

土壌コロイドの特性評価 (10 点)

コロイド科学は土壌粒子の特性評価に有用である。それは、土壌粒子の多くはマイクロメートルサイズのコロイド粒子とみなすことができるからである。例えば、ブラウン運動（コロイド粒子のランダムな運動）の理論を利用して粒子径を見積もることができる。

パート A. コロイド粒子の運動 (1.6 点)

質量 M をもつコロイド粒子の 1 次元ブラウン運動を解析する。その速度 $v(t)$ に対する運動方程式は次のようになる：

$$M\dot{v} = -\gamma v(t) + F(t) + F_{\text{ext}}(t), \quad (1)$$

ここで、 γ はまさつ係数、 $F(t)$ は水分子のランダムな衝突による力、 $F_{\text{ext}}(t)$ は外力である。ただし、パート A では、 $F_{\text{ext}}(t) = 0$ を仮定する。

- A.1** 水分子が $t = t_0$ で粒子と衝突し、力積 I_0 を与え、それ以後は $F(t) = 0$ だったとする。0.8pt
衝突前に $v(t) = 0$ とすると、 $t > t_0$ では $v(t) = v_0 e^{-(t-t_0)/\tau}$ である。 I_0 と式 (1) の必要なパラメータを用いて v_0 と τ を決定せよ。

以下、解答に τ を用いてよい。

- A.2** 実際には、水分子は次々と粒子と衝突する。 i 番目の衝突が時刻 t_i に力積 I_i を与え、0.8pt
るとし、 $t > 0$ と $v(0) = 0$ を条件として $v(t)$ を決定せよ。また、与えられた t に対して考慮すべき t_i の範囲を指定する不等式を与えよ。解答用紙では、 $v(t)$ の式でこの範囲を指定する必要はない。

パート B. 実効的な運動方程式 (1.8 点)

これまでの結果から、粒子速度 $v(t)$ と $v(t')$ は、 $|t - t'| \gg \tau$ の場合、無相関のランダムな量とみなすことができる。これに基づき、速度が各時間間隔 $\delta (\gg \tau)$ でランダムに変化するとして、1 次元ブラウン運動を近似的に記述する次の理論モデルを導入する。

$$v(t) = v_n \quad (t_{n-1} < t \leq t_n), \quad (2)$$

ここで、 $t_n = n\delta$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) で、 v_n は以下の式を満たすランダム変数であり、

$$\langle v_n \rangle = 0, \quad \langle v_n v_m \rangle = \begin{cases} C & (n = m), \\ 0 & (n \neq m), \end{cases} \quad (3)$$

C は δ に依存するパラメータである。また、記号 $\langle X \rangle$ は X の期待値を示す。つまり、無限個の乱数 X の平均が $\langle X \rangle$ である。

ここで、 N を整数として $t = N\delta$ における粒子変位 $\Delta x(t) = x(t) - x(0)$ を考える。

- B.1** C, δ, t を使って $\langle \Delta x(t) \rangle$ と $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ を決定せよ。1.0pt

B.2 この量 $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ は平均二乗変位 (MSD) と呼ばれる. これはブラウン運動の特徴的な観測量であり, $\delta \rightarrow 0$ の極限ケースに相当する. このことから, $C \propto \delta^\alpha$ と $\langle \Delta x(t)^2 \rangle \propto t^\beta$ を示すことができる. α と β の値を求めよ. 0.8pt

パート C 電気泳動 (2.7 ポイント)

ここでは電気泳動, すなわち電場による荷電粒子の輸送について考える. 質量 M , 電荷 $Q (> 0)$ のコロイド粒子の懸濁液を, 断面 A の狭い流路に入れる (図 1(a)). 粒子間の相互作用, 壁や流体, その中のイオンなどの影響, 及び重力は無視する.

