

黒鉛コロイド粒子の粒度分布と流体抵抗について I

(実験データの解析法)

樋口 伊佐夫

(1954年4月受付)

On the Size-Distributions and the Friction Constants of Particles of Colloidal Graphite I (Methods of Handling Experimental Data)

Isao HIGUCHI,

Methods of handling data from electron microscopic photographs and those of sedimentation in a centrifuge are studied. The size-distributions are Gibrat (logarithmicnormal) type, as expected. Using this fact an empirical determination of the friction constant is tried, in which various effects, such as diffusion, convection, temperature-dependency of viscosity of solvent, are, however, neglected. The present method, described here is, therefore, only an approach to more eminent treatments.

Institute of Statistical Mathematics

黒鉛コロイドに関する電子顕微鏡写真及び遠心分離器による沈降量の測定データを日立製作所の牟田明德氏よりいただきそれを解析した。その方法の概略を報告する。甚だ不満足なもので今後修正してゆきたい(というよりは根本的に改変したい)と考えているが、一応現段階までのものを記録しておきたい。

§ 1 電子顕微鏡写真から

15000倍及び30000倍の電子顕微鏡写真から粒子の射影を section paper にうつして面積をはかりその実験的分布を求めた。累積分布について Gibrat 型を仮定した時と Gamma 型を仮定した時と Graph 上で比べてみると、(パラメータの推定は moment 法による) Gamma 型の場合わずかにあわない。勿論カイ二乗の値は非常に小さくて普通の有意水準では仮説を捨てるとか捨てないとかいう議論の余地はない。

そこで Gibrat 型であることをたしかめるため縦軸を確率紙の目盛、横軸を log 目盛で目盛つた section に累積相対頻度をのせると plot は殆んど直線上に乗る。

一般に粉砕によつてつくられた粉体の粒度分布は Gibrat 型であることは、大分以前から知られていたようであるが*、黒鉛コロイドの場合にもそれが確認出来る。

Sample size は大体 300 ~ 500 程度であるがそれを Classify する際、粒度の細かいところでは級間隔をせまくした方がよい。大ききの logarithm に従つて分類するのが最もよいが、それは不可能である。そこで小さい部分と大きい部分とに分けて、二通りの等間隔の級間隔を設定することにした。

* 例えば Drinker and Hatch; Industrial Dust (1936) (MacGraw Hill) には対数正規型としての取扱いが出ている。(ただし mean value や variance に関してはつきり書いていない)。また Kolmogoroff はその論文 Ueber das logarithmischnormale Verteilungsgesetz der Dimensionalen der Teilchen bei Zerstückelung; Compte Rendus (1941) にその数学的機構を明かにしてある、然し我国では粉体の粒子の径の分布は指数型であるという考へが大分ゆきわたつているようであるがその理論的根拠は妥当でない。

Gibrat 型の parameters の推定は sample size が 300 もあれば, 図計算による方が便利である。其の上 Data から変量の logarithm の標本平均, 及びその標本分散を計算すると, 等間隔分類のために bias が生ずる。(通常 Sheppard の補正は平均値に対しては 0 であるが, 等間隔分類のためこの場合は μ に対しても著しく bias を生ずる。このことは正確に Gibrat 型に従う量の模型データをいくつかつづつて確認したが, ここではその結果は省略する) ただ図計算にあつては階級の代表値などというものに惑わされず, 累積分布の真義をわきまえて実験値を plot し, 直線をひかねばならない。

粒度の著しく小さい粒子は電子顕微鏡写真でも見落とすおそれがあるので,** 或る大きさ以下のもの (1.5×10^3 倍では 0.1 平方マイクロン以下, 3×10^3 倍では 0.002 平方マイクロン以下のもの) を数えないこととして truncated Gibrat 型の分布を想定して parameter を推定した。その方法は次のような手続によつた。

まづ $h (=0.1, 0.002)$ 平方マイクロン以上のデータを用いて, 射影面積の logarithm をとつたものの, 三次までの moment をつくり。A. C. Cohen*** の truncated normal distribution に対する方法を Gibrat 型

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} \exp \left\{ -\frac{(\log x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (1)$$

に應用して μ, σ の推定値をつくつた。こうして得た μ, σ の推定値を用いて $p = \int_0^h f(x) dx$ を計算し, h 平方マイクロン以上のデータに於ける, x 平方マイクロン以下のものの相対頻度を $F^*(x)$ とし $(1-p)F^*(x) + p$ を F (全体のデータに於ける x 以下のものの相対頻度) のかわりに用いて, 再び対数確率紙に plot して点が直線上に乗るかどうかを試してみる。もし直線に乗り, しかもこの新しい直線が最初の plot の直線とかけ離れている時は, p を勝手に大きくして同じことをやつて, plot が直線上に乗らなくなつてくることを確める。こうすることは Cohen の方法が十分妥当ならば Gibrat 型の確認になるし, Gibrat 型を信頼するならば Cohen の方法の妥当性, 従つて parameter の推定値の信頼性をたしかめることになる。10 種ばかりの Data について行つたら最初の plot と次の plot が著しく異つたのはただ一例で, 他はすべて見落としによる重大な error はないようであつた。

