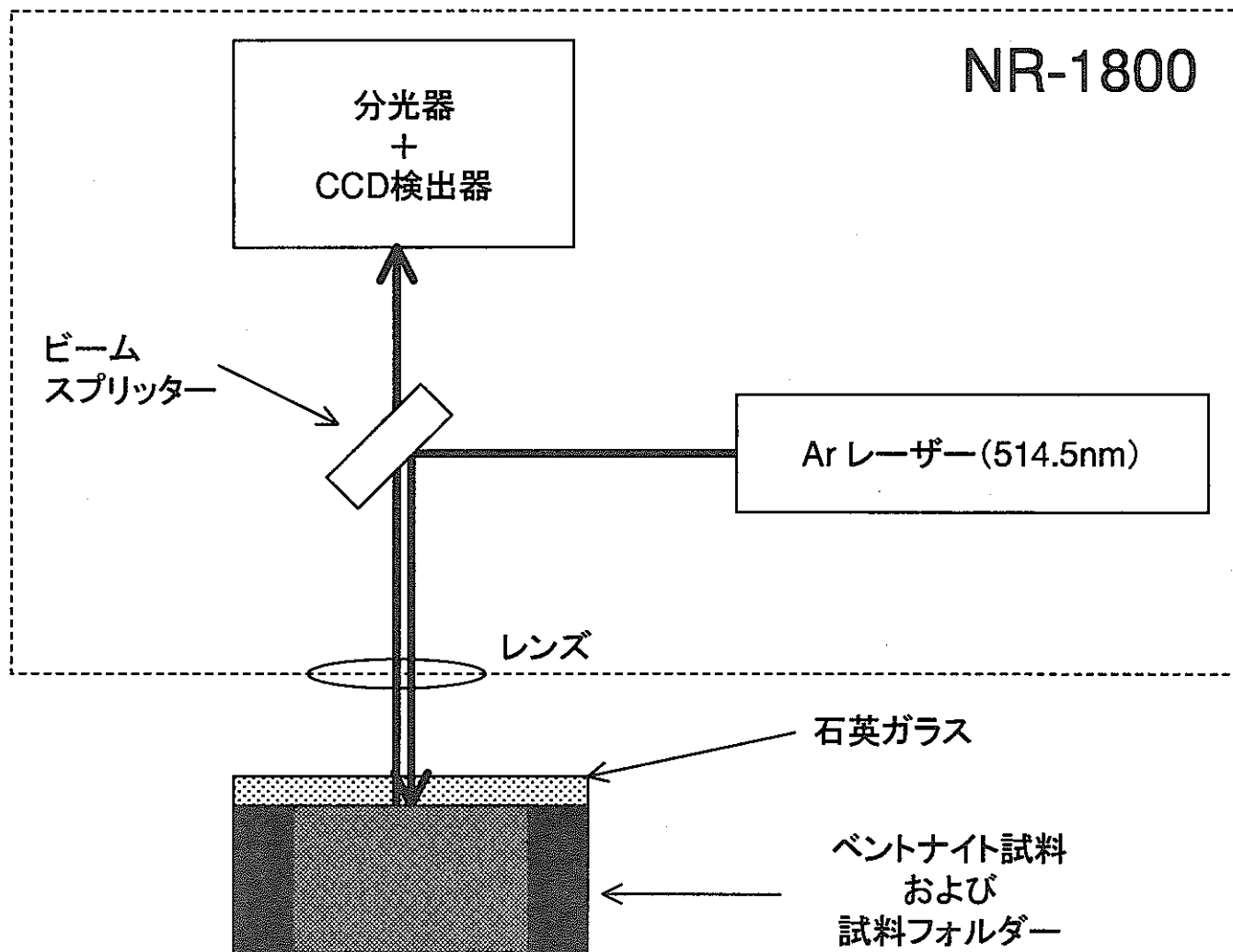
- 核燃料サイクル開発機構, 『わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性』
—地層処分研究開発第2次取りまとめ—, 分冊 2, (1999)
- 粘土ハンドブック, 第2版, 日本粘土学会編, 技報堂出版
- ラマン分光法, 日本分光学会測定法シリーズ 17, (第2版), 濱口宏夫, 平川暁子編, 学会出版センター, 第2章
- Giguere, P.A., Bifurcated hydrogen bonds in water. *J. Raman Spectrosc.*, 15, 354-359, (1984)
- Hare, D.E. and Sorensen, C.M., Interoscillator coupling effects on the OH stretching band of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 96, 13-22, (1992)
- 市川康明, 河村雄行, 中野政詩, 北山一美, 分子シミュレーション法と均質化法の結合解析. 高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材挙動への適用. *日本原子力学会誌*, 41, 88-97, (1999)
- Ishikawa, H., Amemiya, K., Yusa, Y. and Sasaki, N., Comparison of fundamental properties of Japanese bentonite as buffer material for waste disposal. *Proc. of 9th International Clay Conference, Sci. Geol. Mem.*, 87, 107-115, (1990)
- Kozaki et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 33, 522-524, (1996)
- Nakamoto, K., Margoshes, M., Rundle, R. E., Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6480-6488, (1955)
- Nakashima, Y., Mitsumori, F., Nakashima, S. and Takahashi, M., Measurement of self-diffusion coefficients of water in smectite by stimulated echo ¹H nuclear magnetic resonance imaging. *Appl. Clay Sci.*, 14, 59-68, (1999)
- 佐藤治夫, 芦田敬, 小原幸利, 油井三和, 梅木博之, 石黒勝彦, ベントナイト及び岩石中での核種の実効拡散係数. *PNC TN8410 92-164*, (1992)
- 佐藤努, 粘土鉱物の水和と吸着水の構造. *鉱物学雑誌*, 25, 99-110, (1996)
- Sato, T., Watanabe, T. and Otsuka, R., Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays Clay Mineral.*, 40, 103-113, (1992)
- Sposito, G. and Prost, R., Structure of water adsorbed on smectites. *Chem. Rev.*, 82, 554-572, (1982)
- 上平恒, 水の分子工学, 講談社サイエンティフィク, 46~77, (1998)
- Walrafen, G.E. and Chu, Y.C., Shear viscosity, heat capacity, and fluctuations of liquid water, all at constant molal volume. *J. Phys. Chem.*, 95, 8909-8921, (1991)
- Walrafen, G.E., Fisher, M.R., Hokmabadi, M.S. and Yang, W.-H., Temperature dependence of the low- and high-frequency Raman scattering from liquid water. *J. Chem. Phys.*, 85, 6970-6982, (1986)

