

分置01

PNC ZJ 1602 97-002

限定資料

狭隘経路内における微粒子の移行に関する研究 (V)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J1602 97-002	9.4 28.
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1997年3月

東京大学大学院工学系研究科

システム量子工学専攻

田中知

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないように特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。注)

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

狭隘経路内における微粒子の移行に関する研究 (V)

田中 知*

協力研究者
長崎 晋也*

要 旨

単分散の金コロイドと銀コロイドへU(VI)イオンを吸着させて、ラマン分光法によりラマン活性なU=O伸縮振動がpHによってどのように変化するかを測定した。金コロイドに関しては、測定したpH領域全体においてUO₂⁺が金コロイドに吸着したときに観測されるラマンシフトを示したことから、溶液中で加水分解生成物あるいは炭酸錯体を形成している条件においても、金コロイドへは水酸基あるいは炭酸イオンを放出してUO₂の形で吸着している可能性が示された。一方、銀コロイドに関しては、pH依存性が観測され金コロイドとの吸着反応の違いが見られた。

2分散系における帯電球形コロイド粒子の拡散挙動を、一般Langevin方程式を用いて解析し、自由水中における拡散係数からの変化を電荷、粒径、濃度の関数として評価した。2分散系では自由水中における拡散よりも静電氣的相互作用により拡散が抑制されることが示された。

本報告書は、東京大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：080 D 0127

事業団担当部課室および担当者：東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室 石川 博久

※：東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

Transport of Fine Particles in Narrow Paths (V)

Satoru Tanaka*

Abstract

The sorption of U(VI) ion onto Au colloids and Ag colloids by batch experiments, and the dependence of Raman shift for the stretching frequency of U=O bond, which is Raman active, on pH was studied by Raman spectroscopy. In the Au colloid - U(VI) system, it was found that the Raman shift was not dependent of pH (2 ~ 12). Raman shift was same as that shown in the system where UO_2^+ was sorbed onto Au colloids. This suggests that U(VI) hydrolysis products and/or U(VI) carbonate complexes are sorbed as $\text{UO}_2\text{-Au}$ onto Au colloids along with the dissociation of ligands. On the other hand, we observed the change in Raman shift with pH in Ag colloid - U(VI) system, indicating a possibility that the sorption reaction is not identical between Au system and Ag system.

The diffusion behavior of spherical charged colloids in binary system was analyzed by using generalized Langevin equation. The difference in diffusion coefficient between a binary system and a free medium was evaluated as a function of charge, diameter and concentration. It was found that the diffusion of charged colloids may be slowed down by electrostatic interactions.

Work performed by the Faculty of Engineering, the University of Tokyo, under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works, Hirohisa Ishikawa

※: Department of Quantum Engineering and Systems Science, The Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

目 次

第1章 緒言	1
1. 1 序	1
1. 2 研究の目的	2
1. 3 研究内容	3
1. 4 研究スケジュール	3
第2章 レーザーラマン分光法によるウラニルの金属コロイド への吸着現象の解明	5
2. 1 背景	5
2. 2 ラマン分光法	6
2. 3 目的	10
2. 4 実験	10
2. 4. 1 試料の準備	10
2. 4. 2 バッチ実験	12
2. 4. 3 振動ラマンスペクトル測定	13
2. 5 結果	16
2. 5. 1 ウラニル溶液のラマンスペクトル	16
2. 5. 2 ウラニルの表面増強ラマン散乱	17
2. 5. 3 銀コロイドへ吸着したウラニルのラマンスペクトル	18
2. 5. 4 金コロイドへ吸着したウラニルのラマンスペクトル	18
2. 6 考察	19
2. 7 結論	24
参考文献	24
図表	27
第3章 2分散系における帯電球形粒子の拡散	41
3. 1 序	41
3. 2 一般 Langevin 方程式	43
3. 3 結果と考察	46
3. 4 結論	48
参考文献	50
図表	51

第1章

緒言

1.1 序

高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価を行うためには、U、Pu、Npといったアクチニド元素や、Tc-99、Cs-135、I-129などの核分裂生成物の人工バリアならびに天然バリア内での移行挙動の解明が重要である。そして、これらの核種がイオンとしてのみ存在するのではなく、コロイドとして存在する場合の核種移行挙動への影響の重要性が指摘されるようになって久しい。しかし、これまで行われてきた性能評価研究の多くは、その中にコロイドの形成と移行による影響を考慮しないものが大部分であった。これは、未だコロイド形成とその移行挙動に関する定量的な知見が十分に蓄積されていないことに起因する。

実際の地下水中には、種類や濃度、粒径分布に違いはあっても必ず地下水コロイドが存在している。コロイドはその比表面積が大きく、ダングリングボンドが多いため表面における表面活性度が非常に高いと考えられる。このため、アクチニドイオンのように高い電荷を有するイオンを容易にその表面に吸着させて、擬似コロイドを形成することが知られている。また、5価を除くアクチニドイオンが加水分解を起こしやすいことから、地下水条件とアクチニドイオン濃度によっては真性コロイドを形成することも考えられる。地下水中におけるイオン種の移行挙動とコロイド粒子の移行挙動とは全くことなっており、今後特にアクチニドイオンの擬似コロイド形成メカニズムとその移行挙動に関する基礎的な知見を蓄積していくことが不可欠であると考えられる。

これまでのアクチニドコロイド形成に関する研究の多くは、地下水コロイドへの吸着実験（バッチ実験）による吸着量測定や吸着の可逆性の検討、その実験結果を説明するための表面錯体モデルやイオン交換モデルの提唱が中心であり、吸着のメカニズムにまで踏み込んだ議論にはまだ十分には至っていない。また、コロイドの移行挙動に関しても、カラム実験による破過挙動の測定、イオンあるいは非吸着性トレーサとの速度の比較などを中心に行われてきているが、実環境中のように多分散系をその解析に考慮した研究も多いとは言えない。

そこで本研究では、分光的にアクチニドコロイド形成挙動が観測できないかどうかを検討するために、昨年度の委託研究を発展させて U(VI) の金属コロイドへの吸着をラマン分光法に基づき検討するとともに、2 分散系におけるコロイド粒子の拡散が自由水中とどのように異なるのかを解析的に検討した。

1. 2 研究の目的

レーザラマン分光法を用いて、比較的単分散のコロイドを形成させやすい金コロイドと銀コロイドへの U(VI) の吸着反応を測定し、 $U=O$ の伸縮振動がどのように変化するかを検討することで吸着メカニズム解明のための知見を得ることを目的とした。

また、2 分散コロイド粒子溶液系を対象として、2 種類のコロイド粒子の電荷、粒径、濃度の比が拡散挙動に及ぼす影響を解析的に評価し、実地下水環境中における拡散移行挙動解明へ資することとした。

1. 3 研究内容

本研究内容は以下の通りである。

(1) 金コロイドと銀コロイドの単分散溶液を作成し、U(VI) イオンをバッチ法により吸着させ、Au-U、Ag-U 結合が形成されることでラマン活性な U=O の対象伸縮振動が pH の変化に従いどのように変化するかを検討した。

(2) 帯電した球形コロイド粒子の拡散挙動を記述する一般 Langevin 方程式を 2 分散系に適用して、2 種類のコロイド粒子の電荷比、粒径比、濃度比がコロイド粒子の拡散係数の値にどのような変化を与えるのかについて検討した。

1. 4 研究スケジュール

本研究は以下のスケジュールにて実施した。

(1) 平成 8 年 9 月 ~ 平成 8 年 10 月

金コロイド、銀コロイドの作成

(2) 平成 8 年 10 月 ~ 平成 9 年 2 月

金コロイド、銀コロイドへの U(VI) イオンの吸着とラマン分光法による結合構造の測定

(3) 平成8年12月 ～ 平成9年2月

2分散系コロイド粒子の拡散挙動の解析

(4) 平成9年3月

以上の研究成果をとりまとめ、報告書作成

第2章

レーザーラマン分光法によるウラニルの金属コロイド への吸着現象の解明

2.1 背景

放射性廃棄物の地層処分の安全評価を考える際、ウランの挙動は大きな意味を持つ。その理由は、放射性廃棄物の直接処分を検討している国々においては、放射性核種の殆どはウランが占めることとなる一方、直接処分を検討していない国や地域においても、生物圏に対する放射線的毒性に比較的強く寄与するからである。したがってその地球化学的挙動を正確に把握することが、現在肝要となっている。一方で、廃鉱となったウラン鉱山の環境修復といった観点から、特にウランのみの地球化学的挙動の把握が急務とされている側面もある。

ウランの地球化学的挙動を知るには、ウラニルイオンの吸着挙動を定性的かつ定量的に把握することが、必要不可欠となる。ウランの吸着状態に関する研究は、いくつもおこなわれており、例えば最近のものでは文献[1][2]がある。定量的な評価を加えるには、現象を説明するモデルを作ることが必要であり、それには表面錯体モデルなどが有効であると考えられている。表面錯体モデルとは、金属などに対する元素の吸着に当たって、

金属イオンと表面の帯電した吸着サイトとの結合を表面錯体の生成で表現し、吸着の pH 依存性を平衡反応論的に説明するものである。ウランは通常の酸化性溶液では 6 価の状態が存在する。表面錯体モデルに対するフィッティングでは、ウランは 6 価のままの形で吸着するものだと考えられている。しかし、Wersin らは、方鉛鉱 (galena) に吸着した U(VI) が、U(IV) に還元される現象を報告している [3]。

固液界面において実際に元素の酸化数が変化したか否かを決定するのは困難である。現在、表面分析に用いられている手法の多くは試料を高真空状態に置かねばならず、in-situ な観測が成立し得ない。このような分析手法では、測定の前処理の段階で試料の酸化数が変化してしまうおそれがある。近年、注目を浴びている in-situ なマイクロ観測を可能にさせる手法として、広域 X 線吸収微細構造解析法、X 線吸収端微細構造解析法、赤外分光法、ラマン分光法、光音響分光法などが挙げられる。

本研究では、分光学的手法による固液界面現象の測定をおこない、ウラニルイオンがコロイド (固相) とどのような相互作用により吸着しているのかを、in-situ で観測することを目的としている。そのひとつとして、レーザーラマン分光法による、ウラニル吸着固液界面の観測をおこなった。

2.2 ラマン分光法

単一の振動数 ν_i を持つレーザー光を物質に照射し、入射方向と異なる方向に散乱されてくる光を考える。この散乱光のスペクトルを振動数で整理すると、 $\nu_i \pm \nu_1$ 、 $\nu_i \pm \nu_2$ 、

・ ・ のような関係が成立する。入射光と同じ振動数を持つ光散乱はレイリー散乱、 $\nu_i \pm \nu_R$ ($\nu_R > 0$) を与える光散乱はラマン散乱と呼ばれる。ラマン散乱のうち $\nu_i - \nu_R$ の振動数を持つ成分をストークス散乱、 $\nu_i + \nu_R$ の成分をアンチストークス散乱と呼んで区別する。入射光の振動数とラマン散乱光の振動数の差 $\pm \nu_R$ はラマンシフトと呼ばれる。ラマンシフトは物質に固有であり、物質の種々の運動状態に対応するエネルギー準位に関係づけられる量である。従って、ラマンスペクトルを測定することによって、物質の運動状態を知ることが可能となる。アンチストークス散乱の強度はストークス散乱に較べて弱く、その傾向はラマンシフトの絶対値が大きくなるにつれて著しくなる。したがって、特殊な例を除いて、ラマンスペクトルは通常ストークス散乱のみが表示される。また、ラマンスペクトルは、縦軸に散乱光の強度、横軸にラマンシフトを目盛ったグラフとして表示されることが多い。横軸は左方向にラマンシフトが大きくなるように目盛るのが国際純正・応用化学連合が定めた基準であり、このような表示を用いると、赤外線吸収スペクトルとの対応が付けやすい。

物質には種々の運動状態に対応して、無数のエネルギー準位が存在する。それらの間の遷移によって観測されるラマンスペクトルも、また多種多様である。液体や固体の場合、回転運動が束縛されるため、観測されるのは同一電子状態の異なる振動状態間の遷移によるラマン散乱、すなわち振動ラマン散乱のみである。振動ラマンスペクトルから得られる振動スペクトルは「分子の指紋」としばしば形容されるほど、分子の個性に敏感であり、分子の同定的手段としても有力である。逆に、ある分子の振動スペクトルか

ら、その分子の構造を推定するという目的にもしばしば用いられる。振動ラマンスペクトルが赤外線吸収スペクトルと共に、構造解析の有力な手段と考えられる理由がここにある。

分子の振動スペクトルを得る手段として見た場合、ラマン散乱と赤外線吸収は互いに相補的な情報を与えることが知られている。特に、ウラニルのような対称中心を持つ分子に関しては、いわゆる赤外・ラマンスペクトルの交互禁制律が成立し、ラマンスペクトルに現れる振動は赤外線吸収スペクトルに現れず、またその逆も成立する。つまり、ウラニルイオンの場合、対称伸縮振動 (ν_1 と表される) はラマン活性であり、非対称伸縮振動 (ν_3 と表される) は赤外活性であるということが言える。各々の振動の方向を図2.1 に示す。

分光法としてラマン分光法と赤外線吸収分光法を比較した場合、大きな違いが存在する。たとえば、試料セルは赤外線吸収分光法では赤外光に透明な窓板KBrなどを用いなければならないが、ラマン分光法では窓板にガラス、石英など殆どすべての透明物質を用いることができる。また、赤外線吸収スペクトルの測定の際には、試料を薄い錠剤に成型して用いることが多いが、ラマンスペクトルは様々な形状の試料をそのまま測定にかけることが可能である。赤外光では試料の加熱効果が問題となり、特に界面のごくわずかの試料の場合には変質のおそれがあるが、ラマン分光ではレーザー出力の調整および波長の選択によって、試料の加熱効果はあまり問題とならない。さらに、吸着剤としてよく用いられるシリカは赤外領域の広い範囲に吸収を示すが、ラマンスペクトルでは

殆どバンドを示さない。従って、シリカを用いた吸着実験にはラマン分光法が優勢となる。このほか、赤外線吸収スペクトルではしばしば致命的な障害となる水の影響も、ラマンスペクトルではバンドはあるものの、殆ど問題とならない。しかし、微量不純物が混在する場合、赤外線吸収分光では余り大きな影響を及ぼさないが、ラマン分光ではしばしば不純物が蛍光を発することによってスペクトルが強く妨害を受ける。また、試料自身が励起光を吸収することで強い蛍光を発し、ラマンスペクトルに大きな妨害を与える場合もある。しかし、これも励起波長を選択することによって解決できる場合が多い。

このようなラマン分光法の優れた特性にも関わらず、ウラニルのラマンスペクトルの測定報告は赤外線吸収スペクトルのそれと比較しても少なく、体系的にまとめられたものは事実上、Mayaらの研究のみである。Mayaらの研究は、金属酸化物への吸着により海水からウランを回収することを目的としておこなわれたものである。海水中ではウラニルは炭酸錯体を形成していることから、炭酸錯体を形成したウラニルの振動ラマンスペクトルの測定[4][5]、炭酸錯体を形成したウラニルのチタン、ジルコニウム、シリカの各酸化物への吸着実験をおこない[6]、吸着前後のラマンスペクトルの変化を観測している。これらの実験から得られた知見を基に、ウラニルの吸着挙動に関していくつかの可能性が示唆されている。しかし、Mayaらの研究で示唆された吸着メカニズムは、吸着前後の溶液のpHの変化、すなわちラマンスペクトルの観測結果とは直接に関係のない結果から導き出されたものであり、ラマンスペクトル自身の観測から結論づけられたものは多くない。また、Mayaらの研究は海水からのウランの回収を目的としたもので

