

4A02

強磁場下の液相の常磁性イオンの移動と拡散

(広大院理) ○藤原昌夫, 谷本能文

金属イオンに作用する磁気力は、クーロン力に比べて極めて小さい。具体的に数値を示すと、磁化率 $2000 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ の常磁性 2 価イオンに対して、 $400 \text{ T}^2 \text{ m}^{-1}$ の磁場下で作用する磁気力は、 1 V cm^{-1} の電場下で働くクーロン力に比べ、 10^6 分の 1 である。溶媒の熱エネルギーが磁気エネルギーを上回ることを考慮すると、金属イオンは熱によって拡散され、磁場印加によって移動しないと予想される。そのため、金属イオンは、液相では磁場下で移動しないと信じられてきた。

最近、我々は、強磁場下で金属イオンの移動を観測し、それを利用して、異なる金属イオンの分離に成功した。金属イオンの移動は、磁場下で、金属イオンが単一のイオンでなく、金属イオンと水分子から成る大きな集団を形成するために起こる現象と考えられる。そこで、今回、この現象に対して、金属イオン濃度依存性、時間変化、拡散速度を解析して、その機構を議論する。さらに、金属イオンと水分子の集団のサイズ、それらの相互作用の及ぶ範囲、金属イオンと水分子を流体と見なした場合の流れのモデルとの比較についても言及したい。

実験では、水で飽和したシリカゲル粒子 ($75\text{--}150 \mu\text{m}$) を浅いガラス容器に敷き詰め、 Cu^{2+} イオン水溶液 (1.0 mol dm^{-3}) をその上にスポットした。水平型超伝導磁石 (8 T) の強磁場下 ($410 \text{ kOe}^2 \text{ cm}^{-1}$) およびゼロ磁場下に、一定時間ガラス容器を放置し、取り出し後、濃アンモニア水を吹き付けて、 Cu^{2+} イオンを呈色 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) し、その分布を画像として記録した。

まず、2次元水平面内の熱拡散を取り扱う。モル数 N の独立な常磁性金属イオンが、時刻 $t=0$ において、長さ L の鉛直軸 y 上に存在すると仮定しよう。金属イオンは水平面 xz 内を個別に拡散し、時刻 t 、位置 $r = [(x^2 + z^2)^{1/2}]$ におけるモル濃度 c は

$$c = [N/4L(\pi Dt)] \exp(-r^2/4Dt) \quad (1)$$

と表される。ここで、 D は拡散係数である。時刻 t におけるモル濃度 c の幅 (半値幅) $r_{1/2}$ は、時刻 $t=0$ における初期幅 r_0 による補正を考慮して

$$2r_{1/2} = 2r_0 + 4(Dt \ln 2)^{1/2} \quad (2)$$

と書ける。図 2 に、熱拡散距離 $r_{1/2}$ の実験結果と計算結果を示すが、計算は実験をよく再現している。拡散係数は $D = 3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もられる。

次に、磁気移動について説明する。単一の常磁性金属イオンが、磁場下で移動するというモデルを立てると、観測された大きな磁気移動距離は説明できない。そこで、すべての常磁性金属イオンに対して、磁気力は同一の向きに作用するから、金属イオンは、周囲の水分子とともに集団で移動すると考えなければならない。モル数 n 、磁化率 χ の常磁性金属イオンが、水分子と集団を形成して、水平軸 z 方向に不均一な磁場 $H(z)$ 下に置かれている系に対して関係式を導こう。時刻 $t=0$ において位置 $z=z_0$ に存在した金属イオン-水分子集団が、時刻 t までに移動する距離 $z-z_0$ は

$$z - z_0 = \int_0^t (\chi n / f) [H(z') \partial H(z') / \partial z'] dt' \quad (3)$$