第1表. 試料の分散状態の観察. O…分散している, X…凝集沈殿している. 分散している試料について測定を行なった.

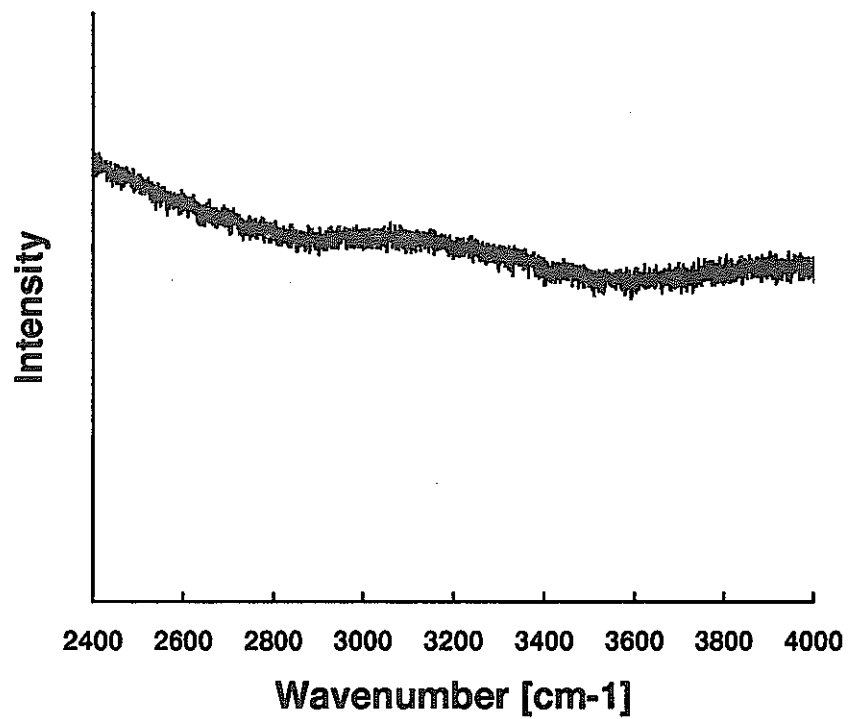
含水率 [重量%]	イオン交換水 含水試料	0.5M NaCl 水溶液含 水試料
99	X	X
98	○	X
95	○	X
90	○	X
80	○	○
75	○	○