あることから、実験を行ったpHの範囲は6.39から9.31と比較的せまい範囲にとどまっている。実際には、ウラニル自身の吸着挙動を説明するには、幅広いpHでの測定結果から、全体を説明する何らかの理論的考察が求められるものと考えられる。

本研究では、Mayaらが測定をおこなわなかった低pH領域での吸着ウラニルのラマンスペクトルを測ることにより、高pHのスペクトルとの比較から吸着についての知見を与えることが特に期待される。また、吸着物質を変えることにより、それぞれの物質に対しての吸着メカニズムを考え、続いてすべての物質に対して説明しうる理論的考察をおこなうことで、ウランの地球化学的挙動を正確に把握することが期待される。

2.3 目的

本研究では、ウラニルの金属コロイド粒子への吸着の固液界面を、振動ラマンスペクトルから明らかにすることを目的とした。

2.4 実験

2.4.1 試料の準備

ウラニルの吸着挙動を評価するにあたって、試験に供するコロイドが、pHの変化やレーザー光の照射に対しても十分安定である必要がある。本研究では、コロイド表面への吸着ラマンスペクトルの測定が数多く行われ、また幅広いpHの変化に対しても比較的安定性の高い、銀コロイド、および金コロイドを吸着対象として選定した。銀コロイド

や金コロイドの安定性を妨げる最大の原因は、作製の際に混入する不純物である。そのため、コロイド作製の際に使用する実験器具はすべて $1.0 \times 10^{-4} \text{N}$ の硝酸溶液によって3回洗浄した後、 $1.0 \times 10^{-4} \text{N}$ の硝酸溶液に16~20時間浸漬し、さらにその後超純水（Millipore社, Milli-Q Plusにより精製, 比抵抗： $17.6 \sim 18.2 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）によって3回洗浄をおこなったものを使用した。

銀コロイド作成には、大きく分けて2つの確立された手法が知られており、Creightonらの手法[7]およびLeeとMeiselの手法[8]がそれに当たる。前者は作成の際のパラメータ（たとえば試薬の使用量、攪拌時間、試薬を混ぜる速度など）の微妙な変化によっても、最終的にできあがる銀コロイドの粒径や形に大きな影響をおよぼす。本研究では比較的再現性の高いLee-Meiselの手法を用いることとした。沸騰させている 10^{-3}M の硝酸銀水溶液500mlに1%w/wのクエン酸ナトリウム水溶液10mlを加え、銀イオンを還元させて銀コロイドへと成長させた。両者を混ぜ合わせる際には、磁気攪拌器を用いて溶液を激しくかき混ぜながら混合した。このようにして作製された銀コロイドは、室温（ $5 \sim 10^\circ \text{C}$ ）での保存に対して、比較的長期にわたる安定性を示すことが確認された。

金コロイドの作製手法は、数多く存在し、古くは1857年のFaradayの報告[9]に遡り、文献[10]に詳しい。作製手法の違いは主として、粒径の違いや、粒径分布の違いに帰結するが、場合によってはコロイドの形状にも影響をおよぼす。本研究では、球形で、比較的均一で小さな粒径を持つコロイド粒子を与えるChowらと同じ手法を用いた[11]。

50°C に保たれた濃度 $2.4 \times 10^{-4} \text{M}$ の塩化金酸495mlに5mlの0.295Mクエン酸ナトリウム水溶

液を加えた。両液の混合の際には、銀コロイドの作製の場合同様、磁気攪拌器を用いて溶液を激しくかき混ぜながら混合した。このようにして金イオンを還元させることで、最終的に粒径20nmのほぼ均一な粒径分布を持つ金コロイドが得られる。金コロイドは、注意深く作ることで、超長期にわたって安定に分散することが知られており、前述のFaradayが前世紀に作成したコロイドが、いまだに安定な分散状態のまま現存している。本実験では作成後1年半経過したコロイド分散液を試験に供した。作製後数日の金コロイドを用いた試験もおこなったが、1年半経過したコロイドを用いた場合と同様の結果がえられた。

本研究に使用したウラニル (UO_2^{2+}) は硝酸溶液中および過塩素酸溶液中に溶解しているものの2種類を用いた。前者は硝酸ウラニル六水和物を硝酸と純水に溶解して作製し、後者は前者をビーカーに50ml採取し、加熱沸騰させて硝酸を飛ばして過塩素酸を加える作業を4回にわたって行い、硝酸を過塩素酸に置き換えることにより作製した。

2.4.2 バッチ実験

バッチ実験は図2.2に示すようにおこなった。

実験はすべて、雰囲気制御はおこなわず、大気開放系でおこなった。容積15mlのピアレックスチューブに、前項において説明したコロイド分散溶液を5ml入れ、その上にウラニル溶液 (U: 0.1M, HNO_3 または HClO_4 : 0.2M) 30 μl を加え、次にpH調整のための硝酸、過塩素酸または水酸化ナトリウム水溶液を5~100 μl さらに加えた。このピアレックス

チューブを恒温振盪器に入れ、温度を25℃に保ちながら165±5rpmで15～48時間振盪した。振盪後、チューブ中の（分散）溶液のpHを測定した。測定にはORION社のpHメーター（Model 720A）を用い、電極の較正はORION社の標準バッファー液を用いて毎日行なった。pH測定後、約4mlを4面透明石英セルに採取して、その振動ラマンスペクトルの測定を行った。

2.4.3 振動ラマンスペクトル測定

レーザーラマン分光装置は、「光源」「分光器」「検出器」の3つに大きく分けられる。これに、試料の光学配置を加えた4つの因子が、ラマンスペクトルの感度や精度を決定づける。本研究において使用したレーザーラマン分光装置の全体の光学配置を図2.3に、試料部のそれを図2.4に示す。

本研究では、光源として、気体レーザーの一種であるAr⁺レーザー（COHERENT社、INNOVA70）を使用した。一般にレーザーラマン分光では、共鳴ラマン散乱を観測するために試料の電子吸収帯の波長に合わせた励起をしたい場合や、逆に試料の光分解、熱分解、あるいは蛍光による妨害を避けるために吸収帯からできるだけ離れた波長の励起光を用いたい場合のために、なるべく広い波長範囲で多くの発振線を有するレーザーが有用である。Ar⁺イオンレーザーは、長波長側より、514.5nm、501.8nm、496.5nm、488.0nm、476.5nm、、、351.0nmの合計10本の発振線を有している。しかし、本研究で使用したレーザーにおいて、数百mW以上の発振強度を有するのは、514.5nmならびに

488.0nmの発振線のみである。しかし、ウラニルイオンは488.0nmの波長の光を吸収することにより、極めて強い蛍光を発生し、このことによりラマン散乱線の質が著しく損なわれることが確認された。このことから、本研究では514.5nmの発振線を励起波長として使用することとした。ウラニルのラマンスペクトルは、514.5nmの励起波長によっても蛍光の妨害を受け、特に短波数側でその影響は大きい。ウラニル自身がバンドを有する700~900 cm^{-1} 付近においては、蛍光の影響は殆どみられない。

次に分光器について説明する。一般に分光器の性能を評価するのに用いられる量は、分解能と明るさである。ラマン分光ではこれに加えて迷光除去度が極めて重要な因子となる。シングル分光器の場合、迷光除去能が十分でなく、シングルモノクロメーターを2個連結してダブルモノクロメーター、3個連結してトリプルモノクロメーターとして迷光除去能を上げる場合がある。本研究では前置分光器として零分散型ダブルモノクロメーター（リッター応用工学, MC-20LW型）を、主分光器には回折格子刻線数1800L/mmを内蔵した大型分光器（リッター応用工学, MC-50N型）を採用し、迷光が少なく高分解能なトリプル分光装置を実現した。

検出器は、電荷結合素子(charge coupled device, CCD)を用いたいわゆるCCD検出器（日本分光, LN-CCD1100PB）を用いた。これを液体窒素程度の低温にし、熱雑音を減らし、長時間積算によって検出効率をかせいだ。一般にマルチチャンネル検出器の場合、露光時間はダークカウントとシグナルカウントの和がAD変換の有効作動範囲を越えない範囲でなるべく長くとるのがいいと言われており、例えば同じ100秒の測定でも、1秒の露

光を100回積算するより、10秒の露光を10回積算する方が高いS/N比をえられる。本研究では、測定はすべて2回積算する方式を採り、2回の測定のうち一方にのみ観測されたピークは宇宙線と判断されるために、除外した。

本研究に使用したラマン分光装置の分解能を考える。装置全体の分解能を厳密に定義するのは極めて難しい。ラマン分光のように発光スペクトルを観測する分光法では、ある一定のスリット幅で無限に鋭いスペクトルを持つ入射光を観測した時にえられるであろうスペクトル形状の半値全幅が、そのスリット幅での分解能の実用的な目安となる。

光学的歪みのない理想的な分光器を考えると、この分光器のスリット関数は光学のスリット幅 S_p を半値全幅とする三角形となる。この時、分解能は光学のスリット幅に等しい。

本研究に使用した分光器は、前置分光器がコリメータ焦点距離 $f=200\text{mm}$ 、回折格子刻線数 $N=1200\text{Lmm}^{-1}$ であり、また逆分散は $3.6\text{nm}(\text{mm})^{-1}$ である。一方、主分光器は、コリメータ焦点距離 $f=500\text{mm}$ 、回折格子刻線数 $N=1800\text{Lmm}^{-1}$ であり、また逆分散は $0.93\text{nm}(\text{mm})^{-1}$ である。波長 $\lambda=800\text{nm}$ 、機械的スリット幅をマルチチャンネル検出器の一素子の大きさと同じ $S_m=0.024\text{mm}$ ととると、光学のスリット幅は前置分光器に対して、 $S_p=1.4\text{cm}^{-1}$ と計算される。ダブルモノクロメーターではこれが $1/2$ となるため、 0.7cm^{-1} となる（計算手法は、文献[12]を参照）。一方、主分光器に対しては、これが 0.4cm^{-1} となる。これに他の外乱も加わるため、分光装置全体としての分解能は 1cm^{-1} 程度であるとみられる。

信頼度の高いラマンスペクトルを得るためには、測定によってえられた生データを、標準スペクトルを参照して波数較正する必要がある。しかし分解能が高くない場合、数

値的な較正は容易でない。これは、スペクトル自身の真値からのずれに、分解能の低さに起因するずれが加わるため、較正を困難にするからである。このことから、本研究では、標準スペクトルと真値の数値の比較から較正曲線を引き、それに生データをフィッティングして較正するという通常取られる手法は取らず、複数の標準物質のスペクトルを測定し、 $700\sim 900\text{cm}^{-1}$ の領域内のすべてのピークに対して $\pm 1\text{cm}^{-1}$ の精度でフィットするようにソフト上の波数を設定し、測定をおこなう、という手法を採用した。フィッティングは波数範囲を変える度に常におこなった。この操作によって、おおむね $\pm 2\text{cm}^{-1}$ 程度の精度がえられたものと考えられる。

2.5 結果

2.5.1 ウラニル溶液のラマンスペクトル

図2.5 に、吸着試験のために準備したウラニルの硝酸溶液および過塩素酸溶液のラマンスペクトルを 500cm^{-1} から 1200cm^{-1} まで示す。硝酸ウラニル溶液には 871cm^{-1} と 1050cm^{-1} 付近の2つのラマンバンドがあるが、後者は硝酸のバンドに帰属する。一方、過塩素酸ウラニル溶液には 635cm^{-1} 付近、 871cm^{-1} 、 920cm^{-1} 付近の3つのラマンバンドがあるが、 635cm^{-1} 付近と 920cm^{-1} 付近の2つのバンドは過塩素酸に帰属する。硝酸ウラニル溶液に対して、 $200\sim 1700\text{cm}^{-1}$ の波数範囲の測定をおこなっても他のピークは観測されず、したがってウラニルが錯体を形成し得ぬほど十分にpHの低い両液に対して観測された 871cm^{-1} のバンドが、UとOの間のラマン活性な対称伸縮振動 (ν_1) による振動バンドで

あると確認できる。この値は前述のMayaらの論文[4][5][6] に記述されている値（ 870cm^{-1} ）と、概ね一致をみた。

2.5.2 ウラニルの表面増強ラマン散乱

金、銀、銅などの金属の表面に吸着した分子種から散乱されるラマン散乱強度が、自由分子の散乱断面積から予測される値の $10^2\sim 10^6$ 倍の増大を示す場合がある。この現象は表面増強ラマン散乱とよばれる。金属表面に吸着した分子種がなぜこのような大きな散乱強度を与えるのか、その機構はいまだにあきらかではない。分子の散乱断面積自身がなんらかの共鳴効果により増大する可能性、金属表面での電磁気的効果による入射光電場の局所的増大が寄与する可能性、また両者を包括しうるような機構の可能性が種々の観点から検討されている。ウラニルの銀および金コロイドへの吸着実験では、（分散）溶液全体に対するウラニルの濃度が薄いために、吸着前にラマンスペクトルを測定しても、極めて弱いバンドしか確認することはできない。しかし、銀コロイドに対する実験では、特にアルカリ域での実験で、吸着後に非常に強いピークを観測した。このことから、特に銀コロイドに限って、吸着によって表面増強ラマン散乱もしくはそれに類した現象が起きていることが推察される。

Wentrup-byrneらによると銀コロイドの表面増強ラマンの強度は、銀コロイドの作製からの経過時間にともない減少し、作製から12日を過ぎると極端に減少する[13]。しかし本研究では、銀コロイドの経過時間とラマン散乱の強度との関係は確認しておらず、今

後の課題として残される。本研究で試験に供したのは作製後2週間～3週間経過したものであるため、より新鮮なコロイドを用いるとより強いシグナルが得られる可能性が残される。金コロイドに限った場合、作成して数日のコロイドと作成して1年以上経過したコロイドで、シグナルの強度に差は認められなかった。

2.5.3 銀コロイドに吸着したウラニルのラマンスペクトル

まず、pH4.32において銀コロイドにウラニルを吸着させた分散溶液のラマンスペクトルを、波数範囲 $200\sim 1700\text{cm}^{-1}$ について図2.6に示す。前節において記述したように、ここにおけるpHは吸着後に測定したものを示す。硝酸ウラニル溶液において 871cm^{-1} に観測されていたピークが、 798cm^{-1} にシフトするのが観測された。本研究では、ラマンスペクトルの測定は、すべて $200\sim 1700\text{cm}^{-1}$ の範囲でおこなったが、 $500\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 外において有為なバンドを観測した例はなかった（図2.6において 1650cm^{-1} に観測されているのは水のバンド）。このため、以降ラマンスペクトルは $500\sim 1200\text{cm}^{-1}$ の範囲のみ示す。

次に、溶液のpHを変化させた場合のラマンバンドの変化の有無を調べるため、様々なpHの溶液に対して吸着試験をおこなった。その結果を図2.7～2.9に示す。この結果は、pH2.23からpH4.32ではラマンバンドは 798cm^{-1} に、pH6.90では 785cm^{-1} に、pH10.03からpH12.71では 751cm^{-1} に移り変わることを示している。

2.5.4 金コロイドに吸着したウラニルのラマンスペクトル

様々なpHにおいて、金コロイドにウラニルを吸着させた場合のラマンスペクトルを、
図2.10 ~2.12 に示す。これらの結果はすべて一様に 798cm^{-1} にバンドを示しており、ウ
ラニルの金コロイドへの吸着ラマンバンドがpHに依らないことを示す。

2.6 考察

ウラニルの吸着挙動に対する関心は、

- 1) 溶液中で6価のウランが、6価のままの状態では吸着しているか。4価で吸着してい
るか。
- 2) 溶液中で錯体を形成している場合、錯体を形成したまま吸着するか。それとも配位
子あるいは水と水の解放を伴いながら吸着するか。