同一会社の同一製品については電子顕微鏡写真の視野の異なるために起る変動は極めて小さい。従つて製品のどの部分を見ているかということは, 我々の場合さして重要な問題とは思われない。(事実こういう物理化学の実験では実験家の能力によつて相当程度まで状況を合目的につくり出してゆくことが出来るのである。) コロイド統計に於て重要なことはこのような sampling の問題を厳密にやるといふことよりは寧ろもつと他に存在する。後で再び言及するが, “どういふ状態のコロイドを見ているか” がコロイドの研究では常に考慮されねばならない。従つて粒子の“集団のどの部分”を見ているかということより, “集団をどういふ場で”見ているかということの方が, コロイド統計に於てはより本質的な問題である。

§ 2 分布の尾の部分に対する推論

工業製品として黒鉛コロイドは粒度が揃つた方がよいので, 静置其他で大きな粒子を除くようにする。その効果があるかどうか電子顕微鏡写真だけから知りたいと思つて次のような事を試みた。

** 中央気象台の大谷氏と公衆衛生院の興氏はこの点を問題として顕微鏡の分解能との関連をくわしく論じて居られる。ただし基礎分布を粒子の径が指数型だとして論じて居られるし, truncation の方法は考えて居られない。(労働科学, 27巻, 5号)

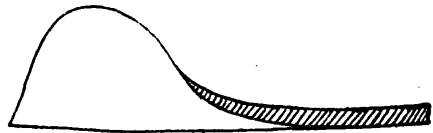
*** A. C. Cohen Jr.: “On Estimating the Mean and Variance of Singly Truncated Normal Frequency Distributions from the First Three Sample Moments”, Annals of The Institute of St. Math. vol III, No. 1 (1951)

今母集団分布の密度関数を $f(x)$ とし

$$p = \int_x^{\infty} f(x) dx$$

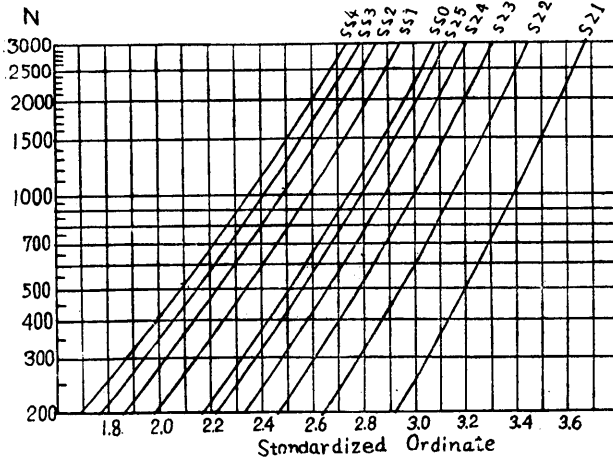
とする。 x は相当大きく p は非常に小さい時を取扱う。 Size N の標本を（繰り返し何度も）取る。一つの標本の中で x より大きな観測値の個数は平均的にみて pN 個である。 N が大きい場合を考える。 N 個の観測値の中で x 以上のものの個数 S は平均 Np のポワソン法則に従うと考えてよからう。従つて実際一つの標本の中で x 以上の値が S 個あつた時、平均 Np のポワソン法則に従う変量が S 以上になる（ S 以下になる）確率が非常に小さければ真の p はもつと大きい（小さい）と考えてよいであろう。

これまでは異論はないであろうが、これからインチキが入る。当面の問題では粉碎理論に従つて mill から出されたものは Gibrat 型であると考え。ところで静置によつて分布の尾の部分の部分が削りとられるだろうと考える。 $f(x)$ は Gibrat としてその parameter は推定値を用いる。しかも N 個のうち大きい方から i 番目の観測値が x_i であるとき x_i 以上の観測値が $(i-1)$ 個しかないという事を用いる。（逆に尾がふくれ上つていのではないかという事をしらべようとする時は x_i 以上の観測値が i 個あるという事を用いる）そして Gibrat としては尾の部分が“大きすぎる”とか“小さすぎる”とかをみつける手段にするのである。



我々の場合には mlli から出したままのものと比較する方法を考えればもつとよい手があるだろうが（データがないのでしなかつた。）この種の問題は他にもあらわれる**** のであえて記載した。もつとよい方法を教えていただきたい。