第2表. 含水率より見積もった式量の粘土分子あたりに水和した水分子数, 粘土粒子間距離

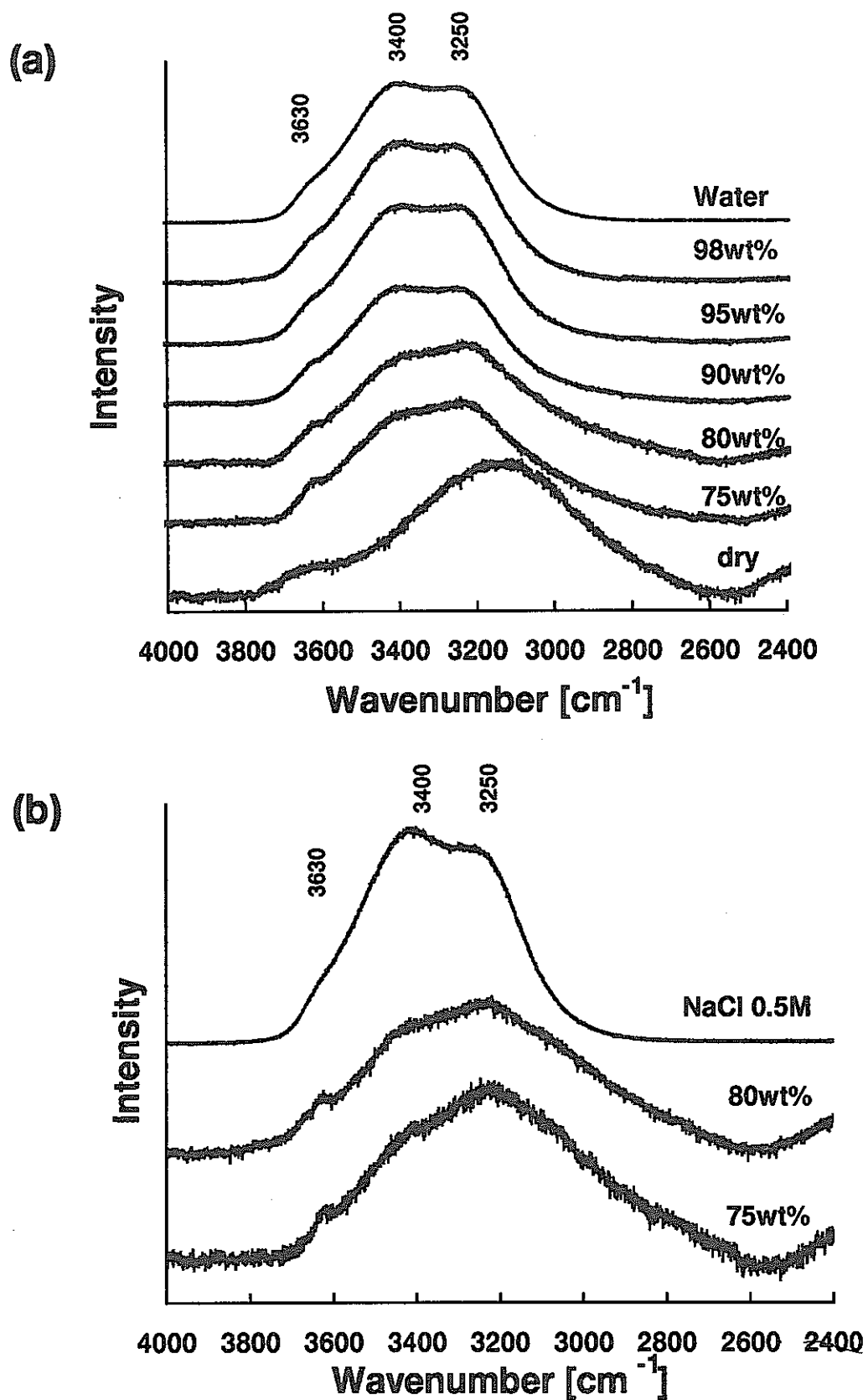
含水率 [重量%]	水分子数 [個]	粒子間距離 [nm]
99	2037	244
98	1000	120
95	385	46.2
90	185	22.2
80	81	9.7
75	61	7.3