の2点に大きくある。

1) について考えると、本実験結果からは、銀コロイドおよび金コロイドに対するウ
ラニルの吸着では、6価の価数のまま吸着していると考えられる。なぜなら、低pHにお
いては4価のウラニルは振動を持たないこと、ならびに実験系の中には還元を誘起する
因子が含まれていないためである。

次に2) について考える。

1969年にBullockは、多くのウラニル化合物の実験結果を基に、 $\text{U}=\text{O}$ 軸の軌道面（
equatorial plane）上で起こる変化は軸自身の電子構造に変化を与えず、実際に観測される
小さな変化は軸軌道面上の配位子の化学的組成とは無関係である、と発表した[14]が、

これは1961年にMcGlynnらが発表した見解[15]と相反するものであり、話題をよんだ。

Mayaらは1981年に、対称伸縮振動による振動バンドと配位子の数や種類の間に一定の相関を見いだした[4]ことから、McGlynnらの見解を強く支持している。本研究でも、銀コロイドを用いた実験ではpHの変化によって吸着ウラニルのラマンバンドの大きな変化が観測されたことから、吸着や配位子の解放などの軌道面上の変化が、軌道自身の電子構造に変化を与え、ラマンバンドにも変化をもたらす、との見解を採った。最近の計算化学のめざましい発展により、ウランのような重い元素に対しても、相対論を考慮したab initio計算が可能となっており、以上の論議の真偽は、計算化学的手法により比較的容易に確認することが可能だとみられ、今後の研究の進展が期待される。

pHの変化に対するウラニルのラマンバンドの変化を知るためには、まず各pH領域でのウラニルの化学形を、正確に把握しておく必要がある。図2.13に、大気解放系（炭酸ガス圧 $10^{-3.5}$ atm）におけるウラニルの化学形を、九州大学の古屋らが、OECD/NEAのデータベースのデータを使用して、熱力学計算コードPHREEQEを用いて計算したもの[16]を示す。この図より、pH4以下ではウラニルは殆ど錯体を形成していないこと、pH4以上になるとウラニルは有為な加水分解を始め、pH7付近以上では殆ど炭酸錯体を形成しているのがわかる。この計算結果は、既往の実験結果よりえられている知見と、おおむね一致している。

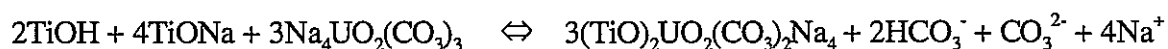
まず、銀コロイドの実験結果について考える。いずれのpH域においても、吸着前後でラマンバンドが大きくシフトしたことから、吸着はイオン交換などではない、強い相互

作用を示唆しているものとみられる。このような相互作用は、吸着物質からウラニルへの電子密度の移動に伴って起こると考えられる。銀コロイドに対する吸着実験では、pH2からpH7までラマンバンドは 798cm^{-1} と一定である。実際には、溶液中ではpHが4を超えるあたりより加水分解したウラニル種 $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ が増え始め、pH5を超えるあたりより支配的なウラニル種となる。このことから、 UO_2^{2+} と $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ では吸着に際して同じ形となっていることがわかり、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ が吸着の際に配位子を解放して吸着していると考えることができる。pH7付近の吸着実験では 785cm^{-1} に、pH10以上では 751cm^{-1} にバンドが観測されたが、これはpH7付近では溶液中で $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ が形成され始め、pH8付近から $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ に代わって $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ が支配的なウラニル種となるのと、符号する。このことから、ウラニルが炭酸錯体を形成しているpH領域で銀コロイドに吸着させると、炭酸錯体を形成したまま吸着していることが示された。ただし、炭酸配位子すべてをつけたまま吸着しているのか、部分的に乖離させながら吸着しているのかは、現時点では明確ではない。

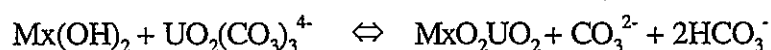
次に金コロイドの実験結果について考えると、金コロイドについても吸着によってラマンバンドが大きく短波数側にシフトしたことから、金コロイドとウラニルの間の強い相互作用によって、吸着がおきているのがわかる。金コロイドと銀コロイドとの大きな違いは、金コロイドではpH2からpH12の幅広い範囲のpHに対して、同じ 798cm^{-1} ラマンバンドを示していることであり、ウラニルは金コロイドに対して、(分散)溶液のpHに関係なく同じ結合をしていることがわかる。実際には溶液中では、pH4以上では錯体

を形成していることから、金コロイドに対する吸着では、吸着にともないすべての配位子が解放されていることがわかる。金コロイドにおいて、さらにこの 798cm^{-1} という値が、銀コロイドの場合の低pH (pH7以下) での吸着の際のウラニルのバンドと同じ値である点も、注目すべきであると考えられる。すなわち、ウラニルの銀コロイドに対する低pH領域における吸着と、金コロイドに対する全pH域における吸着状態が同じである可能性が高いことが示唆される。

Mayaは文献[6]の中で、自身がおこなったウラニル炭酸錯体の二酸化チタンへの吸着実験では、Jaffrezic-Renaultらが提案した、吸着にともない配位子を部分的に解放しながら吸着するという以下の式に表される反応：



ではなく、Daviesらが提案した、吸着にともない配位子がすべて解放されるという以下の式で表される反応：



がおきているとし、その理由として吸着に伴いpHが大きく変化していることを挙げている(表2.1)。Mayaは $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ および $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3$ がそれぞれ支配的な3種の溶液を準備し、それらに対する吸着実験すべてから 780cm^{-1} にラマンバンドを観測している。Maya自身の記述はないが、3種の吸着ラマンバンドが同じであるという観測結果は、以上の3種が同じ化学形で吸着していることを示唆している。しかしMayaは、低pH域において UO_2^{2+} を二酸化チタンに吸着させてラマンスペクトルを観測すると

いう実験をおこなっていないため、バンドの帰属を明らかにするための比較の対象が存在せず、そのため吸着している化学形を明確に言い当てることはできない。したがって、この結果から前述のメカニズムに対する何らかの知見をえることはできない。また、Mayaは、チタン以外にもジルコニウムやシリカについても実験をおこなっているが、定性的に類似した結果がえられたとして、これら3種のすべては同じ吸着メカニズムをとる、としている。しかし、チタンとジルコニウムへの吸着では、ラマンバンドは 35cm^{-1} 程度の大きな差がみられるが（表2.1）、それについての記述はみられない。

本研究の結果について述べると、銀コロイドはDaviesらが提案した反応、金コロイドはJaffrezic-Renaultらが提案した反応に近い反応を経て吸着しているとみられる。銀コロイドと金コロイドでなぜ吸着形態が異なってくるのかは、現段階では明確ではない。一般に、銀コロイドも金コロイドも、表面増強ラマンをおこなうだけでなく、それ自身が殆どバンドを持たず、さらに蛍光なども発しないことから、微量物質の吸着などをみる場合の吸着剤として非常に多く用いられている。銀コロイドに対する吸着と、金コロイドに対する吸着を比較した文献もいくつか存在するが[7][8][17]、両者に対して殆ど同じスペクトルをえられている（ただし、銀コロイドの方が表面増強がおきやすい、鋭いスペクトルがえられやすいなどの違いはみられる）。

銀コロイド、金コロイドへの吸着へのウラニルの吸着を、ラマンスペクトルによる観測をおこなった本研究の結果は、銀コロイドに対しては配位子を部分的に解放しながら吸着するメカニズムを、金コロイドについては配位子をすべて解放して吸着するメカニ

ズムを明らかにした。今後、さらに別の吸着剤を用いることや、溶液中のpHの変化、イオン強度の変化を正確に測定することで、ウラニルの吸着のメカニズムを式で記述することも、可能になるものと期待される。

2.7 結論

幅広いpHにおけるウラニルの銀コロイドおよび金コロイドへの吸着状態を、振動ラマンスペクトルの測定により観測した。その結果、銀コロイドに対してはpH7以下では部分的に配位子を解放しながら吸着していることが示された。一方、金コロイドはすべてのpH域においてすべての配位子を解放して UO_2 の形で吸着していることが明らかにされた。

参考文献

[1]K.H.Lieser, S.Quandt-Klenk and B.Thybusch: "Sorption of Uranyl Ions on Hydrous Silicon Dioxide", *Radiochimica Acta*, 57, 45-50, (1992).

[2]J.D.Prikryl, R.T.Pabalan, D.R.Turner and B.W.Leslie: "Uranium Sorption on α -Alumina: Effects of pH and Surface-Area/Solution-Volume Ratio", *Radiochimica Acta*, 66/67, 291-296, (1994).

[3]P.Wersin, M.F.Hochella Jr., P.Persson, G.Redden, J.O.Leckie and D.W.Harris: "Interaction between Aqueous Uranium(VI) and Sulfide Minerals: Spectroscopic Evidence for Sorption and Reduction", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 13, 2829-2843, (1994).

[4]L.Maya and G.M.Begun: "A Raman Spectroscopy Study of Hydroxo and Carbonato Species of the Uranyl(VI) Ion", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43, 11, 2827-2832, (1981).

[5]L.Maya: "Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxouranium(VI) in the Neutral-pH Range at 25°C", *Inorganic Chemistry*, 21, 7, 2895-2898, (1982).

[6]L.Maya: "Sorbed Uranium(VI) Species on Hydrrous Titania, Zirconia and Silica Gel", *Radiochimica Acta*, 31, 147-151, (1982).

[7]J.A.Creighton, C.G.Blatchford and M.G.Alberecht: "Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength", *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions II*, 75, 5, 790-798, (1979).

[8]P.C.Lee and D.J.Meisel: "Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols", *The Journal of Physical Chemistry*, 86,17, 3391-3395, (1982).

[9]M.Faraday: "Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light", *Philosophical Transactions of The Royal Society, London, Series A*, 147, 145-181, (1857).

[10]J.Turkevich, P.C.Stevenson and J.Hillier:"A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold", *Transactions of the Faraday Society*, 11, 55-75, (1951).

[11]M.K.Chow and C.F.Zukoski: "Gold Sol Formation Mechanism: Role of Colloidal Stability", *Journal of Colloid and Interface Science*, 165, 97-109, (1994).

[12]濱口宏夫、平川暁子: "ラマン分光法", 日本分光会測定シリーズ17, 学会出版セン

ター

[13]E.Wentrup-byrne, S.Sarinas and P.M.Fredericks: " Analytical Potential of Surface-Enhanced Fourier Transform Raman Spectroscopy on Silver Colloids", *Applied Spectroscopy*, 47, 8, 1192-1197, (1993).

[14]J.I.Bullock: "Raman and Infrared Spectroscopic Studies of the Uranyl Ion: the Symmetric Stretching Frequency, Force Constants, and Bond Lengths", *Journal of Chemical Society A*, 781-784, (1969).

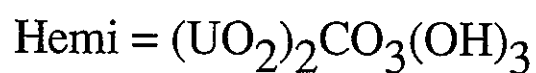
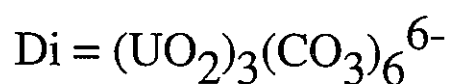
[15]S.P.McGlynn, J.K.Smith and W.C.Neely: "Electronic Structure, Spectra, and Magnetic Properties of Oxycations.III.Ligation Effects on the Infraed Spectrum on the Uranyl Ion", *The Journal of Chemical Physics*, 35, 1, 105-116, (1961).

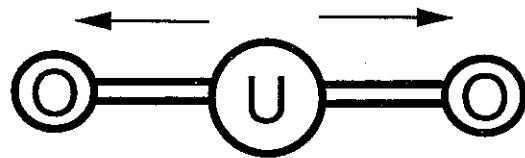
[16]平成9年2月5日「核種移行調査専門委員会資料」より

[17]P.Hildebrandt, S.Keller, A.Hoffmann, F.Vanhecke and B.Schrader: "Enhancement Factor of Surface-Enhanced Raman Scattering on Silver and Gold Surfaces upon Near-Infrared Excitation. Indication of an Unusual Strong Contribution of the Chemical Effect", *Journal of Raman Spectroscopy*, 24, 791-796, (1993).

表2.1 Mayaの論文中における実験結果の表 (文献[6]より)

Sorbent	Solution* species	pH initial	pH final	Raman frequency , cm ⁻¹
TiO ₂ · nH ₂ O	Tri	9.78	9.31	-
TiO ₂ · nH ₂ O	Tri	6.72	6.85	780
TiO ₂ · nH ₂ O	Di	5.60	6.23	780
TiO ₂ · nH ₂ O	Hemi	8.30	8.09	780
ZrO ₂ · nH ₂ O	Tri	-	-	-
ZrO ₂ · nH ₂ O	Di	5.90	6.39	814
ZrO ₂ · nH ₂ O	Hemi	7.8	8.9	816
SiO ₂ · nH ₂ O	Tri	-	-	-
SiO ₂ · nH ₂ O	Hemi	8.4	8.1	809