正規型や Gibrat 型（一般に Kapteyn 型）の場合に使用出来るから $f(x)$ を標準正規型密度関数として $\sum_{i=3}^{\infty} p_i = 0.05$, $\sum_{i=0}^2 p_i = 0.05$ (但し $p_i = (pN)^i e^{-pN}/i!$) なるような x と N の関係をグ



第 1 図

ラフにした。（図一）例えば標準化した座標で $s \geq 2$ と記した線より右側に二個以上あれば分布の方が多すぎるのであるし $s \leq 2$ の線より左側には二個しかなければ分布の尾の方は削られているのではないかと疑うのである。依つて大きい方から数えて第 n 番目の測定値に対してはそれが $s \geq 2$ 及び $s \leq n-1$ の二つの線の何れの側にあるかを見ればよい。

こういう方法が受け入れられるためには N がどの位大きくなければならないかが重大な問題点である。この図の範囲ではまだまだ小さ過ぎる

のかも知れない。又この方法は“多すぎる”方にはきびしく“少なすぎる”方には寛大であるようだ。これは“推論の参考にする”という程度のものである。ここでは決定関数の導入もあいまい

**** 例えば産科の問題で、出生児の体重はその立方根をとるとほぼ正規型の分布に従うことが知られている。ところが医者からの経験からは巨大児が割合多いと感ぜられるそうである。これは種々な random な原因の他に発生的な原因があるのではないかとされている。（東大加藤一男氏）、その説を統計的に確かめるには正規密度関数の尾の方に小さな隆起があることを先づ言いたいのである。

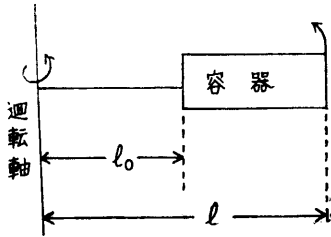
にさせて置いてもらう。データからだけで決定せよとせられた問題でもない。

最後に、我々の問題では静置による分布の形の変化は上の方法で検出出来なかつた。寧ろ尾の部分が多い方にひつかる傾向があつた。この解析法も上述の如く信用し難いが、やはり精製に際して大きい粒子だけすつぽり取除くということは困難なのであろうと思う。

§ 3 遠心分離器による沈降データから

日立製作所の牟田、大越両氏は黒鉛コロイドについて遠心分離器による実験を行い、沈降量を Svedberg の方法*** で解析して粒子の径の重量分布を求められた。私は Svedberg の直観的な考え方がよく理解出来なかつたので別に計算を行った。

図のような遠心分離器で、容器の外壁(廻転軸から遠い方の壁)を“底”，粒子が外壁に到達する



ことを底に“落ちる”と称することにする。又容器に固定された水平な座標を考え、廻転軸の所を原点とし容器の底に向う方向を正とする。

実験は一定時間一定の角速度で廻転した後底におちた量を定量するのである。

コロイド液は希薄なものを用いるので、各粒子は独立に遠心力によつて底に落ちると考える。また個々の粒子については

(抵抗が相当大きいので慣性の項を省略して)

$$f \frac{dx}{dt} = (m - m') \omega^2 x \quad (2)$$

で記述されるような運動をすと考える。(但し、 f は摩擦係数、 ω は角速度、 m は粒子の質量、 m' は粒子と同体積の溶媒の質量)

大きな粒子は速く落ちるので、或る時刻に於ける全沈澱量 P は、全部がこの時刻までに沈んだ大きさの粒子群の量を S とし、これより小さく一部分が沈んだ大きさの粒子群の沈澱量を Q とすると、

$$P = S + Q \quad (3)$$

とあらわされる。

さて Svedberg の解析法は、

$$Q = \frac{dP}{dt} t \quad (4)$$

とおき沈降曲線 ($t-P(t)$ グラフ) に切線をひく事により $S(t)$ を求める。次に粒子の半径と摩擦係数との間に一定の関係 (例えば Stokes の法則) を仮定することにより、(2) の式から $S(t)$ の中に含まれる最大粒子の半径が求まるから、 S の時間的变化から半径の重量分布が求まるという寸法である。

ところで私には (4) の意味がよくわからないので次の様に計算した。(粒子間の相互作用や運動の fluctuation を考慮しないことは上記の方法と同じである)。

