

2分散系における帯電球形粒子の拡散†

長崎晋也^{††}、田中知^{††}、鈴木篤之^{††}

天然地下水におけるコロイド粒子は電荷を有し、かつ多分散系である。本研究では、帯電した球形コロイド粒子から構成される2分散系を対象として、Langevin方程式から予測される帯電球形コロイド粒子の拡散係数とStokes-Einsteinの関係式から予測される自由水中での拡散係数との比を評価している。具体的には、2種類のコロイド間の電荷比、粒径比、数密度比依存性を議論している。その結果、拡散係数比は1よりも小さいことがわかった。このことは、帯電コロイド粒子は静電的相互作用によって誘起された摩擦力によって拡散速度が減速されることを示している。着目するコロイド粒子の相対数密度比が大きいときには、拡散係数比は電荷や粒径には余り依存しないが、小さいときにはもう一方のコロイド粒子に対する電荷比や粒径比が小さくなるにしたがい拡散係数比は減少することがわかった。

Keywords: 2分散系、帯電コロイド粒子、Langevin方程式、拡散

Colloids are positively or negatively charged, and colloid suspensions are polydispersed in natural systems. In this work, we analytically investigated the diffusion in the binary suspension system of charged spherical colloidal particles. The ratio of the diffusion coefficient of a charged colloidal particle in the binary system calculated by Langevin equation to that of a non-charged colloidal particle in the free medium calculated by Stokes-Einstein relation was evaluated. The dependency of the ratio on the charge, diameter and molar fractionation of the colloidal particle was discussed. The ratio was found to be less than unity. This means that the diffusion of a charged colloidal particle is slowed down through the friction induced on the colloidal particle by the electrostatic interaction. It was found that the ratio does not depend on the charge and diameter when the molar fractionation of the charged colloidal particle is large, but that the ratio decreases as the charge and diameter of the charged colloidal particle decreases when the molar fractionation is small.

Keywords: binary suspension system, charged colloidal particle, Langevin equation, diffusion

1. 序論

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、静止している時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瞬間的に球形を維持しつつ拡散粒子のジャンプに追従することができず、球形から変形することで電気的双極子が形成され、それが周囲の溶媒との相互作用を誘起することで特に $\kappa a = 1$ 付近において拡散係数が Stokes-Einstein 式による値と異なることや（ここで、 κ はデバイ長さ、 a は粒子の半径）[1]、空隙が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）が拡散する場合には、帯電した石英表面との相互作用の影響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）に関わらず表面に電荷を帯びていると考えられる。また、岩石・鉱物も接する地下水化学条件（pH や共存イオン種など）に応じた表面電荷を有する。したがって、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における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。

電解質溶液中において、帯電球形粒子の相互拡散係数の電解質濃度依存性が Gorti らによって測定されている[3]。そこでは、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したが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^{shv} と静電的な寄与 ζ^{dec} との和 $\zeta = \zeta^{shv} + \zeta^{dec}$ である。 ζ^{shv} は Stokes による摩擦係数の考えと同一、すなわち $\zeta^{shv} = 6\pi\eta a$ 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^{dec} に関しては、溶液中のイオン強度の関数であると考えられており、Schurr の理論として説明されている。Schurr の理論とは、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揺動することによって揺動静電力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 方程式の成立が陰に含まれている。しかしこの方程式も最初は非帯電粒子の拡散に関する方程式であったが、

† Diffusion of Charged Spherical Particles in Binary System, by Shinya Nagasaki (nagasaki@q.t.u-tokyo.ac.jp), Satoru Tanaka and Atsuyuki Suzuki

†† 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻 Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

Medina-Noyola と Vizcarra-Rendón によって1個の帯電粒子が自由水中を拡散するときの拡散現象の記述に拡張された[4]。この拡張によって、溶液中の局所的な組成および粒子の周りの局所的な質量やエネルギー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。近年 Medina-Noyola は、着目粒子が周囲の粒子から直接的な相互作用を受けることに起因する摩擦力を考えることで、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議論した研究は少ない。

そこで本研究では、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。本研究では、粒子の粒径比、表面電荷比（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。また本研究では、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。

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、帯電粒子やイオンの濃度が平衡状態から変動していることによって誘起される局所電流の発生を無視するという均質媒体近似によって、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 （上述した $\zeta^{2\alpha} = 6\pi\eta a$ と等価）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、ガウシアン分布にしたがう必要はなく、平衡状態においては系全体で平均が0となる。また、(1)式に示される一般 Langevin 方程式中の時間依存型摩擦関数 $\Delta\zeta$ は、ある時刻 t とそれ以前の時刻 t' との時間差に依存している。この関数を時間で積分した値 $\Delta\zeta$ 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ものであり、次の関係で全摩擦係数 ζ_T に寄与する。

$$\zeta_T = \zeta^0 + \Delta\zeta$$

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い（参考文献[4]中の式[4.10]、[4.12]、[4.13]を示す）。本研究では、この3通りの表記方法の中でもコロイド粒子の数密度を用いた表記となっている