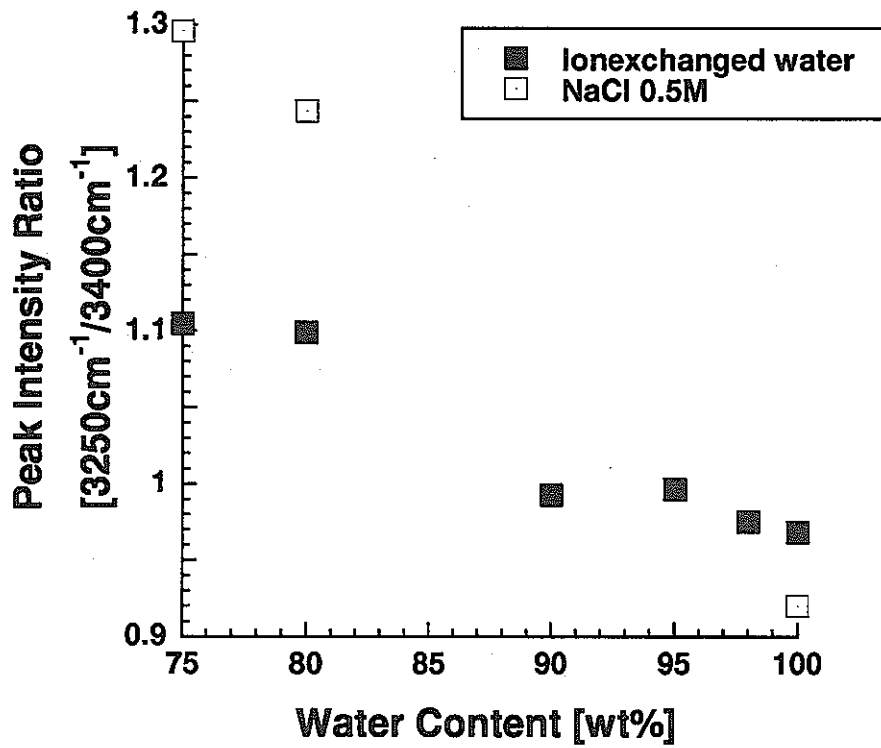
第1図. ベントナイト間隙水のラマン分光測定光学配置模式図



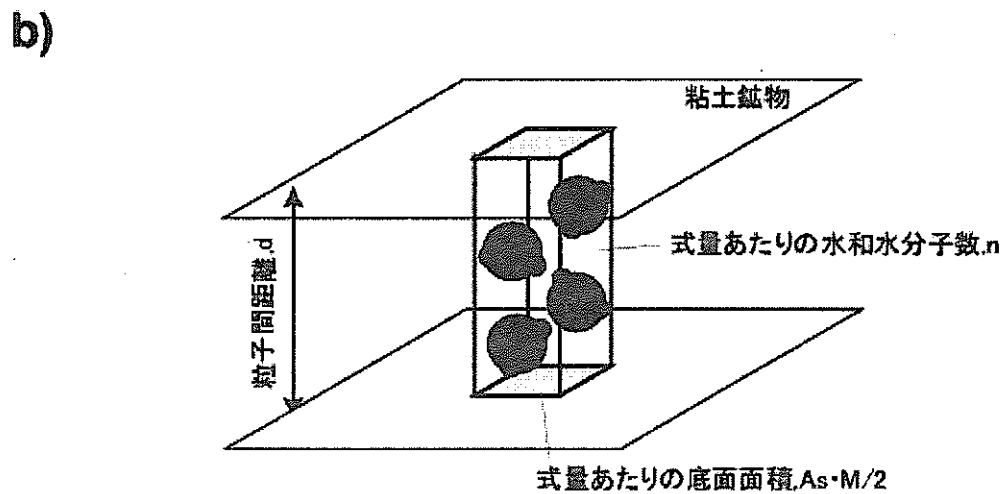
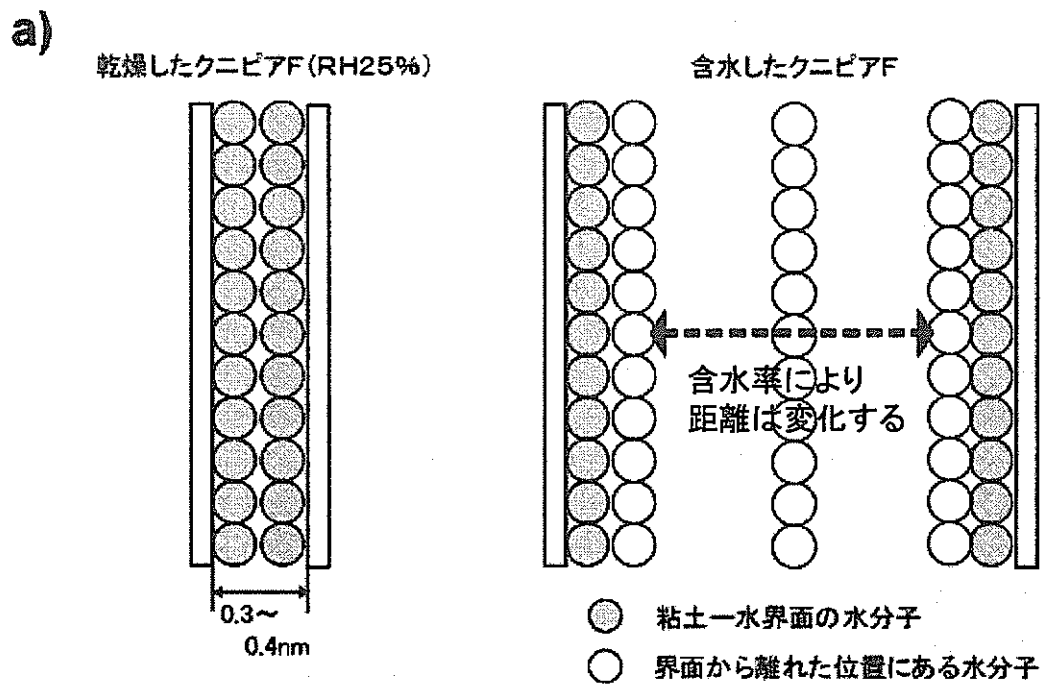
第2図. カバーガラスのラマンスペクトル



第3図. 含水ベントナイトの間隙水および層間水 (25RH%) のラマンスペクトル. スペクトル上の数字はおおよそのピーク位置, スペクトルの右側の数字は含水率を示す. (a)イオン交換水を含水させた試料. 含水率の低下に伴い 3250cm^{-1} 周辺のピーク強度が増大する. (b) 0.5MNaCl 水溶液を含水させた試料.