最初粒子は容器中で一様に分散している (各粒子の位置は一様分布に従う) と考える。半径の重量分布 (半径 r 以下の粒子群の重量の粒子系の全重量に対する比率) の密度関数を $\varphi(r)$ 、粒子系の全重量を G とする。また最初容器の内側の壁 ($x=l_0$) にいたものが時刻 t のとき丁度底 ($x=l$) に到達するような大きさの半径を $R(t)$ とする。すると

$$S(t) = G \int_{R(t)}^{\infty} \varphi(r) dr \quad (5)$$

*** T. Svedberg; Colloid Science vol 1, 261 (1949)

となる。次に粒子の半径が r ならば最初 $x(r, t)$ に居れば時刻 t のとき丁度 l に到達するとする。すると

$$Q(t) = G \int_0^{R(t)} \frac{l - x(r, t)}{l - l_0} \varphi(r) dr \quad (6)$$

と表はされる。何故なら半径が丁度 r のものは最初 $x(r, t)$ と l の間にいたものは落ち、 l_0 と $x(r, t)$ の間にいたものは落ちないから全体の $\{l - x(r, t)\}/l - l_0$ だけ落ちると考えられるからである。

摩擦係数と半径の間に一定の関係を仮定すれば (2) 式から $R(t)$, $x(r, t)$ が求まる。従つて、(5) と (6) とを (3) に入れた式に於て l, l_0, G は既知量、 $P(t)$ は実験で求まる函数だから、未知函数 $\varphi(r)$ を数値的に求めることが出来る。実際には $\varphi(r)$ よりも分布函数

$$\vartheta(r) \equiv \int_0^r \varphi(r) dr$$

を求めた方がよい。 $x(0, t) = l$, $x(R(t), t) = l_0$ なることに注意して部分積分すれば (3) は

$$1 - \frac{P}{G} = \int_0^R \frac{1}{l - l_0} \left(-\frac{\partial x}{\partial r} \right) \vartheta(r) dr \quad (7)$$

となる、この式に於て $P, R, \partial x/\partial r$ が時間の函数であるが、 $R = R(t)$ の逆函数 $t = t(R)$ を用いて (7) にあらわれる t を R の函数であらわすと、これは

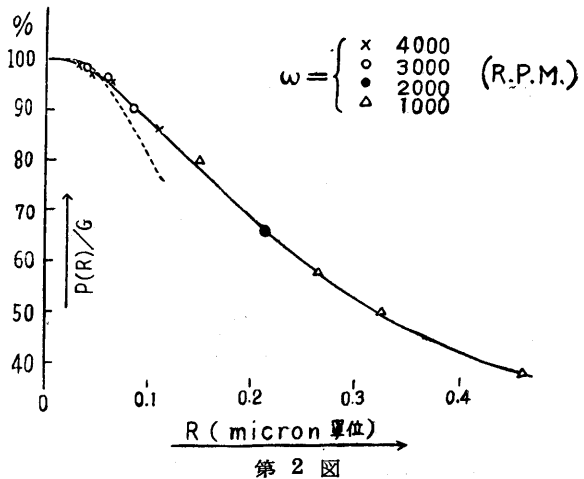
$$1 - \frac{P(R)}{G} = \int_0^R K(R, r) \vartheta(r) dr \quad (8)$$

となり第一種の Volterra 型積分方程式になる。粒子はすべて相似形 (即ち $m = kr^3$) とし且摩擦係数は半径に比例する (即ち $f = k'r$) とすると、核は

$$K(R, r) = \frac{2l}{l - l_0} \log \left(\frac{l}{l_0} \right) \times \frac{r}{R^2} \cdot \left(\frac{l_0}{l} \right)^{\frac{r^2}{R^2}} \quad (9)$$

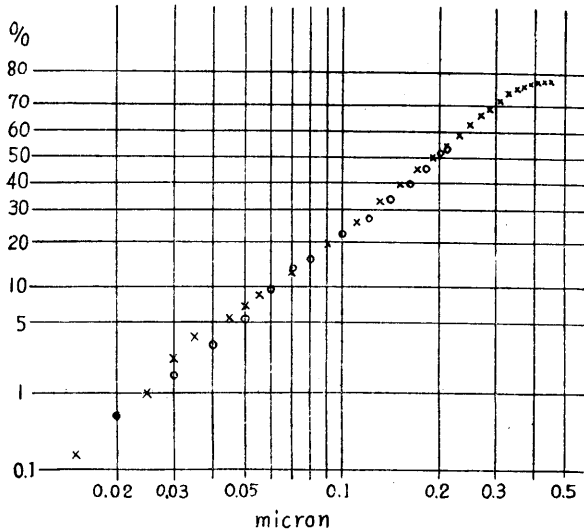
となり常数 k, k' や ω に無関係で、器械にきまつた常数 l, l_0 だけに依存する。更に便利な事に数値計算にあつては核の値は R, r が Δr の整数倍又は半整数倍のところだけが必要であるし、 $K(n\Delta r, m\Delta r) \Delta r$ はもはや Δr に無関係だから n, m の整数又は半整数の値に対する $K(n, m)$ を一度つくつておくと、1 ミクロン位のコロイドを扱う場合にも 0.001 ミクロン位のコロイドを扱う場合にも用いられる。