対称伸縮振動
ラマン活性



非対称伸縮振動
赤外活性

図2.1 ウラニル分子の振動

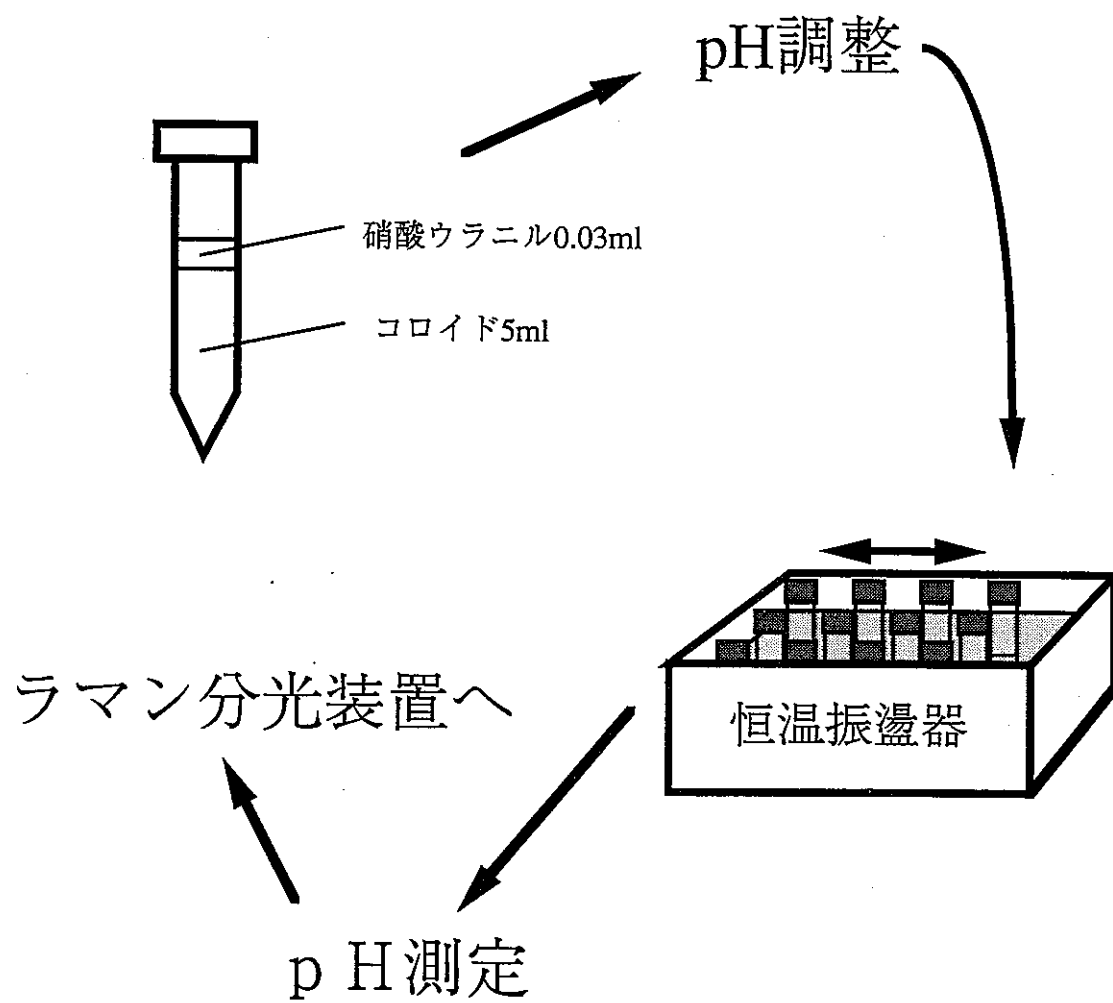


図2.2 バッチ実験図

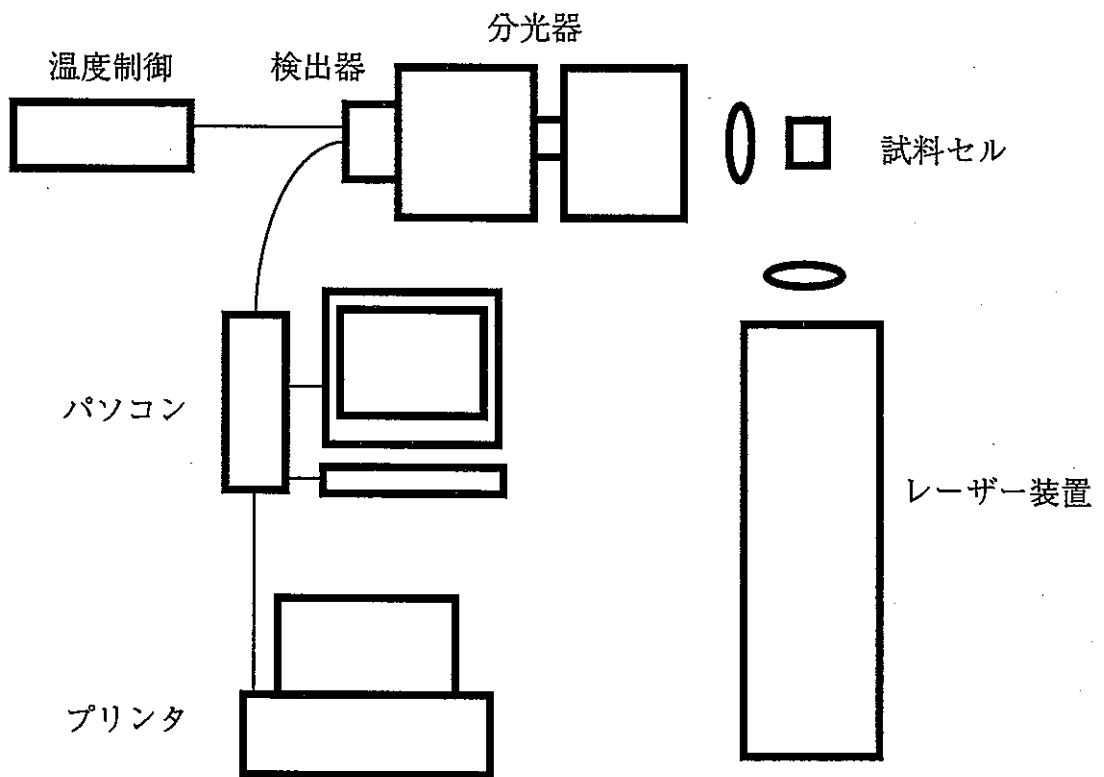


図2.3 レーザーラマン分光装置全体図

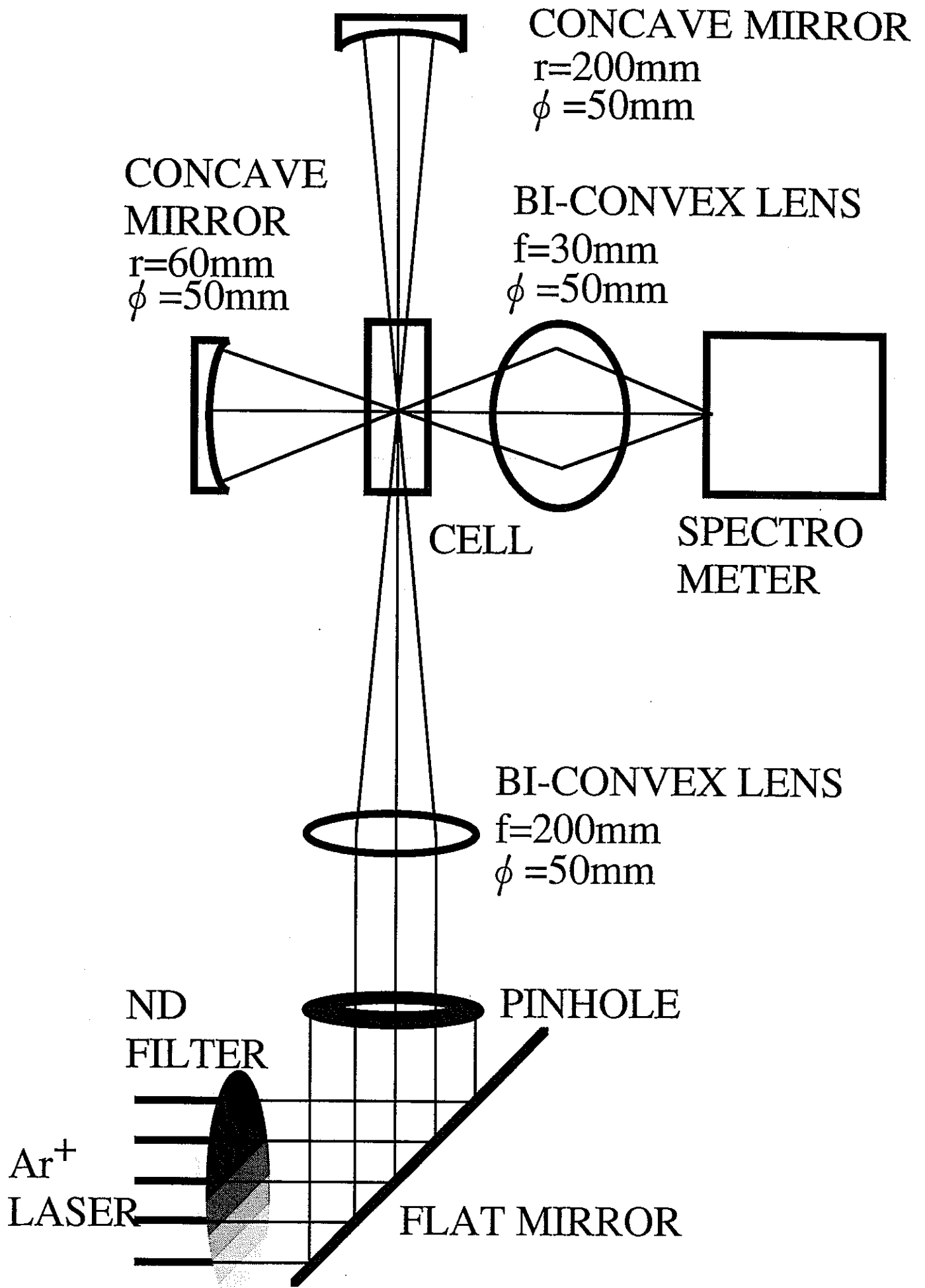


図2.4 セル付近の集光光学系

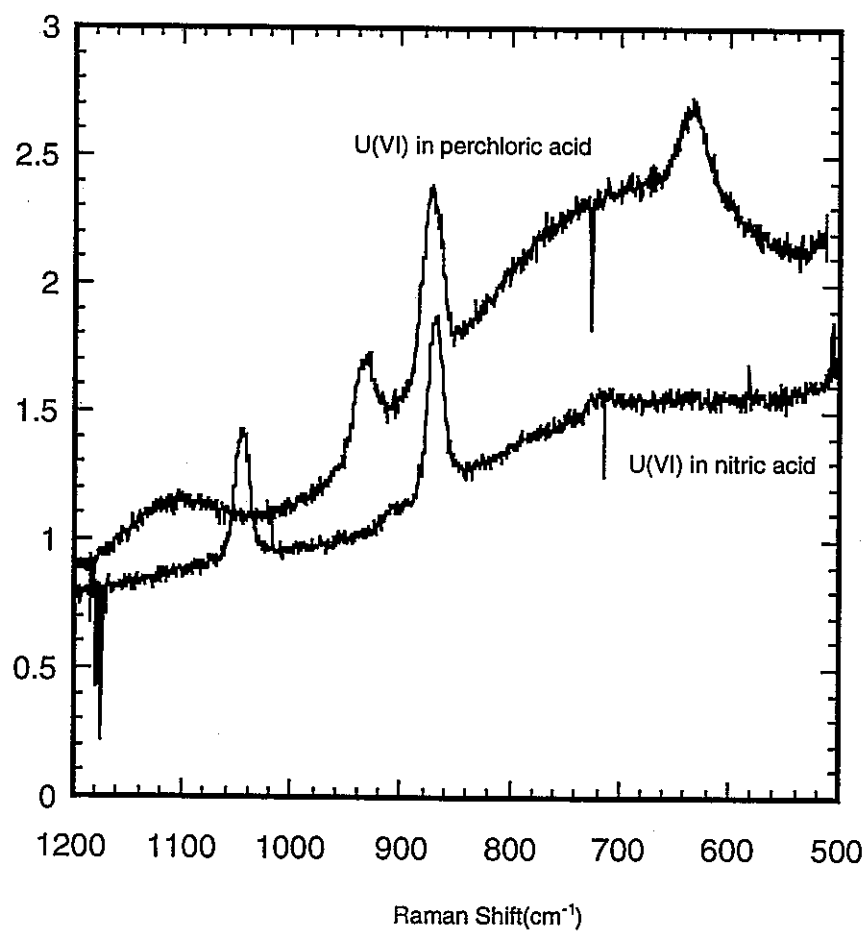


図2.5 硝酸溶液中および過塩素酸溶液中の
ウラニルのラマンスペクトル

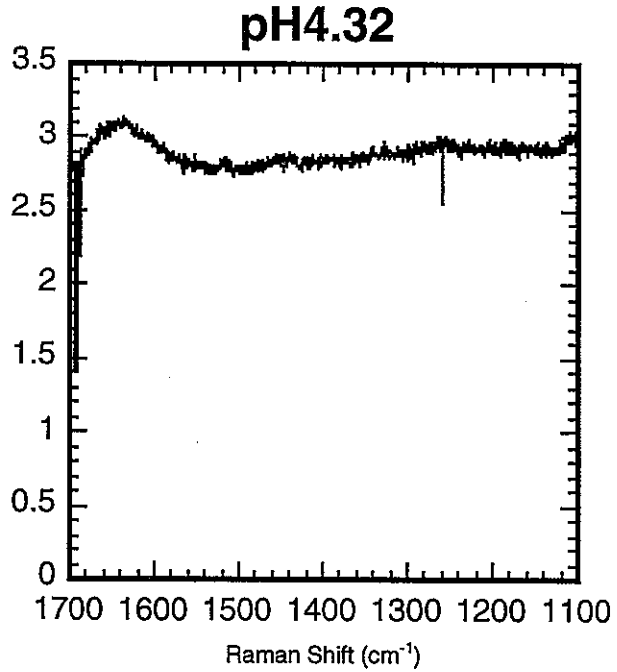
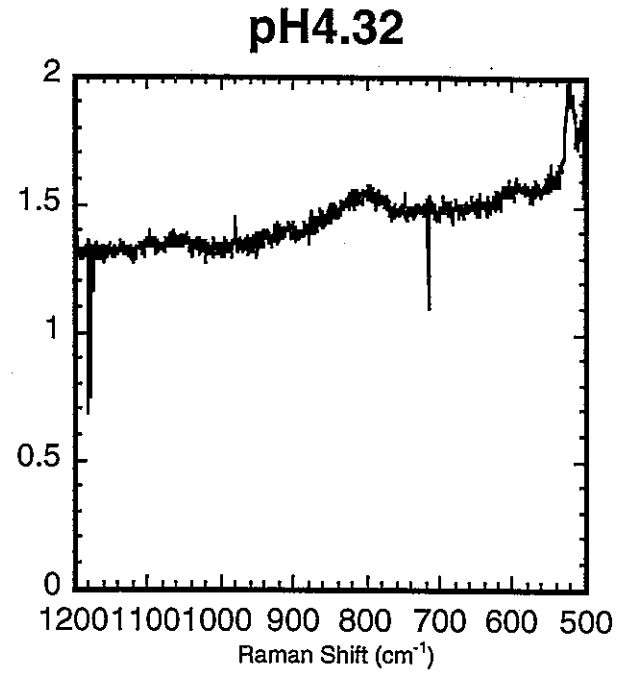
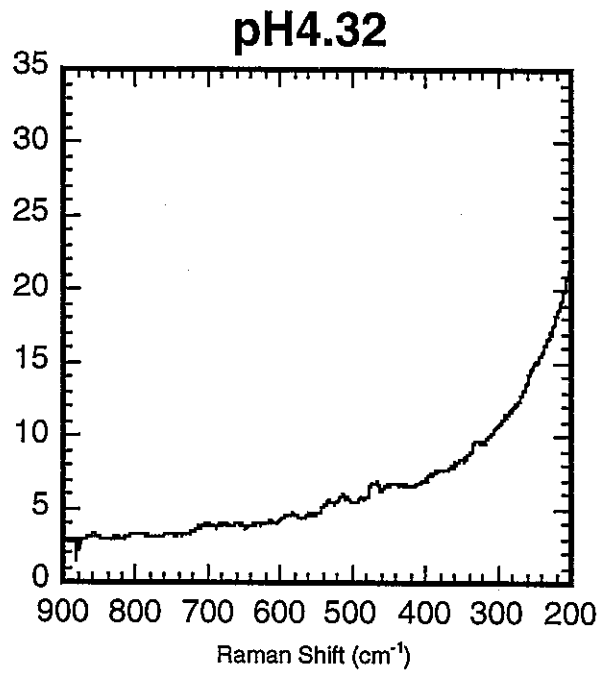