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

を用いることとした。この式は、参考文献[5]中の式[4.14]式の多成分系での表示である。ここで、n はコロイド粒子の数密度、 α, β, γ ($=1, 2, \dots, \nu$) 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 a 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。 $g_{T\alpha}$ は DLVO 理論に基づいて評価される分布関数であり、Ruiz-Estrada ら[6]によって定式化されている。本研究では、Ruiz-Estrada らの結果をそのまま使用することとした。

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、

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

で表される行列であり、コロイド粒子 α から見て、 α と静電的相互作用を及ぼし合うことになるコロイド粒子 β がどのような位置関係にあるかを示すパラメータとなっている。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 との間での半径方向の分布関数を表している。 $X_{\alpha\beta}(k, t)$ は、Fick の理論同様にある時間 t における着目する拡散コロイド粒子のある位置 r における密度 ρ と別の位置 r' における密度 ρ' との差 $\rho - \rho'$ に依存するパラメータで拡散促進因子と呼ばれ、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、

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

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。したがって、最終的に(2)式中の $\Delta\zeta(t)$ は部分的構造因子 $S_{\alpha\beta}(k)$ と $h_{\alpha\beta}(k)$ で表されることになり、さらに $S_{\alpha\beta}(k)$ は $h_{\alpha\beta}(k)$ で表される。このため、(2)式を計算することは実質的には $h_{\alpha\beta}(k)$ を k で積分することに帰着される。本研究は、DLVO 理論によって評価される $g_{\alpha\beta}(r)$ を文献 [6] から引用し、フーリエ変換後 k により数値積分することで $\Delta\zeta$ を求めた。その後、 $\zeta^0 = 3 \pi \eta \sigma$ とから $\zeta_T = \zeta^0 + \Delta\zeta$ により ζ_T を求め、 $D = k_B T / \zeta_T$ から拡散係数を計算し、非帯電コロイド粒子の自由水中における拡散係数 $D^0 (= k_B T / \zeta^0)$ と比較した。

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 長 κ は一定の値とした。すなわち

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

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

である。この Debye 長 (電気2重層の厚みに相当) 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もう一方のコロイド粒子であると考えこととする。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」のそれらに

対する比の関数として求めた。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 (相対数密度比) $x = n_1/n_{total}$ が $x = 0.01$ および $x = 0.99$ の場合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、溶媒の誘電率としては水の誘電率をそのまま使用した。

Fig. 1 に、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」の相対数密度比が大きい場合には、 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、コロイド粒子「1」の粒子間ならびに「1」と「2」

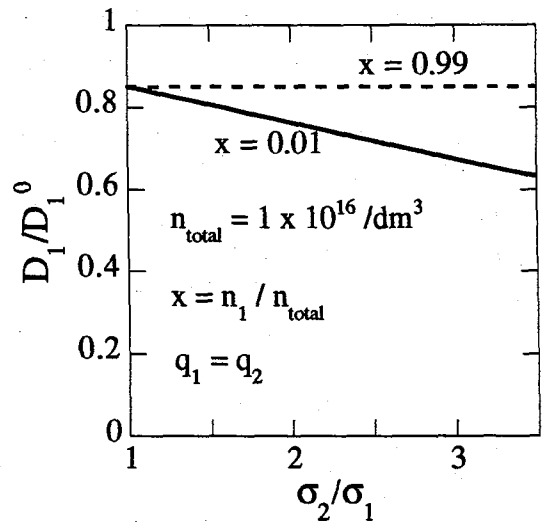


Fig. 1 等電荷系における D_1/D_1^0 の粒径比依存性

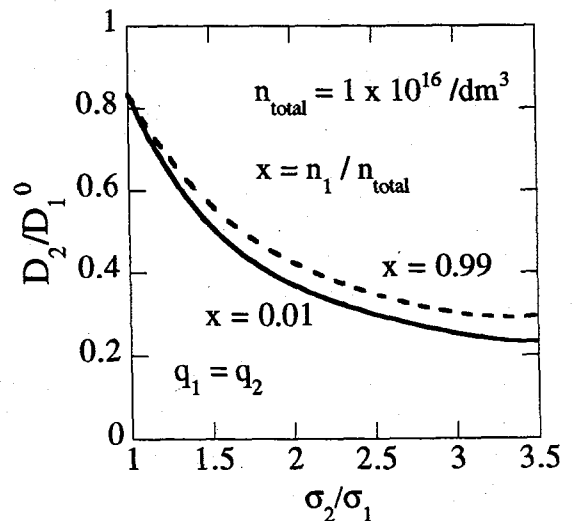
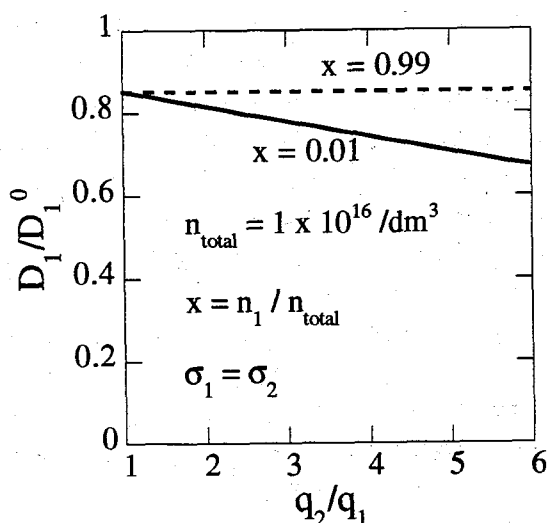