尙上記の核 (9) は ($R=0, r=0$) を特異点としてもつので Volterra 型といえないかも知れないが、そこでは $\vartheta(r) = 0$ であるし、 $\vartheta(r)$ として Gibrat 型又はそれに近いものを想像すると $K(R, r) \vartheta(r)$ は $r < R$ として $R \rightarrow 0$ としたとき発散するとは思えない。そこで通常の Volterra 型と同じように数値計算を行つた。事実 $\vartheta(0) = 0$ を用いて逐次計算を進める時何等困難は生じない。区間 Δr の細かさによつて r の非常に小さい所では $\vartheta(r)$ の値は変動するが、 r が或る程度になるとすぐ収束する。既知函数とはいへ P は



実験値だから、それぞれの r に対して正確な $\Phi(r)$ を求めることは重要ではない。また日高氏***によると第一種 Volterra のときは Newton-Cotes の方法では誤差が累加されてゆく場合があるので MacLaurin 方式を用いねばならないとあるが、我々の場合ではこのような心配はなかつた。MacLaurin の方がかえつて解が Zig-Zag になる。

さて(8)の左辺の $P(R)/G$ をつくるには粒子の形を球形とし摩擦係数を Stokes の法測に従つてきめる。即ち $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$ (ρ は黒鉛の密度), $f = 6\pi\eta r$ (η は溶媒の粘度でこれは温度に依存するが牟田氏等は実験に中の平均的なものを用いられたのでそれに従つた) として(2)を解いて $t(R)$ を求め、 $P(t)/G$ のいくつかの測定値から $P(R)/G$ のグラフをつくり(2図), 図から読取つた値を計算に用いる, 曲線をひく時は最小二乗法などをわざと用いない。



第3図

かくて得た結果を対数確率紙にのせると3図のようになる。×印は積分方程式からの値で、○印は牟田氏が切線法によつて得られたものである。結果は実験の誤差内で非常によく一致してしまつた。Svedberg の(4)式は非常によい近似であることがわかる。ところで切線をひく仕事は仲々以て熟練を要する困難な事である。事実我々の所で行つたら随分異つた値が出て来た。これを数値的に行うならば積分方程式を解くより計算は遙かに厄介になる。また図に示すように切線法の方が得られる値の範囲がせまい。

こうして $\Phi(r)$ もやはり Gibrat に近い分布函数であることがわかつた。

後で述べるように $\Phi(r)$ も Gibrat になるという根拠は十分ある。そこで結果に信用が置けることを確かめるため、わざと $P(R)/G$ の値をうごかして同じ計算を行つた。すると $\Phi(r)$ の計算値は Gibrat でなくなつて来る。それによつてまづ方法に自信を得た。更にこれも亦後で述べるが電子顕微鏡写真データと比較すると $\Phi(r)$ を Cibrat とした時パラメータに相当違いが出て来る。そこでこの差異が解析に際しての数値計算の誤差や実験誤差の範囲の中にあるかどうかをたしかめるため、 $\Phi(r)$ を電子顕微鏡写真データから期待されるものとして(その $\Phi(r)$ のつくり方は次の § を参照)。逆に $P(R)/G$ を計算して見る。すると、とても実験誤差や計算誤差の範囲とは考えられないような差異があることがわかる。(第2図で点線は σ だけを電子顕微鏡写真から期待されるものを用いた場合をあらわす)。

複雑な計算では答の変動を式であらわすことは仲々むづかしい。上記の様に予測出来る範囲でデータを動かしてみても答の変動をみることも一つの方法であらう。

§ 4 Gibrat 分布の性質

今密度函数が(1)の Gibrat 型分布を $G(x; \mu, \sigma)$ であらわすことにする。

$$\langle \log x \rangle = \mu, \quad \langle (\log x)^2 \rangle - \mu^2 = \sigma^2$$

は周知の通りであるが、簡単な計算の結果

*** 日高孝次; 積分方程式論。(河出)

$$\langle x \rangle = \exp \left\{ \mu + \frac{\sigma^2}{2} \right\}, \quad \langle x^a \rangle = \exp \left\{ a\mu + \frac{a^2\sigma^2}{2} \right\}$$

を得る。

また容易にわかるように、 X が $G(x; \mu, \sigma)$ に従うならば $Y \equiv \beta X^\alpha$ は $G(y; \mu', \sigma')$ に従う。但し $\mu' = \alpha\mu + \log \beta$, $\sigma' = \alpha\sigma$ 。

この事から粒子の形がすべて相似であれば、半径（相似の対応する部分の長さなら何でもよい）、面積、容積のいずれか一つの量の頻度分布が **Gibrat** 型に従うことがわかれば、他の量も **Gibrat** 型に従うことがわかり、且つそのパラメータの間の関係も直ちにわかる。この事は正規型やガンマ型には通用しない事で、**Gibrat** 型の甚だ便利な所以である。