図2.6 銀コロイドに吸着させたウラニルのラマンスペクトル

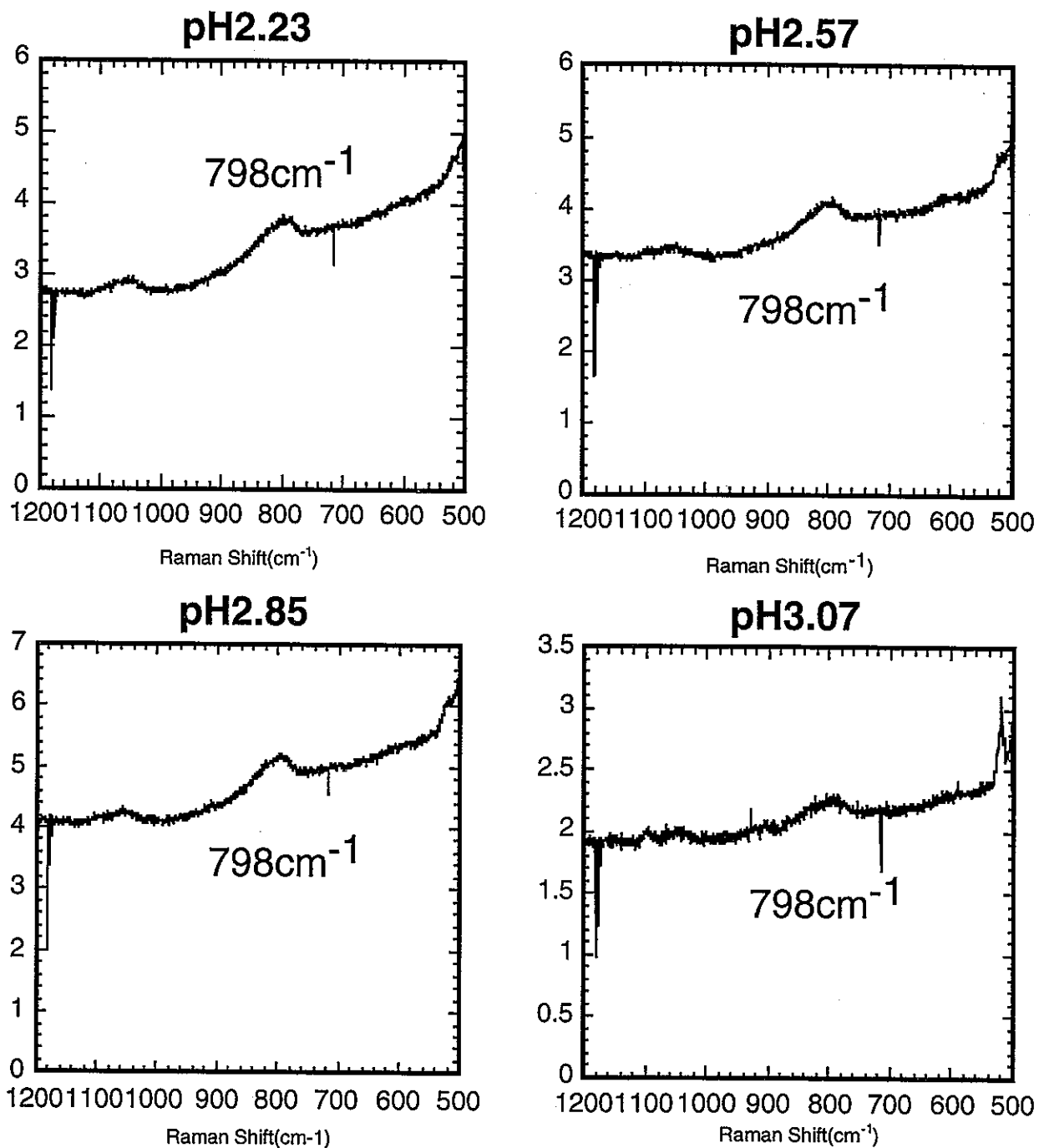


図2.7 pHを変化させた時の、銀コロイドに吸着させたウラニルのラマンスペクトル1

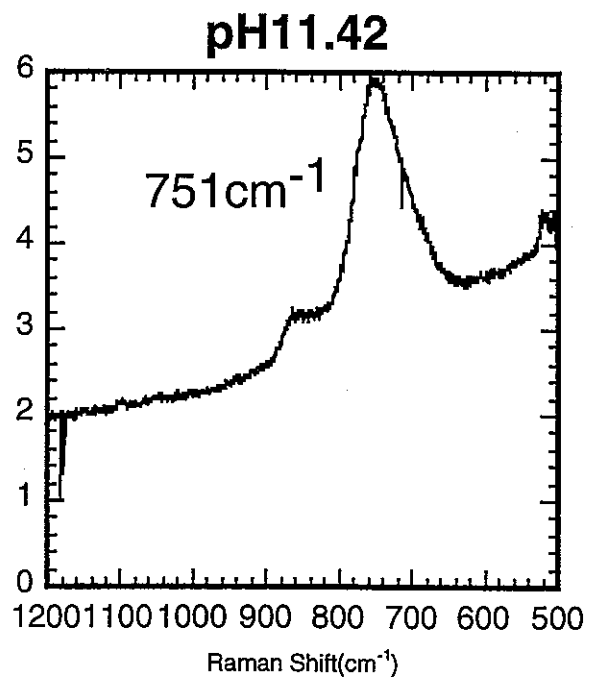
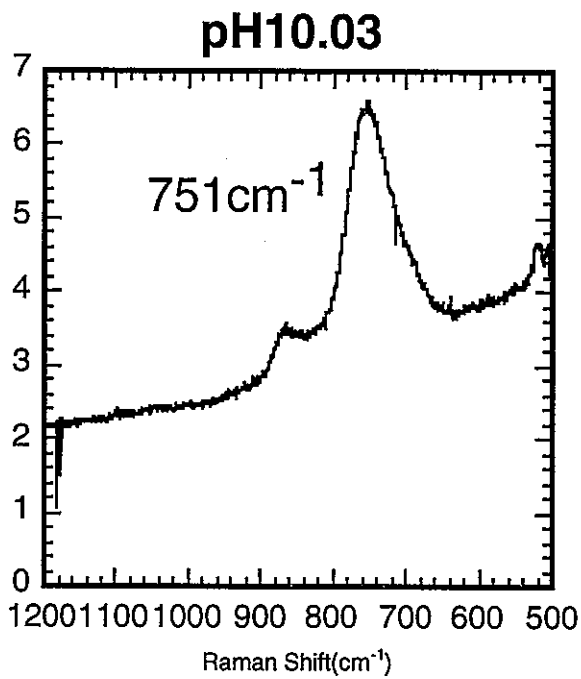
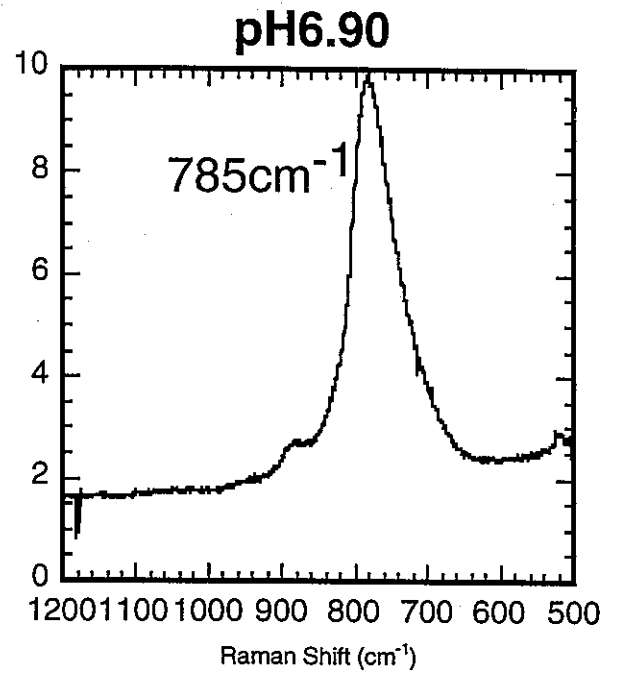
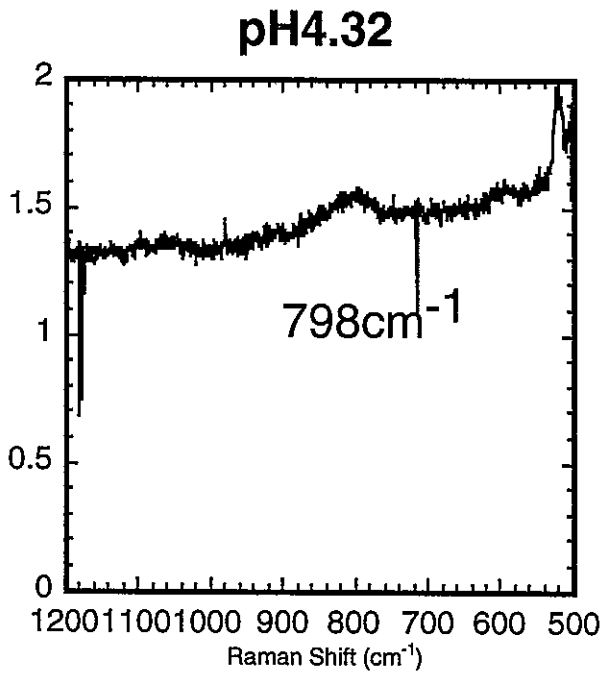


図2.8 pHを変化させた時の、銀コロイドに
吸着させたウラニルのラマンスペクトル2

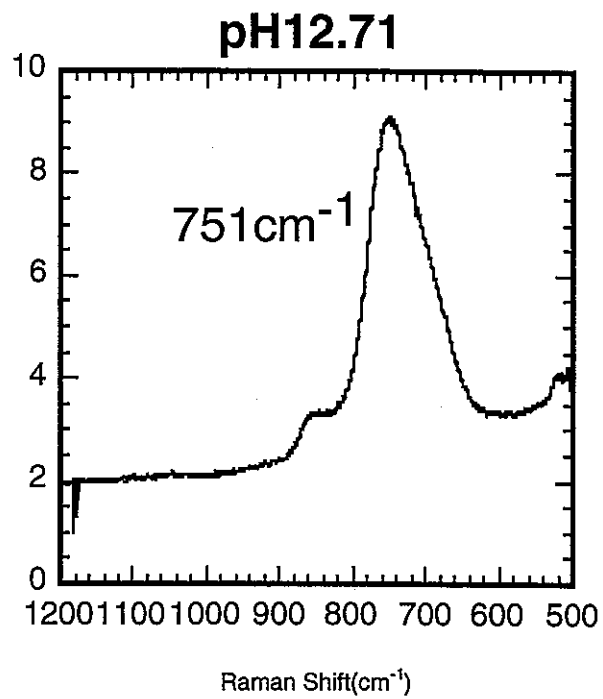
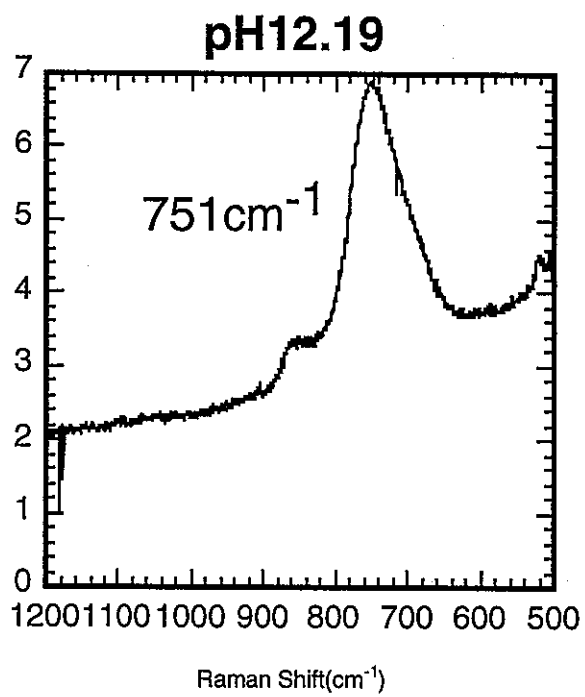


図2.9 pHを変化させた時の、銀コロイドに吸着させたウラニルのラマンスペクトル3

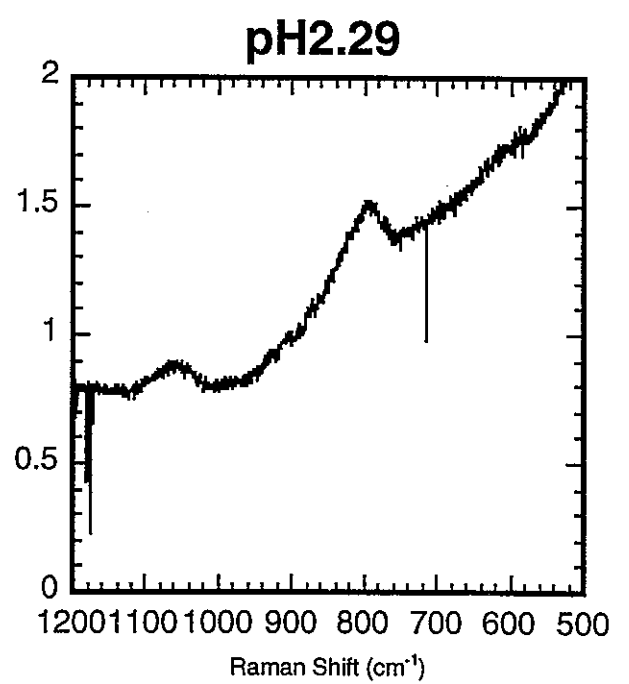
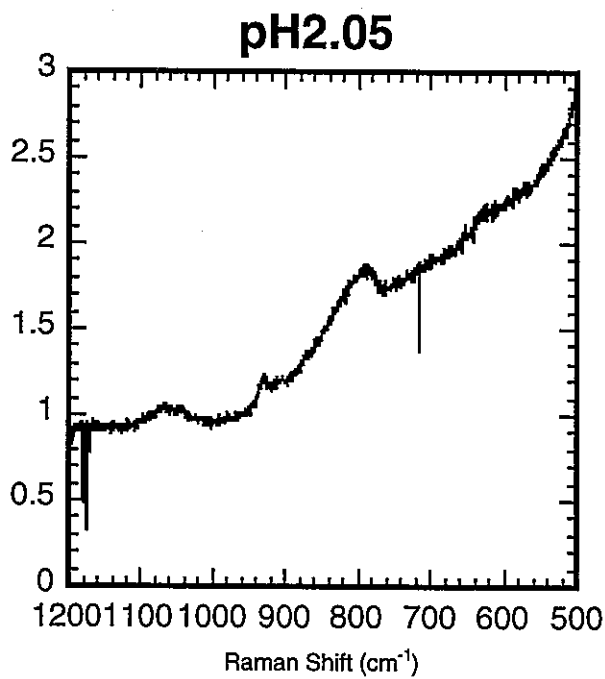
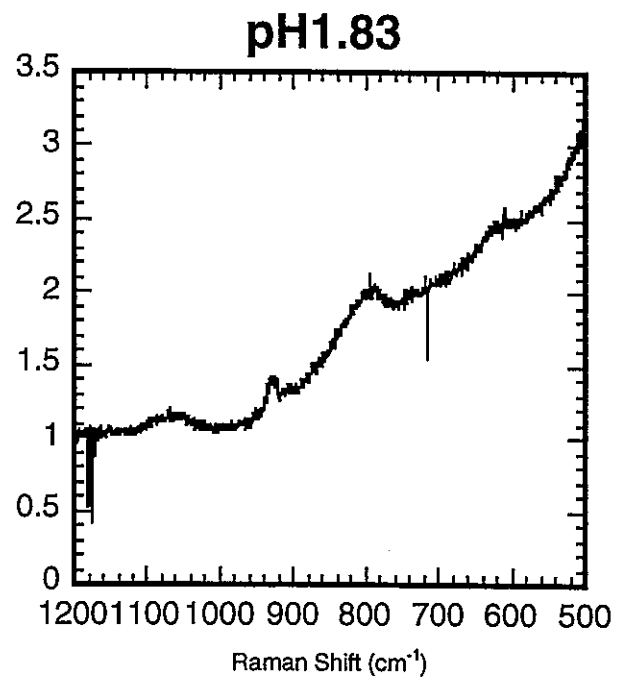
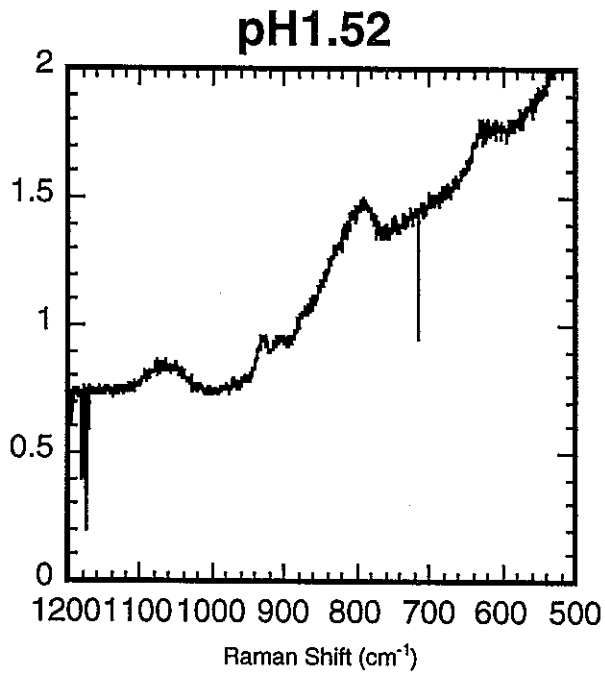