与えられる。ここで、 f は金属イオン-水分子集団がバルクの水分子環境から受ける摩擦係数である。集団を球体と見なすと、摩擦パラメーター $f/\chi n$ は、球体の水和半径 R 、球体内の金属イオンの平均モル濃度 $\langle c \rangle$ を用いて

$$f/\chi n = 9\eta/2\chi R^2 \langle c \rangle \quad (4)$$

と書ける。 η は媒体の粘性係数である。時刻 t における平均モル濃度 $\langle c \rangle$ は、金属イオンの拡散領域の面積 $\pi r_{1/2}^2$ に逆比例することより求められる。摩擦パラメーター $f/\chi n$ が、平均モル濃度 $\langle c \rangle$ に依存することは、磁気移動距離 $z - z_0$ が濃度依存するという実験結果をよく説明する。図1に、磁気移動距離 $z - z_0$ の実験結果と計算結果を示す。これから、金属イオン-水分子集団の直径を $2R = 4.6 \mu\text{m}$ と見積もると、計算は実験をよく再現することが分かる。

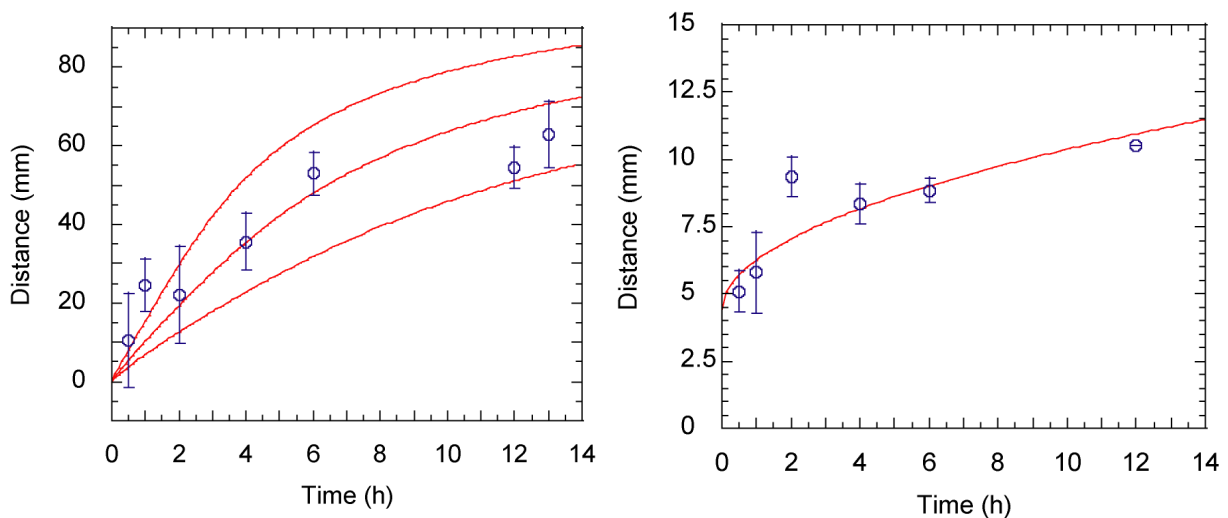


図1 (左図). 磁気移動距離の時間変化の実験値 (印) と計算値 (曲線). 金属イオン-水分子集団の水和半径を $R = 2.7$ (上), 2.3 (中), 1.9 (下) μm と仮定.

図2 (右図). 熱拡散距離の時間変化の実験値 (印) と計算値 (曲線).

1. Separation of Transition Metal Ions in an Inhomogeneous Magnetic Field. M. Fujiwara, D. Kodoi, W. Duan, Y. Tanimoto, *J. Phys. Chem. B* 105, 3343-3345 (2001).
2. Magnetic Separation of Metal Ions. K. Chie, M. Fujiwara, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, *J. Phys. Chem. B* 107, 14374-14377 (2003).
3. On the Movement of Paramagnetic Ions in an Inhomogeneous Magnetic Field. M. Fujiwara, K. Chie, J. Sawai, D. Shimizu, Y. Tanimoto, *J. Phys. Chem. B* 108, 3531-3534 (2004).
4. Movement and Diffusion of Paramagnetic Ions in a Magnetic Field. M. Fujiwara, K. Mitsuda, Y. Tanimoto, *J. Phys. Chem. B* 110, in press (2006).