コロイド粒子の平均的大きさを表わすのに μ をつかえばよいがピンと来ないので $\langle r \rangle$ 等を以てすればよい。しかし容易にわかるように、例えば球形粒子群の場合にも $\langle v \rangle = \frac{4}{3}\pi \langle r \rangle^3$ にはならない。ところが分布の median を使うと (1) に対して $\text{med}(x) = \exp \{ \mu \}$ であるから $\text{med}(v) = \frac{4}{3}\pi (\text{med}(r))^3$ 等が得られる。即ち相似で **Gibrat** 型の場合は、面積—容積—半径等の関係は、median で平均的なものをあらわせば一個の粒子についての関係が全体的なものに適用される。

尚ついでに μ, σ 等は測定単位に依存する量である。例えば長さの分布で μ がミクロン単位で測つた時と、ミクロン単位で測つた時とは、 $\mu(\text{ミクロン}) = \mu(\text{ミクロン}) - 4 \log 10$ なる関係がある。 σ についても同じである。従つて、 μ や σ の単位をあらわす呼び名として、ログセンチメートルと、かログミクロンとかログ平方センチメートルとか言えばどうであろうか。

次に重量分布と普通の頻度分布との関係であるが、今質量の頻度分布の密度函数を $f(m)$ 質量の重量分布の密度函数を $\varphi(m)$ とすると $\varphi(m) = m f(m) / \int_0^\infty m f(m) dm$ である。従つて、容易にわかるように**** $\varphi(m)$, $f(m)$ の何れか一方が **Gibrat** 型ならば他方も **Gibrat** 型となり、 $\varphi(m)$ のパラメータを $\overset{\circ}{\mu}_m, \overset{\circ}{\sigma}_m$ とし $f(m)$ のパラメータを μ_m, σ_m とすると、

$$\overset{\circ}{\sigma}_m = \sigma_m \quad \overset{\circ}{\mu}_m = \mu_m + \sigma_m^2$$

となる（これは粒子が相似形でなくても成立する）。

又粒子を相似形としたときは、径（長さの Dimension の量なら何でもよい）の重量分布とその頻度分布の間の関係も一方が **Gibrat** なら他方も **Gibrat** になりそのパラメータを夫々 $(\overset{\circ}{\mu}_r, \overset{\circ}{\sigma}_r)$, (μ_r, σ_r) とすると、 $\overset{\circ}{\sigma}_r = \sigma_r$, $\overset{\circ}{\mu}_r = \mu_r + 3\sigma_r^2$ となる。

更に相似形の場合、面積の Dimension の量でもやはり重量分布と頻度分布の間に同様の事がいえる。そのパラメータ $(\overset{\circ}{\mu}_s, \overset{\circ}{\sigma}_s)$ と (μ_s, σ_s) の間の関係は $\overset{\circ}{\sigma}_s = \sigma_s$, $\overset{\circ}{\mu}_s = \mu_s + \frac{3}{2}\sigma_s^2$ となる。

かくて一つの量の分布が **Gibrat** 型ならば次から次へと **Gibrat** が推定出来るが、そこに橋になつてゐるものは相似ということである。黒鉛コロイドのようなものは形は **irregular** であつて厳密に言えば相似ではあり得ない。何らかの意味で統計的相似という概念を導入して、これを正確に取扱うことも今後に残された一つの問題であらう。

§ 5 摩擦係数の推定

黒鉛粒子は実は平たく、球と仮定することに実際はよくない。牟田氏は電子顕微鏡写真の影から軸比 20 : 1 の扁平な廻転楕円体 (oblate spheroid) とした時も取扱われた。その際摩擦係数を Perrin の式**** によつて補正して粒度分布を求められた。実は我々もそれに従つて先の沈降曲線

**** $m f(m) = f(m) \exp \{ \log m \}$ として形をととのえる。

**** $C(x) = (x^2 - 1)^{\frac{1}{2}} / x^{\frac{3}{2}} \tan^{-1}(x^2 - 1)^{\frac{1}{2}}$

Pata の解析のとき, oblate spheroid としても計算したのである. 先に述べることを忘れたのでここで少しその事にふれる. Oblate spheroid の長軸の半分, 短軸の半分を夫々 b, a とし $\lambda = b/a$, $r_0 = \sqrt[3]{ab^2}$ とする. Perrin の式を $C(\lambda)$ とすると, 摩擦係数 f は $f = 6\pi\eta C(\lambda)r_0$ だから, この摩擦係数をつかつて (2) から r_0 を時間と位置の関数として求めた $r_0(t, x)$ と, 球形及び Stokes の式を仮定して (2) から r を時間と位置の関数としてあらわした $r(t, x)$ との間には $r_0(t, x) = C(\lambda)^{1/3} r(t, x)$ なる関係がすべての (t, x) に対して成立つ. 従つて r_0 の重量分布を求めるには更めて計算しなおさなくても球として出した r の重量分布から, scale の変換で事がすむ. 即ち r の分布から $C^{1/3} r$ の分布を求めることに他ならない. r の重量分布が Gibrat 型でそのパラメータが推定されていると前 § の結果を使つて簡単な計算でいろいろな量の分布 (例えば長軸の頻度分布などが求まる.)