図2.10 pHを変化させた時の、金コロイドに
吸着させたウラニルのラマンスペクトル 1

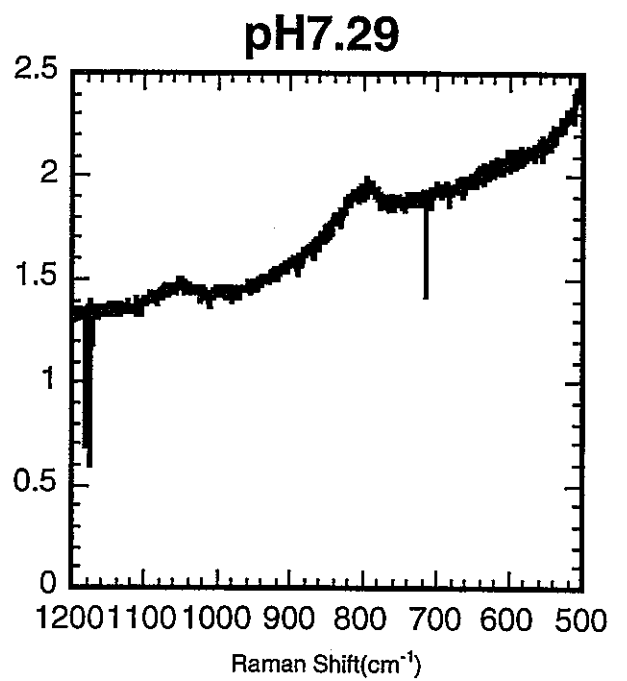
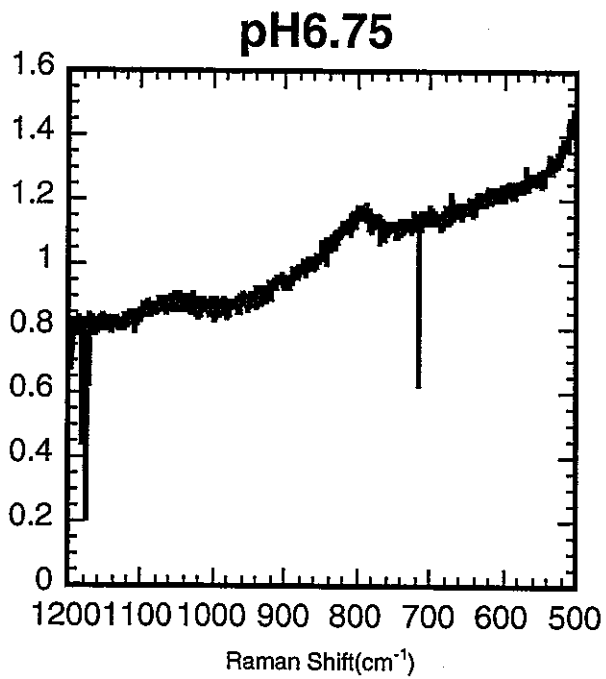
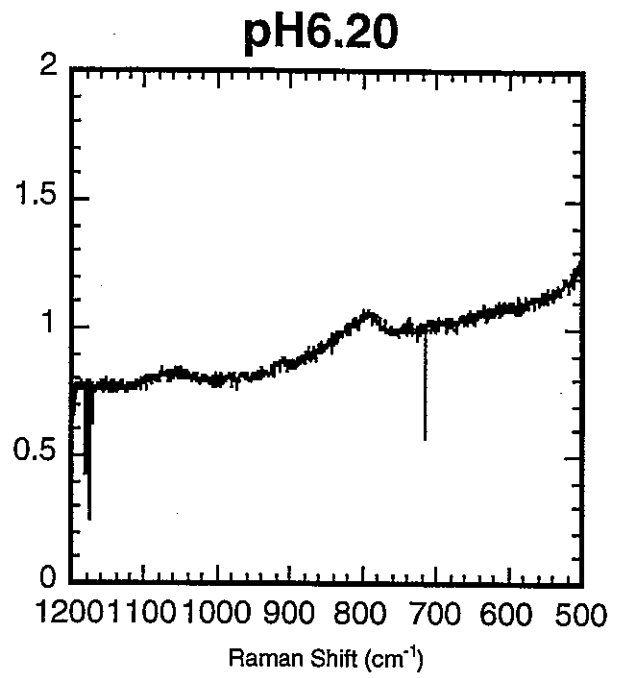
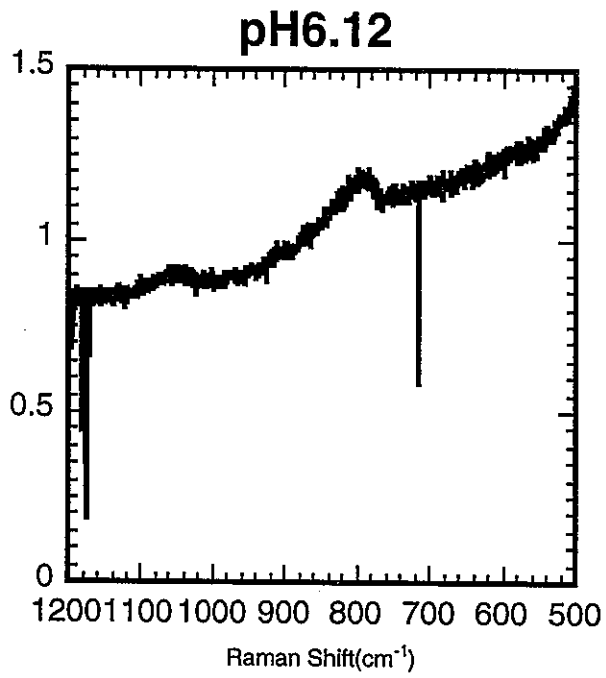


図2.11 pHを変化させた時の、金コロイドに
吸着させたウラニルのラマンスペクトル2

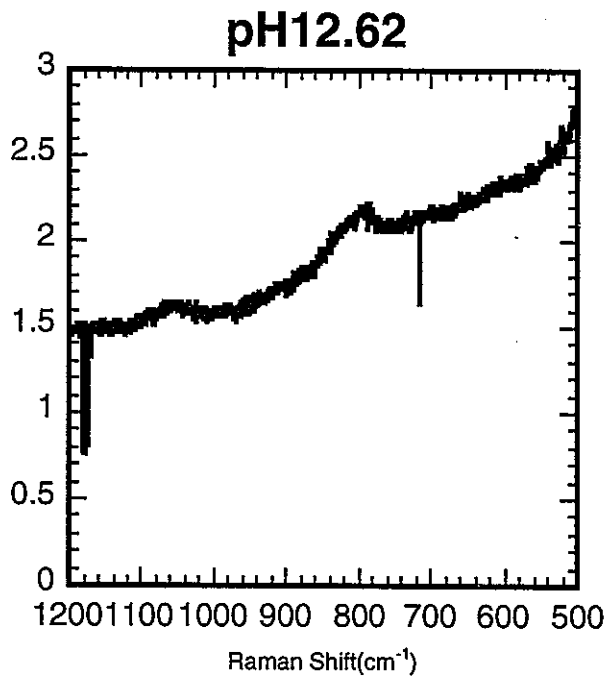
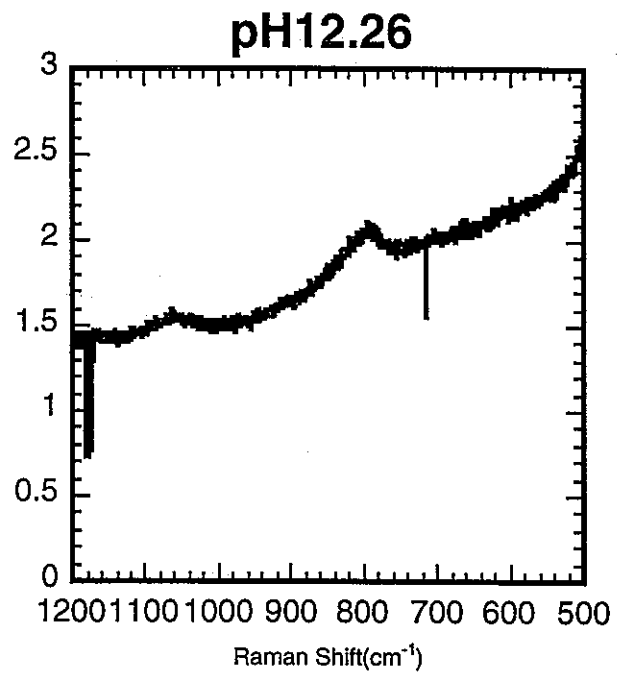
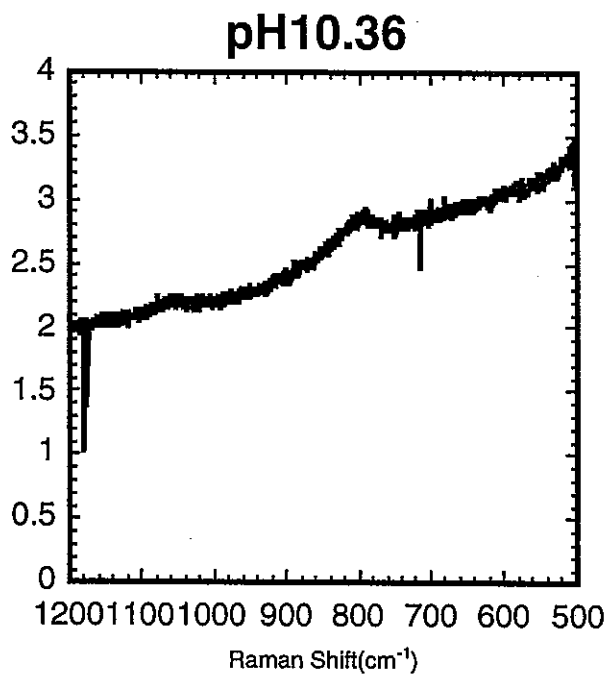


図2.12 pHを変化させた時の、金コロイドに
吸着させたウラニルのラマンスペクトル3

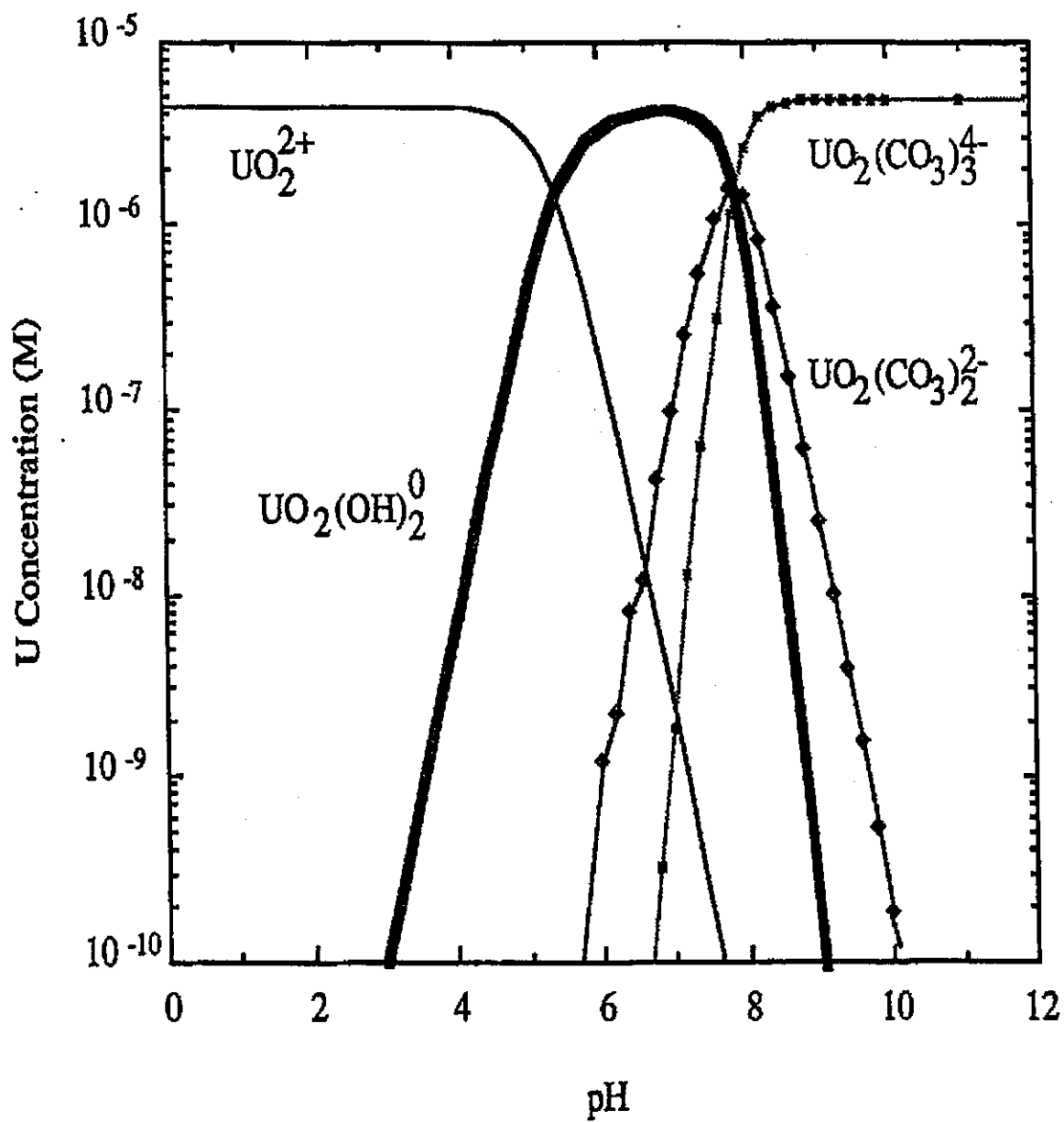


図2.13 ウラニルの化学形

第3章

2 分散系における帯電球形粒子の拡散

3. 1 序

自由水中の非帯電球形粒子の拡散係数 D_0 は、Stokes-Einstein 式 $D_0 = k_B T / \zeta$ によって非常に精度良く予測されることが知られている。ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 ζ は摩擦係数を表している。しかし近年、自由水中において帯電した球形粒子が拡散する場合、静止している場合には球対象である電気2重層の形状がランダムジャンプによって変形してそれが周囲の溶媒との相互作用を誘起し、拡散係数が Stokes-Einstein 式による値と異なることや [1]、空隙を水で充填された石英媒体中を帯電球形粒子（ラテックス粒子）が拡散する場合にも、帯電した石英表面との相互作用の寄与を考慮しなければならないという報告 [2] がなされている。実地下水中に存在すると考えられる種々の地下水コロイドは無機系（鉄酸化物や石英、粘土鉱物など）、有機系（フミン酸やフルボ酸など）に関わらず表面が電荷を帯びていることが想定される、また、岩石・鉱物表面も接する地下水化学条件（pH や共存イオン種など）に応じた電荷を有する。従って、帯電粒子の拡散現象が Stokes-Einstein の関係式から導かれる結果とは異なる可能性があるという現象は、実地下環境中の微小亀裂中をコロイド粒子の移行、さらにはそれと結合した放射性核種の擬似コロイドの移行を予測する上で重要な現象であると考えられる。すなわち、もし帯電粒子の拡散係数が Stokes-Einstein 式での予測値よりも小さいとすれば核種の移行は予測よりも遅延される可能性があり、逆に予測値よりも大きいとすれば移行が促進されることになる。