第4図. ピーク強度比(3250cm⁻¹/3400cm⁻¹)と含水率の関係. ピーク強度比は含水率の低下に伴い増加する. 0.5MNaCl水溶液を含水させた試料のほうが強度比が高い.



第5図. ベントナイトの間隙水と層間水の構造模式図。(a)と粒子間距離の見積もりで仮定した構造と変数の対応関係 (b)

付録

ラマンスペクトル結合プログラム Ramanspc.bas について

CCD 検出器で取得可能な波数領域(最大 500cm^{-1})を超える範囲のスペクトルを取得する場合、自作のラマンスペクトル結合プログラム Ramanspc.bas により測定波数領域が異なる複数のスペクトルを結合している。ここでは、Ramanspc.bas の解説と使用法および使用時の注意点について記述する。

Ramanspc.bas (付-A)は、手続き型の BASIC プログラムで、F-BASICv6.3 によりコンパイルした。実行ファイル Ramanspc.exe を DOS プロンプトより実行する。プログラムの実行には EXE ファイル以外に、DLL ファイル F1a0rn50.dll(c:\¥Windows¥win32 フォルダに入れる)が必要である。このファイルは F-BASIC インストール時に自動でインストールされるほか、すでにインストールされてるコンピュータからコピーしてもよい(このファイルの頒布は許可されている)。以下にプログラムの流れと Ramanin.txt のパラメーターの解説を示す。

(1) 結合条件およびスペクトルデータの読み込み

結合の条件を、入力ファイル Ramanin.txt より読み込んだ後、スペクトルデータを読み込む(例参照)。プログラムを実行すると、まず、作業ディレクトリの指定の入力を求められる。作業ディレクトリには、ラマンスペクトルデータの他に入力ファイル Ramanin.txt が必要である(付-B)。スペクトルデータのファイル名は“中心波数”.txt である。スペクトルデータは、NR-1800 付属のスペクトル解析ソフトで、“名前を変えて保存”よりテキスト形式を選択し保存したものに限る。ファイル名は高い中心波数から入力していく。ファイルの最後に改行コードを入れてはいけない。未補正のスペクトルを画面に出力する。

(2) 不要なスペクトル領域の切り取り

CCD 検出感度が不安定なスペクトルの端部 100cm^{-1} 程度を切り取る。切り取る領域は実験者が判断し、Ramanin.txt の cut_off と cut に書き込む。パラメーター cut_off には、切り取る領域サイズを波数で入力する。cut は切り取る領域を高波数側(high)または低波数側(low)のどちらかを指定し入力する。付-B では、低波数側を 50cm^{-1} 切り取るために、cut_off は 50 とし、cut は小文字で low とした。切り取り後、修正したスペクトルを画面に出力する。

(3) 重複領域の強度差の計算

重複領域を検出し強度の差を計算する。2つの重なるスペクトルのそれぞれ同じ波数で強度を比較するのが理想的であるが、実際にはデータ間隔が中心波数によりわずかつ異なるため、比較的近い波数で強度を計算している。その波数の許容範囲を Ramanin.txt の dif_rs に波数単位で入力する。中心波数が $2000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ では 0.25cm^{-1} 程度に、 $520\sim 1000\text{cm}^{-1}$ では 0.50cm^{-1} に設定するのがよい。雑音の影響を低減するため、強度差の計算には重複領域の 5 ポイントの平均値を採用している。

(4) スペクトル強度の補正

(3)で計算した強度の差をもとに低波数側のスペクトルに補正をかける。補正後のスペクトルを画面に出力する。

(5) 重複するスペクトル領域の切り取り

低波数側の重複領域を切り取り補正されたデータを1つのスペクトルに結合する。結合後のスペクトルを画面に出力する。

(6) 結合スペクトルの書き出し

結合したスペクトルを出力ファイル Ramanout.txt にカンマ区切りで出力する。

実行画面には、Ramanin.txt に書かれている条件が出力され、その後、4つのスペクトルが出力される(付-C)。下から、未補正スペクトル、切り取り後のスペクトル、強度補正後のスペクトル、Ramanout.txt に書き出されたスペクトルに対応する。