さて Perrin の関係式は λ だけに依存する補正であるが, ここでは半径に比例するという Stokes の法則を捨てて $f = \gamma r^\beta$ なる関係を仮定し, 電子顕微鏡写真の結果と比較することにより γ, β をきめることを考える. この際前にも述べたように, 遠心分離器の中に於ける粒子の状態と電子顕微鏡のプレパレートの上のそれとは異なるかも知れない. しかしそれを発見するためにも一先づ同じものと考えて先づ結果を出し, 然る後に検討するのがよい. そこでここでは二つの方法によつて求めた分布の相異の責任を Stokes の法則に転嫁して, 結果が一致するための半径-摩擦係数の関係式を求めてみる. Oblate spheroid とする時も同様であるから, 球形を仮定して話をすすめる.

Stokes を仮定して (2) から導いた $r(t, x)$ を $r(\text{Stokes})$ とあらわすと, $f = \gamma r^\beta$ を仮定して導いた $r(t, x)$ との間には, すべての (t, x) に対して

$$r = (r(\text{Stokes}))^{\frac{2}{3-\beta}} (\gamma/6\pi\eta)^{\frac{1}{3-\beta}} \quad (10)$$

なる関係が成立つ. この関係は重量分布の変量の関係とみなしてよい. 即ちもし $f = \gamma r^\beta$ として同様の手続きで重量分布を求めたならば, Stokes を仮定して重量分布を求め, しかる後 (10) の関係で変数変換したものに一致する筈である. (途中積分方程式の核の形は異つてくるが). 従つて Stokes 仮定で得られた $r(\text{Stokes})$ の重量分布が Gibrat 型, $G(\gamma(\text{Stokes}); \overset{\circ}{\mu}_r(\text{Stokes}), \overset{\circ}{\sigma}_r(\text{Stokes}))$ ならば, 前 § の結果により, 今度の場合も Gibrat 型になり, そのパラメータは

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{\mu}_r &= \frac{2}{3-\beta} \overset{\circ}{\mu}_r(\text{Stokes}) + \frac{1}{3-\beta} \log \left(\frac{\gamma}{6\pi\eta} \right) \\ \overset{\circ}{\sigma}_r &= \frac{2}{3-\beta} \overset{\circ}{\sigma}_r(\text{Stokes}) \end{aligned}$$

となるべきである. 一方 r の重量分布と斜影面積 ($s = \pi r^2$) の頻度分布との関係もすぐ計算出来て

$$\mu_s = 2 \overset{\circ}{\mu}_r - 6 \overset{\circ}{\sigma}_r^2 + \log \pi, \quad 2 \overset{\circ}{\sigma}_r = \sigma_s$$

となる. もしうまく β, γ を選ぶならばこうして計算した μ_s, σ_s は電子顕微鏡写真から直接求めた値に一致する筈である. 従つて Stokes を仮定して r の重量分布の parameter を計算しておきさえすれば, 電子顕微鏡写真からの μ_s, σ_s とからすぐに求むべき β, γ が計算出来る. 即ち

$$\begin{aligned} \beta &= 3 - \{4 \overset{\circ}{\sigma}_r(\text{Stokes}) / \sigma_s\} \\ \frac{\gamma}{6\pi\eta} &= \exp \left\{ 2 \frac{\overset{\circ}{\sigma}_r(\text{Stokes})}{\sigma_s} \mu_s - 2 \overset{\circ}{\mu}_r(\text{Stokes}) + 3 \overset{\circ}{\sigma}_r(\text{Stokes}) \sigma_s - \frac{2 \overset{\circ}{\sigma}_r(\text{Stokes})}{\sigma_s} \log \pi \right\} \end{aligned}$$

Oblate spheroid の場合は $f = \gamma r_0^\beta$ として β, γ を求めると, 上の球仮定の場合の $\overset{\circ}{\mu}_r(\text{Stokes}), \overset{\circ}{\sigma}_r(\text{Stokes})$ の計算値をそのままつかつて, β はそのまま, $\gamma/6\pi\eta$ は上式で最後の $\log \pi$ のかわりに $\log \pi + \frac{2}{3} \log \lambda$ と置いたものになる.