電解質溶液中における帯電球形粒子の自己拡散係数が、Gorti らによって電解質濃度の関数として測定されている [3]。その結果、拡散係数はその最大値（Stokes-Einstein 式から予測される値）から、イオン強度が増加するに従い減少することが示されている。この実験結果を説明するために、Gorti らは摩擦係数 ζ の起源を次の 2 つであると考えている。すなわち、溶媒からの寄与 ζ^{solv} と静電的な寄与 ζ^{elec} との和 $\zeta = \zeta^{\text{solv}} + \zeta^{\text{elec}}$ である。 ζ^{solv} は Stokes による摩擦係数の考えと同一、すなわち $\zeta^{\text{solv}} = 6\pi\eta a$ と仮定されている。ここで、 η は溶媒の粘性係数であり、 a は粒子の半径である。一方、 ζ^{elec} に関しては、Schurr の定理として説明されるとし溶液中のイオン強度の関数であると考えられている。Schurr の定理は、粒子には粒子に近接するイオンの局所的な濃度が自発的に平衡状態に遷移しようとすることによって揺動静電気が粒子に作用すると考えるものである。

ブラウン運動に関する古典的な方程式に Langevin 方程式があり、上述の Schurr の理論にもこの Langevin 方程式の成立性が陰に含まれている。しかしこの方程式も最初是非帯電粒子の拡散に関する理論であったが、Medina-Noyola と Vizcarra-Rendón によって 1 個の帯電粒子の自由水中の拡散現象の記述に拡張された [4]。この拡張によって、局所的な組成および粒子の周りの局所的な質量、エネルギー、モーメント密度の揺動のダイナミクスが表現されるようになった。

しかし、実際の地下水中の地下水コロイドは多分散系である。コロイド溶液系の熱力学的、構造的、運動論的特性は、系の多分散の程度に強く依存すると考えられる。このような中、近年 Medina-Noyola が、着目粒子が周囲の粒子と直接的な相互作用を受けることによる摩擦係数を考えることで、Langevin 方程式をさらに N 個の粒子に対する一般方程式として拡張した [5]。しかし今日まで、この一般 Langevin 方程式を用いてイオン強度の影響や表面電位の影響を定量的に議論した研究はほとんど行われていない。

そこで本章では、この一般 Langevin 方程式を基礎として、2分散系における帯電球形粒子の拡散挙動を評価することを目的とした。本章では、実際の地下水中の挙動への適用を考慮して、粒子の粒径比、表面電位比（溶液の pH、イオン強度の関数と考えることができる）、ならびに数密度比（すなわち濃度に対応）をパラメータとして採用するとともに、粒子を剛体球とみなせるものと考えた。また本章では、2分散系とは粒径と表面電位がそれぞれ一定値を持つ互いに異なる2種類のコロイドから構成されるコロイド分散溶液系と定義する。

3. 2 一般 Langevin 方程式

コロイド混合系における拡散現象を記述するために拡張された一般 Langevin 方程式は、次のように書くことができる [4, 5]。

$$M \frac{dv(t)}{dt} = -\zeta^0 v(t) + f(t) - \int_0^t \Delta\zeta(t-t')v(t')dt' + F(t) \quad (1)$$

ここで、 M と $v(t)$ はある時間 t における着目しているコロイド粒子の質量と速度である。 $f(t)$ は、溶媒から作用される通常の外力であり、ランダムな力（ガウシアン分布に従っている）となっている。このランダムな力は、コロイド粒子に作用する摩擦係数 ζ^0 と関係がある。

以上は混合系であってもなくても関係のない項であるが、着目しているコロイド粒子とそれを取り囲む粒子との間に作用する直接的な相互作用は、(1) 式の右辺の後半部分の2項である。ここで、 $F(t)$ は周囲を取り囲む粒子群から着目しているコロイド粒子に

作用する即発的（瞬時に作用する）な正味の力を表している。f(t)と同様に、この項もまたランダムな力ではあるが、ガウシアン分布をしている必要はなく、平衡状態での全体の平均は常に0であって、しかも時間依存の相関関数は正確に $Mk_B T \Delta\zeta(t-t')$ で表される。このように、(1)に示される一般 Langevin 方程式の中のメモリー項（前の時間における状態の記憶に依存する項）は、着目コロイド粒子に作用する散逸力であり、時間依存型の摩擦関数 $\Delta\zeta(t)$ に依存する。この関数を時間で積分した値、 $\Delta\zeta_T^{\text{int}}$ はコロイド混合溶液中における着目コロイド粒子とそのほかのコロイド粒子との間で作用する直接的な相互作用に起因する全摩擦係数 ζ_T に寄与している。すなわち、

$$\zeta_T = \zeta^0 + \Delta\zeta_T^{\text{int}}$$

となる。

一般 Langevin 方程式の導出を報告した Medina-Noyola らの研究 [4, 5] の主要な成果は、単一分散系における $\Delta\zeta(t)$ に関する3通りの、正確で互いに等価な式を与えたことにあると言っても過言ではなく（参考文献 [4] 中の式 [4.10]、[4.12]、[4.13] を示す）、これを混合系に拡張するのも比較的単純な変形である。しかしながら、これらの3通りの表記方法のどれをとっても、それを計算するためには仮定が必要となる。そこで本研究では、Medina-Noyola が提唱している均質媒体近似を適用することとした [5]。そのときの $\Delta\zeta(t)$ は、

$$\Delta\zeta(t) = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha, \beta, \gamma}^v \int d^3k k^2 n_\alpha h_{T\alpha}(k) \frac{[S^{-1}(k)]_{\alpha\beta}}{(n_\alpha n_\beta)^{1/2}} \chi_{\beta\gamma}(k, t) n_\gamma h_{T\gamma}(k) \quad (2)$$

と表される。この式は、参考文献 [5] 中の式 [4.14] 式が多成分系へ表示である。ここで、 n はコロイド粒子の数密度、 α 、 β 、 γ は着目コロイド粒子の周囲を取り囲むそのほかのコロイド粒子を示す。また、 $h_{T\alpha}(k)$ は $h_{T\alpha}(r) = g_{T\alpha}(r) - 1$ のフーリエ変換した後の関数、 r は位置、 $g_{T\alpha}(r)$ は着目コロイド粒子の周囲を取り囲む α という種類のコロイド粒子の半径方向の分布関数を表している。

$S(k)$ は、拡散しているコロイド粒子の部分的構造因子と呼ばれる項であり、

$$S_{\alpha\beta}(k) = \sigma_{\alpha\beta} + n_{\alpha}^{1/2} n_{\beta}^{1/2} h_{\alpha\beta}(k) \quad (3)$$

で表される行列である。ここで、 $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}) / 2$ 、 σ_{α} は α の直径である。また、 $h_{\alpha\beta}$ は $h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1$ のフーリエ変換後の値、 $g_{\alpha\beta}(r)$ はコロイド粒子 α と β との間の半径方向の分布関数を表している。

$\chi_{\alpha\beta}(k, t)$ に関しては、Medina-Noyola らによってその近似式が既に報告されており、本研究においてもその近似式をそのまま使用することとした。それによれば、

$$\chi_{\alpha\beta}(k, t) = \exp(-D^0 k^2 t) \cdot \exp(-k^2 L \delta^{-1}(k) t)_{\alpha\beta} \quad (4)$$

とされている。ここで、 $L_{\alpha\beta} = D_{\alpha}^0 n_{\alpha} \sigma_{\alpha}$ であり、 $\delta_{\alpha\beta}(k) = n_{\alpha}^{1/2} n_{\beta}^{1/2} S_{\alpha\beta}(k)$ である。 D_{α}^0 は、自由水中におけるコロイド粒子 α の拡散係数であり ($D_{\alpha}^0 = k_B T / 3\pi\eta\sigma_{\alpha}$)、 D^0 は自由水中の着目コロイド粒子の拡散係数である。従って、最終的に (2) 式中の $\Delta\zeta(t)$ は部分的構造因子 $S_{\alpha\beta}(k)$ と $h_{T\alpha}(k)$ で表されることになる。

3. 3 結果と考察

本研究では、2分散系を構成する2種類の帯電球形コロイド粒子の電荷比、粒径比、および数密度の比をパラメータとして、拡散係数への2分散系の影響を評価することとした。ただし、議論の単純化と変化する物理諸量の数を減らすために、全コロイド粒子密度 n_{total} と Debye-Hückel 長 κ は一定の値とした。すなわち

$$n_{\text{total}} = n_1 + n_2 = 1 \times 10^{16} \text{ 個/dm}^3$$

$$1/\kappa = 10^{-8} \text{ m}$$

である。このDebye-Hückel 長は、1 : 1 電解質濃度 10^3 M 程度のときの長さに相当している。また、本研究では「1」を着目コロイド粒子、「2」をその周囲を取り囲むその他のコロイド粒子であると考えることとする。そして、「1」のコロイド粒子の電荷を $q_1 = 150e^-$ (e^- は電気素量)、粒径 (直径) $\sigma_1 = 1 \mu\text{m}$ と仮定している。

本研究では、自由水中の拡散係数 D^0 に対する2分散系の拡散係数 D_1 あるいは D_2 の比をコロイド粒子1の電荷あるいは粒径のコロイド粒子2に対する比の関数として求めることで、2分散系の影響を検討している。また、コロイド粒子濃度としては、着目するコロイド粒子1の数密度の全数密度に対する比 $x = n_1/n_{\text{total}}$ について $x = 0.01$ および $x = 0.99$ の2通りについて計算をおこなった。すなわち、着目コロイド粒子がごくわずかにだけ存在する場合と、大部分が着目コロイド粒子である場合である。温度は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、溶媒の誘電率は水の誘電率をそのまま使用した。

図3. 1に、帯電電荷がお互いに等しい場合における D_1/D_1^0 の粒径比依存性を示す。着目コロイド粒子1の相対的な数密度が大きい場合には、 D_1 は粒径比 σ_2/σ_1 にはほとんど依存しないことがわかる。これは、着目するコロイド粒子に影響を及ぼすコロイド

粒子「2」の濃度が小さくその影響が小さいためである。ここで、 $\sigma_1 = \sigma_2$ において D_1/D_1^0 が1よりも小さくなっているのは、同一種類のコロイド「1」の間と「1」と「2」の間で静電的な相互作用による摩擦力が働いたからである。一方、着目コロイド粒子の相対数密度が小さい場合には、 D_1 は粒径比が増加するに従って徐々に小さくなること
 がわかる。

DLVO 理論によれば、2分散系におけるコロイド粒子間に作用するクーロンポテンシャルは、

$$W_{12} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon \left(1 + \frac{\kappa\sigma_1}{2}\right) \left(1 + \frac{\kappa\sigma_2}{2}\right)} \frac{e^{-\kappa(r-\sigma_{12})}}{r}, \quad r > \sigma_{12}$$

$$= \infty, \quad r < \sigma_{12}$$
(5)

で与えられる。 ϵ は誘電率である。この式からわかるように、静電的な相互作用はコロイド粒子の粒径よりは電荷により強く依存するため、図3. 1のように互いに電荷が等しいときには D_1/D_1^0 の粒径比依存性は大きくないと考えられる。

図3. 2には、着目コロイド粒子の自由水中の拡散係数に対する非着目コロイド粒子の2分散系における拡散係数の比 D_2/D_1^0 を示す。拡散係数比は、 σ_2 に強く依存するが、相対数密度比にはあまり依存しないことがわかる。 D_2 は、 $1/\sigma_2$ にほぼ比例して減少している、つまり一般的な拡散係数の考え方と一致 ($D \propto 1/\sigma$) することから、この拡散係数比は粒径比には依存しないで、相対的な数密度比に若干依存していることを示していると思われる。

図3. 3は、同一粒径の2種類のコロイド粒子から構成される2分散系において、着目コロイド粒子の拡散挙動におよぼす電荷比の影響を示したものである。この計算結果からも、たとえ相対的に高い電荷を有していてもその濃度が小さければ、より電荷の低い高濃度で存在するコロイド粒子の拡散には余り影響を及ぼさないことがわかる。一方、着目コロイド粒子の相対的な濃度が小さい場合には、より高い電荷を有する他方のコロイド粒子の電荷の影響を受けることがわかる。

図3. 4には、同一粒径系における非着目コロイド粒子の2分散系における拡散係数と着目コロイド粒子の自由水中の拡散係数の比を示している。(5)式から予想されるように、 D_2 は相対数密度比の大小によらず q_2 に強く依存していることがわかる。図3. 2の結果と比較すると、 D_2 が相対数密度比により強く依存していることが示されている。つまり、電荷という観点からのみの2分散系においては、より高い電荷を有するコロイド粒子に作用する摩擦力が大きくなるに従い、2種類のコロイド粒子間で何らかの相互作用が増加するようになるのではないかとと思われる。例えば、コロイド粒子間の静電氣的相互作用が増加するに従って、系における静電氣的な粘性が増加することなどがその理由に挙げられるのかもしれない。この直接的なクーロン力以外の静電氣的な相互作用のために、コロイド粒子の拡散移行が抑制される可能性があるが、詳細は今後の検討課題として残されている。

3. 4 結論

2分散系における帯電球形コロイド粒子の拡散係数におよぼす電荷、コロイド粒径、濃度の影響を、一般 Langevin 方程式を用いて検討した結果、以下のような結論を得ることができた。

(1) 電荷がお互いに等しい系における拡散係数に及ぼす粒径の影響は、粒径がお互いに等しい系における電荷の影響よりも小さい。これは2分散系におけるDLVO理論からの予測と一致する。

(2) 2分散系においては、静電的な相互作用のため拡散係数は自由水中の拡散係数よりも小さい。着目するコロイド粒子の相対的な数密度が大きい場合には、もう一方のコロイド粒子の粒径や電荷の影響はほとんど受けないが、数密度が小さい場合には粒径比 σ_2/σ_1 や電荷比 q_2/q_1 の増加にともない拡散係数は小さくなる。

(3) 2分散系における非着目コロイド粒子の拡散係数と着目コロイド粒子の自由水中における拡散係数の比は、粒径比 σ_2/σ_1 や電荷比 q_2/q_1 に強く依存しそれらが大きくなるにしたがい拡散係数比は急速に減少する。

(4) お互いに同じ粒径を有しながらも、非着目コロイド粒子が高い電荷を有する系においては、そのコロイド粒子の拡散移行を抑制する静電的な相互作用が存在する可能性がある。

参考文献

- [1] G. A. Schumacher and T. G. M. van de Ven: "Brownian Motion of Charged Colloidal Particles surrounded by Electric Double Layer", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 83, 75-85 (1987).
- [2] S. Nagasaki, S. Tanaka and A. Suzuki: "Facilitated Transport of Charged Colloids in Geologic Media", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 353, 157-164 (1995).
- [3] S. Gorti, L. Plank and B. R. Ware: "Determination of Electrolyte Friction from Measurements of the Tracer Diffusion Coefficients, Mutual Diffusion Coefficients, and Electrophoretic Mobilities of Charged Spheres", *J. Chem. Phys.*, 81, 909-914 (1984).
- [4] M. Medina-Noyola and A. Vizcarra-Rendón: "Electrolyte Friction and the Langevin Equation for Charged Brownian Particles", *Phys. Rev. A*, 32, 3596-3605 (1985).
- [5] M. Medina-Noyola: "The Generalized Langevin Equation as a Concentration of the Description, An Approach to Tracer Diffusion", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 83, 21-31 (1987).