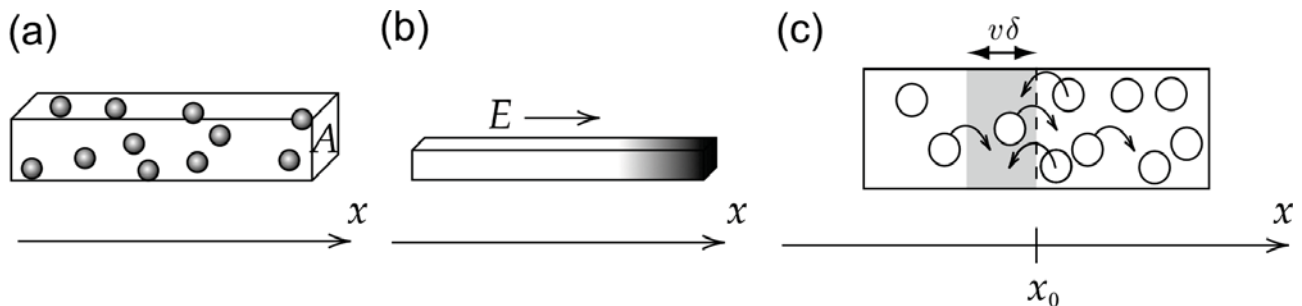


図 1: パート C の設定

x -方向に均一な電場 E を印加すると, 粒子が動かれ, その濃度 $n(x)$ (単位体積あたりの粒子数) が不均一になる (図 1(b)). E を取り除くと, この不均一性は徐々に消失する. これは粒子のブラウン運動によるものである. $n(x)$ が一様でない場合, 右へ行く粒子と左へ行く粒子の数は一般に異なる (図 1(c)). これによって粒子流束 $J_D(x)$, 即ち x における単位断面積と単位時間あたりに x -軸に沿う粒子の流れ, が発生する. この流束は以下の式を満たすことが知られている.

$$J_D(x) = -D \frac{dn}{dx}(x), \quad (4)$$

右辺の係数 D は拡散係数と呼ばれる.

ここで簡単のため, 粒子の半分が速度 $+v$ を持ち, 残りの半分が速度 $-v$ を持つと仮定しよう. 単位断面積と単位時間あたりに左から右へ x_0 を横切る速度 $+v$ をもつ粒子の数を $N_+(x_0)$ とする. 速度 $+v$ をもつ粒子が, 時間間隔 δ に x_0 を横切るためには, それらは図 1(c) の斜線領域にあるはずである. δ が小さいので, この領域では $n(x) \simeq n(x_0) + (x - x_0) \frac{dn(x_0)}{dx}$ としてよい.

C.1 $v, \delta, n(x_0)$ 、および $\frac{dn}{dx}(x_0)$ から必要な量を用いて $N_+(x_0)$ を表せ. 0.5pt

$-v$ の速度をもつ粒子について, $N_+(x_0)$ と対をなすものとして $N_-(x_0)$ を定義する. これにより, $J_D(x_0) = \langle N_+(x_0) - N_-(x_0) \rangle$ が得られる. 式 (3) によれば, $\langle v^2 \rangle = C$ である.

C.2 $C, \delta, n(x_0)$ 、および $\frac{dn}{dx}(x_0)$ から必要な量を用いて $J_D(x_0)$ を決定せよ. これと式 (4) を用いて, D を C と δ の項で表し, $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ を D と t で表せ. 0.7pt

ここで浸透圧 Π の効果について議論する. 浸透圧はアボガドロ定数 N_A , 気体定数 R , 温度 T , ボルツマン定数 $k = \frac{R}{N_A}$ を用いて $\Pi = \frac{n}{N_A}RT = nkT$ で与えられる. 電場 E (図 1(b)) の下で形成される不均一濃度を考えてみよう. $n(x)$ は x に依存するので, $\Pi(x)$ も x に依存する. $\Pi(x)$ と $\Pi(x + \Delta x)$ による力は, 粒子に作用する電場 E による力の合計と釣り合わなければならない (図 2). 我々は小さな Δx を考えるので, $n(x + \Delta x) - n(x) \simeq \Delta x \frac{dn}{dx}(x)$.