スペクトル結合の際は以下の点に注意する。

- ・隣合うスペクトルが重複する領域は最低でも 100cm^{-1} 程度確保する。
- ・補正を最小限にするようにデータの取得方法を工夫する。未補正のスペクトルでそれぞれのスペクトルの強度差や形状が著しく異なるような場合、スペクトル結合を行なうことは大変危険である。このような場合、取得したスペクトルが蛍光の影響を受けていることが考えられるため、測定前のレーザー照射等による蛍光の除去や CCD 検出器のデータ有効領域の変更などの工夫をする必要がある。
- ・実行時にエラーが出る場合はまず最初に未補正スペクトルでスペクトルの欠損の有無等をチェックし、次に、dif_rs の設定値を大きくしてみる(最大 1cm^{-1} まで)。

付-A. RAMANSPC. BASのプログラムリスト

```

#####
#####          RAMANSPC.BAS for F-BASIC ver. 6.3          #####
#####          by Satoru SUZUKI                          #####
#####          for 2000 to 4000cm-1 range 2000.02.07      #####
#####          Import calc. condition from RAMANIN.TXT 2000.03.06 #####
#####          #####
#####
===== Difinition of Variables and Constants
'NDATA : data number
'NFILE : Number of data file
'NDAT(NF): number of data in the nfile-th file
'MDAT(NF): Higher limit of overlap range (MDAT of n-th file determined at n+1-th)
'WAVENUMBER : wavenumber
'INTENSITY : Raman Intensity
'CENTER$: Center wavenumber of Raman measurements
'CUTPOINT: Cut data points. 1 point corresponds to ca 0.4cm-1
===== parameters and constants
'----- dimension
dim WAVENUMBER(50,10000), INTENSITY(50,10000)
dim X(10000), Y(10000), RAMANSHIFT(10000), RAMANINTENSITY(10000)
dim CENTER$(50), NDAT(50), MDAT(50)
'----- Graphic parameters

XSIZE=600:YSIZE=400
XOFF=10:YOFF=400
===== main program
gosub *READ_RAMANIN
gosub *DATA_READ
gosub *DATA_CUT
gosub *COMBINE_SPC
gosub *FILE_EXPORT

stop

end

===== Subroutines
'-----
*READ_RAMANIN
input "Input your directry (ex. c:\raman¥)? ", DIRECTRY$

open "ramanin.txt" for input as #2
line input #2, A1$
line input #2, A2$
line input #2, A3$
line input #2, A4$
line input #2, A5$

TITLE$ = mid$(A1$, 15, 20)
CUTOFF = val(mid$(A2$, 15, 6))
CUTS = mid$(A3$, 15, 6)
dif_rs = val(mid$(A4$, 15, 6))

NFILE = 0
while eof(2)=0
NFILE = NFILE + 1
line input #2, A6$
CENTER$(NFILE) = left$(A6$,5)
wend

print TITLE$
print "CUTOFF[cm-1]: ", CUTOFF, CUTS
print "Search Resolution [cm-1]", dif_rs
print "Start", CENTER$(NFILE), "END", CENTER$(1)
print "Number of data file is ", NFILE

close #2

return
stop
end
'-----

```

```

*GPH_SETTING
  MAXX = val(CENTERS$(1))+250 : "250" means an interval between center and the higher end of the spectrum
  MINX = val(CENTERS$(NFILE))-250 : "250" means an interval between center and the lower end of the spectrum
  MAXY = MAXINT + 5
  MINY = MININT - 1
  'print MAXX, MINX, MAXY, MINY
  gosub *DRAW_AXIS

return
stop
end

```

```

-----
*DATA_READ

```

```

MININT = 50 : Insert Arbitrary value
MAXINT = 0 : MAXINT is the maximum intensity of the all spectra
print "Now reading data!"

for NF=1 to NFILE
  open DIRECTRY$+CENTERS$(NF)+".txt" for input as #1

  for I=1 to 18
    line input #1, HEAD$
  next I

  NDAT(NF) = 0

  while eof(1)=0

    NDAT(NF)= NDAT(NF) + 1:NDAT(nf) is the number of data in the nfile-th file.
    NDATA=NDAT(nf)

    line input #1, DATA$
    WAVE=val(left$(DATA$,6))

    if WAVE < 1000 then
      WAVENUMBER(nf,NDATA)=val(left$(DATA$,9))
      INTENSITY(NF,NDATA)=val(mid$(DATA$,10,10))
    else
      WAVENUMBER(nf,NDATA)=val(left$(DATA$,10))
      INTENSITY(NF,NDATA)=val(mid$(DATA$,11,10))
    end if

    if INTENSITY(NF,NDATA) >= MAXINT then MAXINT = INTENSITY(NF,NDATA)
    if INTENSITY(NF,NDATA) <= MININT then MININT = INTENSITY(NF,NDATA)
    'locate 2,2 : print nf,WAVENUMBER(nf,NDATA),INTENSITY(nf,NDATA)
  wend

  close #1

  next NF
  gosub *GPH_SETTING
' draw spectra
  for NF = 1 to NFILE
    SPCCOLOR = 1
    gosub *PLOT_SPECTRUM
  next NF
return
stop
end