Fig. 2 等電荷系における D_2/D_1^0 の粒径比依存性

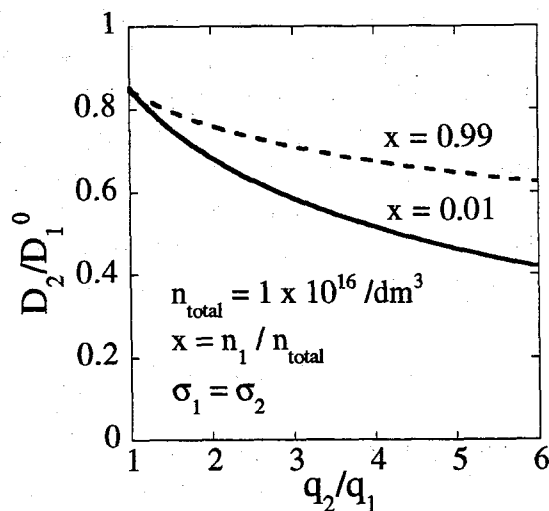
Fig. 3 等粒径系における D_1/D_1^0 の電荷比依存性

の粒子間で静電的な相互作用による摩擦力 $\Delta\zeta$ が働いたためである。一方、着目コロイド粒子の相対数密度比が小さい場合には、 D_1 は粒径比が増加するに従って徐々に小さくなるのがわかる。

Fig. 2には、コロイド粒子「1」の自由水中の拡散係数に対するコロイド粒子「2」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ように見える。しかし、 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と考えべきである。

Fig. 3は、同一粒径のコロイド粒子から構成される2分散系での、拡散係数比の電荷比依存性を示したものである。非着目コロイド粒子が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、着目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。

Fig. 4には、同一粒径系における拡散係数の比 D_2/D_1^0 の電荷比依存性を示している。Fig. 2の結果と比較して、 D_2 が相対数密度比により強く依存していることがわかる。つまり、電荷だけが異なる2分散系においては、電荷比が大きくなるに従い、また高電荷のコロイド粒子の相対数密度比が大きくなるに従い、コロイド粒子間で何らかの相互作用が増加す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的相互作用が増加するに従って、系における電気粘性が増加することなどがその理由に考えられる。しかし、(2)式がこのような電気粘性効果を考慮できるのか否かについてはまだ確認されておらず、静電的摩擦力の適用範囲の限界を含めて今後の検討課題であると考えられる。また、このような直接的なクーロン相互作用以外の効

Fig. 4 等粒径系における D_2/D_1^0 の電荷比依存性

果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。

4. 結論

帯電球形コロイド粒子から構成される2分散系における拡散係数比を一般 Langevin 方程式を用いて検討した。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くなる。電荷がお互いに等しい系ならびに粒径がお互いに等しい系ともに、 D_1/D_1^0 は着目コロイド粒子の相対数密度比が小さい場合に、それぞれ粒径比 σ_2/σ_1 ならびに電荷比 q_2/q_1 の影響を受け粒径比や電荷比が大きくなるにしたがって拡散係数比は減少するが、相対数密度比が大きい場合には、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。一方、 D_2/D_1^0 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。粒径が等しい系では、相対数密度比依存性が大きい。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、着目する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。

本研究では、一様に帯電した球形コロイド粒子が2種類だけ存在している系を取り扱った。しかし実際の地下水系でのコロイド粒子には針状ほか様々な形状のものが幅広い連続的な粒径分布を有して存在している。従って、実地下水系におけるコロイド粒子の拡散を正確に予測するためには、表面電位や粒径に分布関数を与えるなどの工夫が必要となろう。ただ本研究の結果は、安全評価上保守的な拡散係数は自由水中の拡散係数であることを暗示すると考えられる。

参考文献

- [1] Schumacher, G. A., van de Ven, T. G. M.: Brownian Motion of Charged Colloidal Particles surrounded by Electric Double Layer. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **83**, 75-85 (1987).
- [2] Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Facilitated Transport of Charged Colloids in Geologic Media. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (MRS 94)*, Vol. **353**, Kyoto, Japan, October 23-27, 1994, pp. 157-164 (1995).
- [3] Gorti, S., Plank, L., Ware, B. R.: 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] Medina-Noyola, M., Vizcarra-Rendón, A.: Electrolyte Friction and the Langevin Equation for Charged Brownian Particles. *Phys. Rev. A* **32**, 3596-3605 (1985).
- [5] Medina-Noyola, M.: The Generalized Langevin Equation as a Concentration of the Description, An Approach to Tracer Diffusion. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **83**, 21-31 (1987).
- [6] Ruiz-Estrada, H., Medina-Noyola, M., Nagele, G.: Rescaled Mean Spherical Approximation for Colloidal Mixtures. *Physica A* **168**, 919-941 (1990).