平均的にみて摩擦係数が Stokes の法則より期待されるものの何倍になるかをみるためには

$$\left\langle \frac{\gamma r^\beta}{6\pi\eta r} \right\rangle = \frac{\gamma}{6\pi\eta} \exp \left\{ (\beta-1)\mu_r + \frac{(\beta-1)^2\sigma_r^2}{2} \right\}$$

又は

$$\frac{\langle \gamma r^\beta \rangle}{\langle 6\mu\eta r \rangle} = \frac{\gamma}{6\pi\eta} \exp \left\{ (\beta-1)\mu_r + \frac{(\beta^2-1)\sigma_r^2}{2} \right\}$$

を考えればよいであろう。

§ 6 結果について

筆者の Colloid に関する知識も浅く当を得ない事も多いであらうが、解析結果に基づいた事を少々述べたい。

コロイド粒子の大きさの平均は内外各社の製品によつて少々異なるが、 σ はほぼ等しい。

Kolmogornff の理論 (単純マルコフ過程の一種) によると、粉碎時間が相当長い時には σ^2/μ は粉碎時間に無関係な量となるが、各社の製品で少し異なる。 μ は負の値であるから、粒子がこまかく且粒度が揃っている程 σ^2/μ の絶対値が小さくなる。事実優秀だと定評のある会社の製品では小さい。そこで σ^2/μ の相異は材料の良否に最も関係があるのではないかと思う。

次に電子顕微鏡写真の見方は仲々むづかしい。粒子が密集している所があつて、これを別々のものが偶然重なつたとして、ばらばらにして測るか、或いは coagulate したものを一つに数えるかにより、大分結果は違つてくる。(σ はあまり異ならないが μ が異なる。) こうなると電子顕微鏡写真 data もどこまで信用出来るかがあやしいので、摩擦係数の推定も無意味のようであるが、ただ σ があまり変わらないことから $f = \gamma r^\beta$ の β が 1 に近いのか、それより大きいのか、0 に近いのか、負になつていくかといつた程度のことにはわかる。計算の結果は、 β は正であるが 0 に近く、従つて抵抗は半径に比例しない。即ち小さい粒子程 Stokes 法則から期されるよりも大きな抵抗をうける。この事は上記の解析法の中にある理論的仮定の欠陥によるものと考えられる。すなわち、拡散、対流、溶媒の粘度の温度変化、大きい粒子の運動によつて起される流れによつて小さい粒子の受ける影響 (これは大きな粒子の群によつて小さい粒子が掃きよせられる事を意味するから、清掃効果と呼んではどうだろうか) 等の考慮のなかつた事である。このうち最初の拡散の効果は実験結果に味方するものであるが、対流はどう響くかわからない。後の二つは実験結果に反対する効果である。従つて (2) の式を Langevin 方程式におきかえるなりして、diffusion の影響を考慮したものを扱わねばならないが、現存する diffusion の理論は大抵 monodisperse (粒子の大きさが均一) の場合を扱つていたので、ここで特に集点となつている大小粒子の入り交つている場合、その相互の影響を解析するにはそのままである有力ではない。

それから粒子が媒質中を運動する際と電子顕微鏡写真に撮られるべく、1 ガラス面上で乾燥された場合とではコロイドの状態が異なるのではないかということ (母集団の相違) それが問題である。即ち coagulation の影響 (そればかりではないが) である。

以上の理論的欠陥の是正は追々研究して行きたいと思つている。

最後に我々の所で測つた電子顕微鏡写真からのデータは、測り方の未熟なための誤りもあるかも知れないので、**** 日立で測つたものから解析した結果の一例を示すと

**** 我々の所では、Coagulation をばらばらにして数えた。日立では一つに数えた。日立でのデータは一定しているし、我々の所のものもそれなりに一定している。即ち sampling error は少い。測り方の違いによる差というのも実は我々の所の写真の見方の未熟なことが原因かも知れない。

{ 電子顕微鏡写真から $\langle s \rangle = 0.532$ 平方ミクロン
 遠心分離器データから
 { 球形仮定するとき (Stokes 仮定) $\langle s \rangle = 0.0045$ 平方ミクロン
 $\chi = 20$ の Oblate spheroid のとき (Perrin 式使用) $\langle s \rangle = 0.059$ 平方ミクロン

のコロイドについて, 摩擦係数 f を推定すると
 { 球形仮定するとき $24.2 \times 6 \pi \eta r^{0.233}$
 $\chi = 20$ の Oblate spheroid を仮定すると $1.55 \times 6 \pi \eta r_0^{0.233}$

である。

貴重なデータを下さり且つ終始親切な御教示をいただいた牟田明德氏に心から感謝する。また、種々有益な御意見をいただいた佐々木先生、林知己夫氏、横田紀男氏、文献を教えて下さった渡辺寿夫氏、労研松下彌八郎氏に御礼申上げる。なお数値計算はすべて吉田薫嬢の労をわづらわした。

(統計数理研究所)