```

```

-----
*DATA_CUT

```

```

  CUTPOINT = CUTOFF/0.4:1 point corresponds to ca. 0.4cm-1

  for NF = 1 to NFILE

    if cut$ = "low" then gosub *LOW_CUT
    if cut$ = "high" then gosub *HIGH_CUT
    'print ndat(nf)
    gosub *SEARCH_WAVENUMBER

    SPCCOLOR = 5
    YOFF = 360 :modified spectra moved up
    gosub *PLOT_SPECTRUM

  next nf
return

*LOW_CUT

```

```

for NPOINT = CUTPOINT+1 to NDAT(nf)
  WAVENUMBER(nf,NPOINT-CUTPOINT) = WAVENUMBER(nf,NPOINT):'cut CUTPOINT points at the top of the file
  INTENSITY(nf,NPOINT-CUTPOINT) = INTENSITY(nf,NPOINT)
next NPOINT

NDAT(NF) = NDAT(NF) - CUTPOINT

return

'search the same wavenumber

*SEARCH_WAVENUMBER
  if nf = 1 then return
  for I=1 to NDAT(nf-1)
    if abs(WAVENUMBER(nf,NDAT(nf)) - WAVENUMBER(nf-1,I)) < dif_rs then
      locate 2,3: print nf, I,WAVENUMBER(nf,NDAT(nf)), WAVENUMBER(nf-1,I)
      MDAT(NF) = I
      exit
    endif
  next I
  'print nf, mdat(nf)

return

*HIGH_CUT
  NDAT(nf) = NDAT(nf) - CUTPOINT : ' cut CUTPOINT points at the end of the file

  return
'-----
*COMBINE_SPC
'intensity correction

  for NF = 2 to NFILE

    gosub *DIFFERENCE

    for NPOINT = 1 to NDAT(nf)
      INTENSITY(nf,NPOINT) = INTENSITY(nf,NPOINT) + DINT
      'print WAVENUMBER(nf,NPOINT), INTENSITY(nf,NPOINT),
    next NPOINT

    SPCCOLOR = 15
    YOFF = 320 : ' modified spectra moved up
    gosub *PLOT_SPECTRUM

  next nf

  return
'-----
*DIFFERENCE
'DPOS1 = WAVENUMBER(nf-1,mdat(nf)) - WAVENUMBER(nf,NDAT(nf))      :'difference of wavenumber is less than 0.3cm-1
'DPOS2 = WAVENUMBER(nf-1,mdat(nf-3)) - WAVENUMBER(nf,NDAT(nf-3))
'DPOS3 = WAVENUMBER(nf-1,mdat(nf-6)) - WAVENUMBER(nf,NDAT(nf-6))
'DPOS4 = WAVENUMBER(nf-1,mdat(nf-9)) - WAVENUMBER(nf,NDAT(nf-9))
'DPOS5 = WAVENUMBER(nf-1,mdat(nf-12)) - WAVENUMBER(nf,NDAT(nf-12))
'print nf,dpos1,dpos2,dpos3,dpos4,dpos5

DINT1 = INTENSITY(nf-1,MDAT(nf)) - INTENSITY(nf,NDAT(nf))
DINT2 = INTENSITY(nf-1,MDAT(nf-3)) - INTENSITY(nf,NDAT(nf-3))
DINT3 = INTENSITY(nf-1,MDAT(nf-6)) - INTENSITY(nf,NDAT(nf-6))
DINT4 = INTENSITY(nf-1,MDAT(nf-9)) - INTENSITY(nf,NDAT(nf-9))
DINT5 = INTENSITY(nf-1,mdat(nf-12)) - INTENSITY(nf,NDAT(nf-12))
DINT = (DINT1 + DINT2 + DINT3 + DINT4 + DINT5)/5: ' average difference of intensity
'print nf, WAVENUMBER(nf,NDAT(nf)), DINT

  return
'-----
*DRAW_AXIS
'draw axis
  line (XOFF,YOFF)-(XSIZE)*MAXX/(MAXX-MINX)+XOFF,YOFF),pset
  line (XOFF,YOFF)-(XOFF,-(YSIZE)*MAXY/(MAXY-MINY)+YOFF),pset

return
'-----
*PLOT_SPECTRUM
'plot spectrum
  for NPOINT=1 to NDAT(nf)
    X(NPOINT) = (XSIZE)*(WAVENUMBER(nf,NPOINT)-MINX)/(MAXX-MINX)
    Y(NPOINT) = (YSIZE)*(INTENSITY(nf,NPOINT)-MINY)/(MAXY-MINY)
  next NPOINT