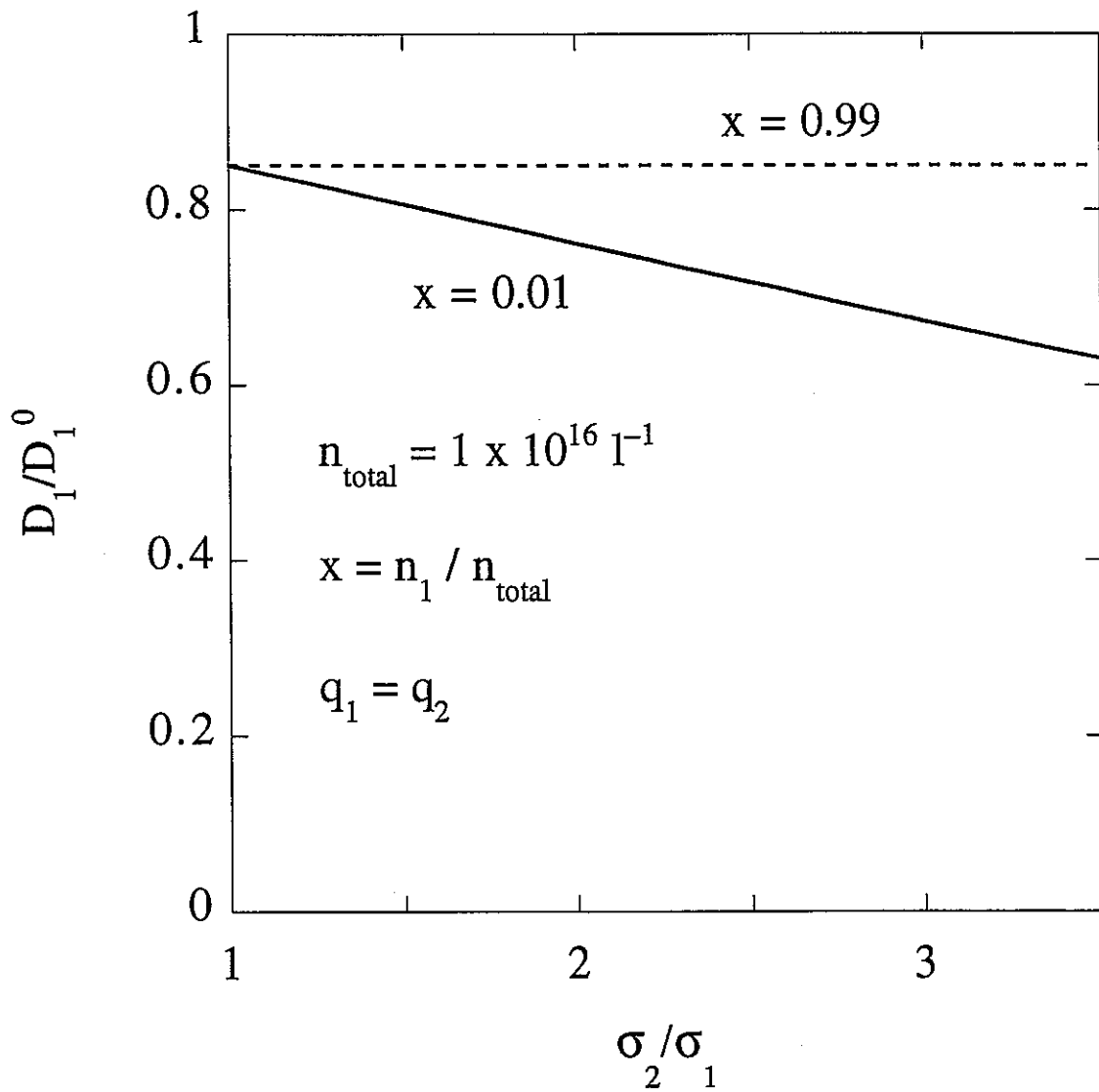


図3. 1 電荷が同じ系において着目しているコロイド粒子の2分散系における拡散係数と自由水中の拡散係数の比の粒径比依存

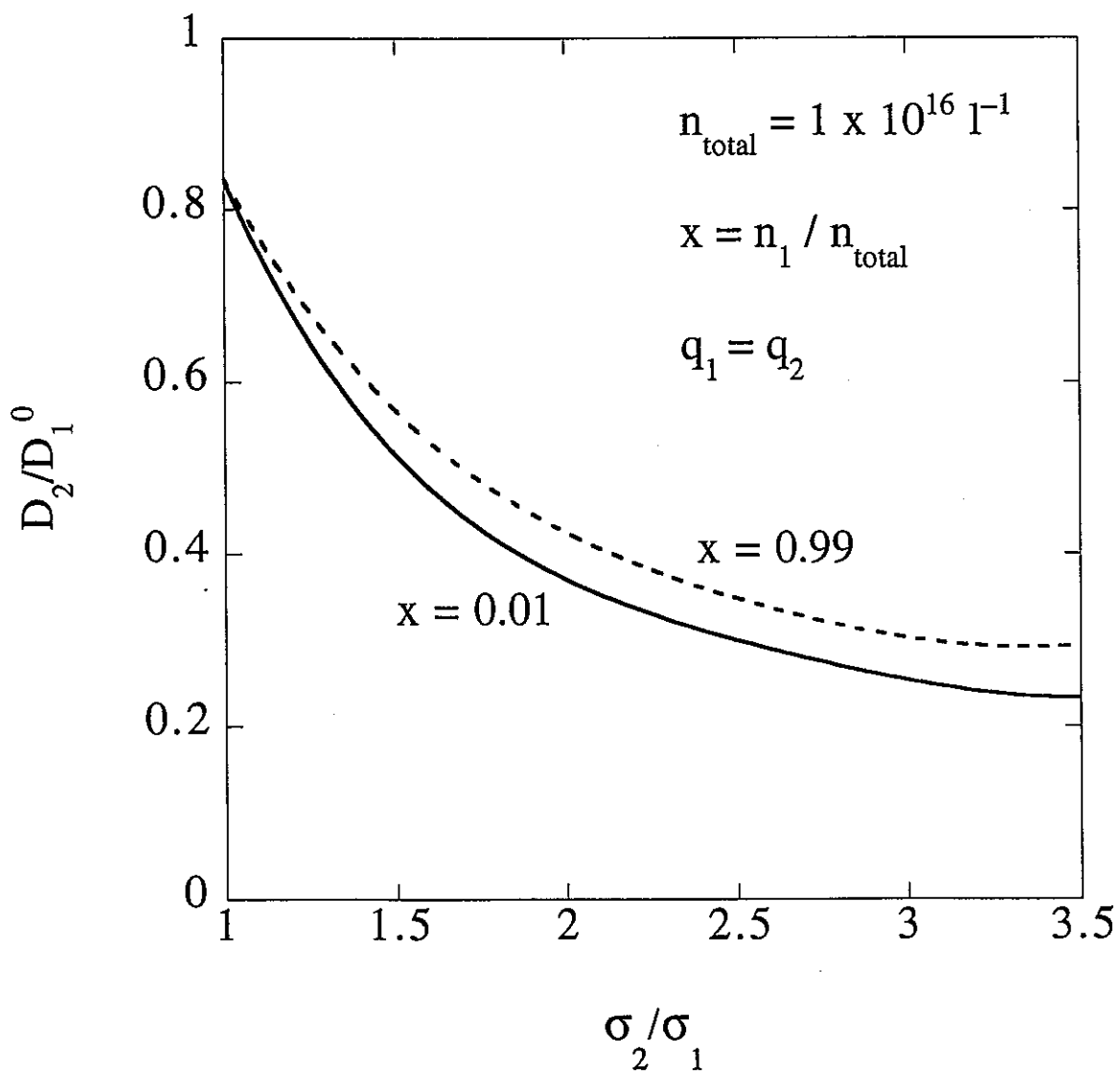


図3. 2 電荷が同じ系において非着目コロイド粒子の2分散系における拡散係数と着目コロイド粒子の自由水中における拡散係数の比の粒径比依存

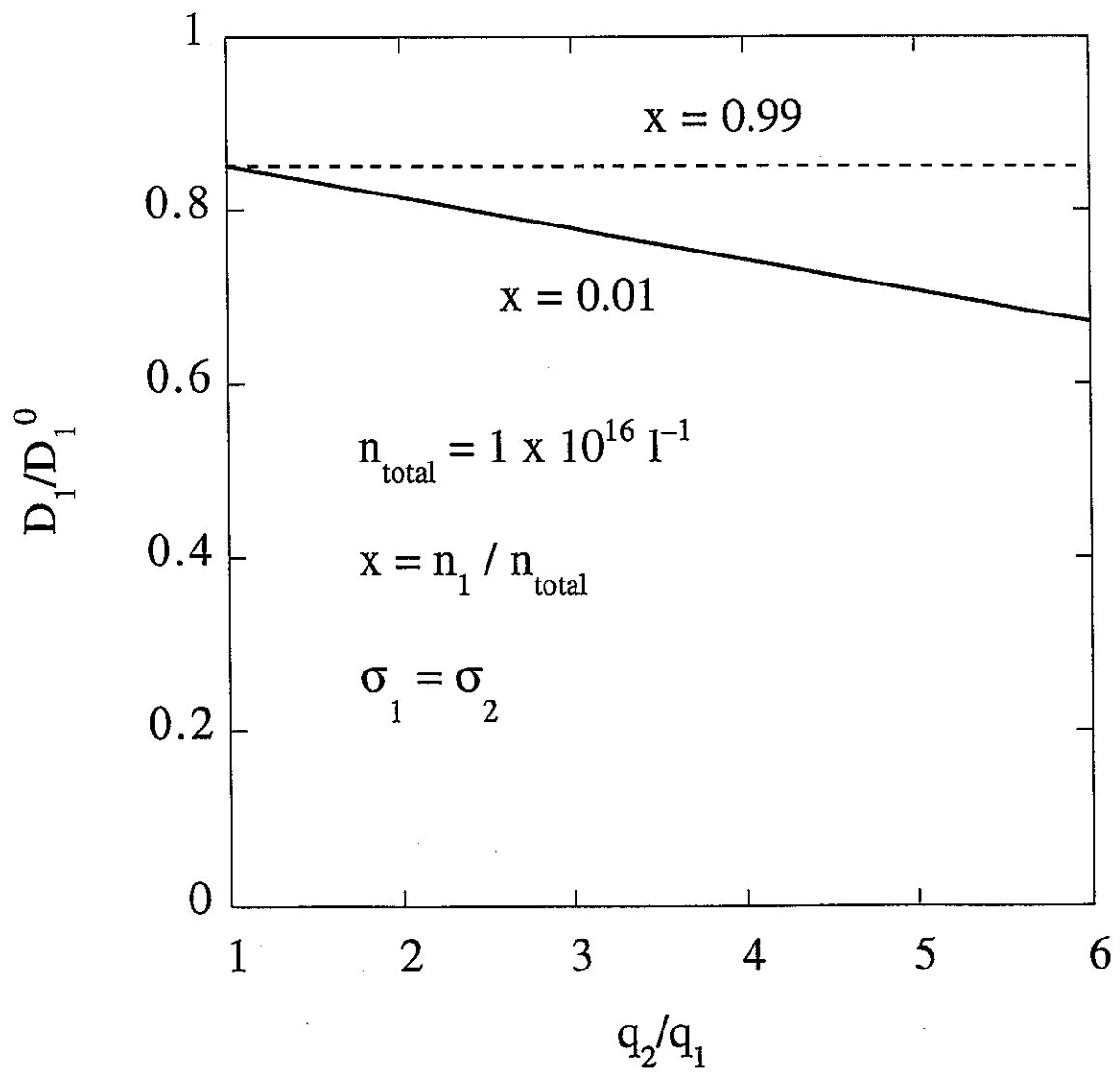


図 3. 3 粒径が同じ系において着目しているコロイド粒子の 2 分散系における拡散係数と自由水中の拡散係数の比の電荷比依存

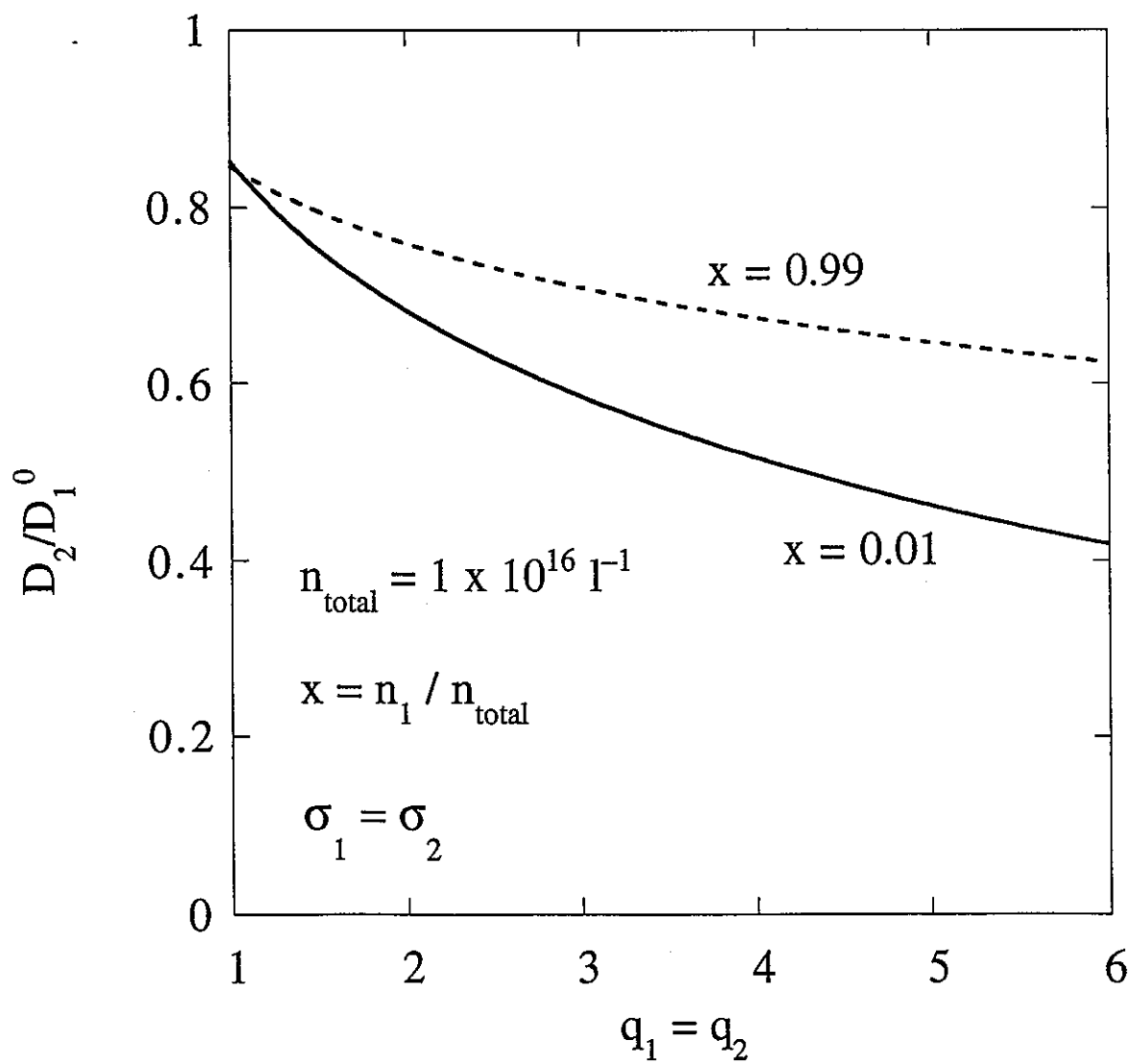


図3. 4 粒径が同じ系において非着目コロイド粒子の2分散系における拡散係数と着目コロイド粒子の自由水中における拡散係数の比の電荷比依存