```

```

for NPOINT = 1 to NDAT(nf)
  pset (X(NPOINT)+XOFF, -Y(NPOINT)+YOFF), spccolor
  'line (X(NPOINT)+XOFF, -Y(NPOINT)+YOFF)-(X(NPOINT-1)+XOFF, -Y(NPOINT-1)+YOFF),pset
next NPOINT

return
'-----
*FILE_EXPORT

open "ramanout.txt" for output as #2
print #2, "X"; " Y"
'data_merge
  NPOINT = 0
for NF = NFILE to 1 step -1

  for J = MDAT(nf+1)+1 to NDAT(nf)
    NPOINT = NPOINT + 1
    INTENSITY(nf,J-MDAT(nf+1)) = INTENSITY(nf,J)
    WAVENUMBER(nf,J-MDAT(nf+1)) = WAVENUMBER(nf,J)
    RAMANSHIFT(NPOINT) = WAVENUMBER(nf,J)
    RAMANINTENSITY(NPOINT) = INTENSITY(nf,J)
    print #2, RAMANSHIFT(NPOINT), RAMANINTENSITY(NPOINT)
  next J

  SPCCOLOR = 7
  YOFF = 280
  gosub *PLOT_SPECTRUM
next nf

close #2
return

stop
'-----
'=====
end
'===== END of PROGRAM

```

付-B. RAMANIN.TXT の例

```
title      : 80wt% kunipia SLIT=500um      :title
cutoff[cm-1]: 50                          :data length to be cut
CUT       : high                          :
dif_rs[cm-1]: 0.25                        :resolution to search overlap range
-----:file name
4000
3900
3800
3700
3600
3500
3400
3300
3200
3100
3000
2900
2800
2700
2600
2500
2400
```

Input your directry (ex. c:¥raman¥)?

80wt% kunipia

CUTOFF[cm-1]: 50

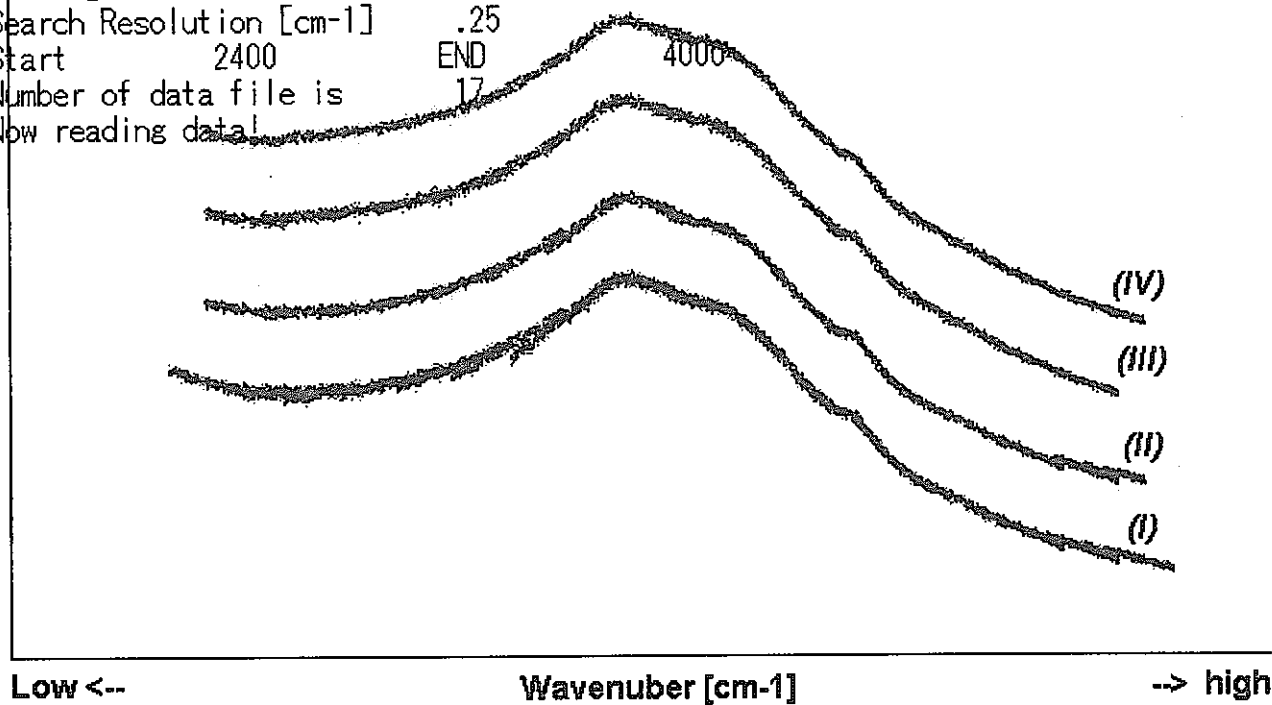
CENTER[cm-1]: 4000

Search Resolution [cm-1] .25

Start 2400 END 4000

Number of data file is 17

Now reading data!



付-C. Ramanspc.basの実行画面