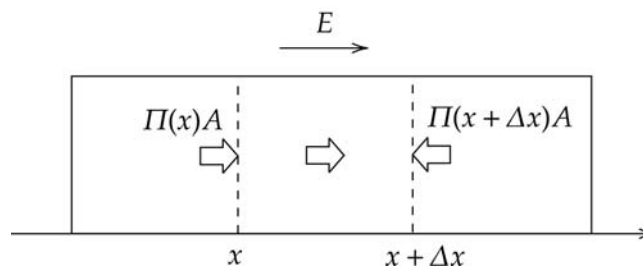


図 2: 力のつりあい

C.3 $n(x), T, Q, E$, 及び k を使って $\frac{dn}{dx}(x)$ を表せ.

0.5pt

ここで流束のつりあいを考えよう. ブラウン運動による流束 $J_D(x)$ のほかに, 電場による流束 $J_Q(x)$ も存在する.

$$J_Q(x) = n(x)u, \quad (5)$$

ここで, u は電場によって駆動される粒子の終端速度である.

C.4 u を決定するために, 式 (1) を $F_{\text{ext}}(t) = QE$ とともに使用する. $v(t)$ は変動しているので, $\langle v(t) \rangle$ を考える. $\langle v(0) \rangle = 0$ を仮定し, $\langle F(t) \rangle = 0$ を用いて, $\langle v(t) \rangle$ を評価し, $u = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle v(t) \rangle$ を求めよ.

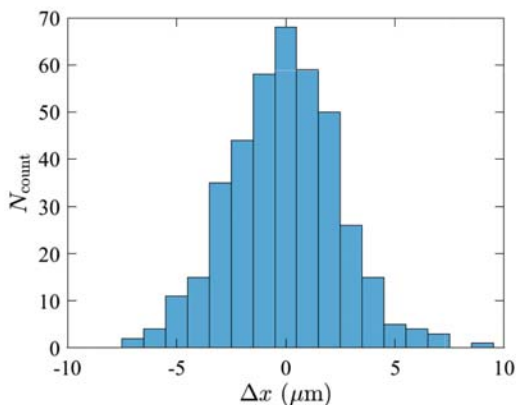
0.5pt

C.5 流れのつりあいは $J_D(x) + J_Q(x) = 0$ と表される. 拡散係数 D を k, γ, T で表せ.

0.5pt

パート D 平均二乗変位 (2.4 点)

水中で半径 $a = 5.0 \mu\text{m}$ の孤立した球状コロイド粒子のブラウン運動を観測したとしよう. 図 3 は, 60 秒ごとに観測された x -方向の変位のヒストグラムである. まさつ係数は $\gamma = 6\pi a\eta$ で与えられ, 水の粘性係数は $\eta = 8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ で, 温度は $T = 25^\circ\text{C}$ であった.



Δx (μm)	-10	-9	-8	-7	-6	-5	-4
N_{count}	0	0	0	2	4	11	15
Δx (μm)	-3	-2	-1	0	1	2	3
N_{count}	35	44	58	68	59	50	26
Δx (μm)	4	5	6	7	8	9	10
N_{count}	15	5	4	3	0	1	0

図3：変位のヒストグラム

- D.1** 図3のデータから、アボガド定数であることを用いずに N_A の値を有効数字2桁まで推定せよ。気体定数は $R = 8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ である。ボルツマン定数 k の値は使わないこと。アボガド定数については、「一般的な指示 G0-2」の表と異なる値が得られるかもしれない。 1.0pt

ここで、電場 E の下での電荷 Q を持つ粒子の運動を記述するために、パートBのモデルを拡張する。式(2)で考慮される粒子速度 $v(t)$ は、式(3)を満たす v_n と、式(5)に含まれる終端速度 u をもつ $v(t) = u + v_n$ ($t_{n-1} < t \leq t_n$) で置き換える必要がある。

- D.2** MSD $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ を u, D, t で表せ。小さい t と大きい t の近似べき乗則とこの変化が起こる特徴的な時間 t_* を求めよ。MSD の大まかなグラフを両対数プロットで描き、 t_* のおよその位置を示せ。 0.8pt

次に、泳ぐ微生物(図4(a))を、簡単のために1次元で考えてみる(図4(b))、これらは半径 a を持つ球状の粒子である。速度は $+u_0$ か $-u_0$ のどちらかで、符号は時間間隔 δ ごとに相関なくランダムに選ばれる。観察される運動は、遊泳による変位と、球形粒子のブラウン運動による変位の組み合わせである。

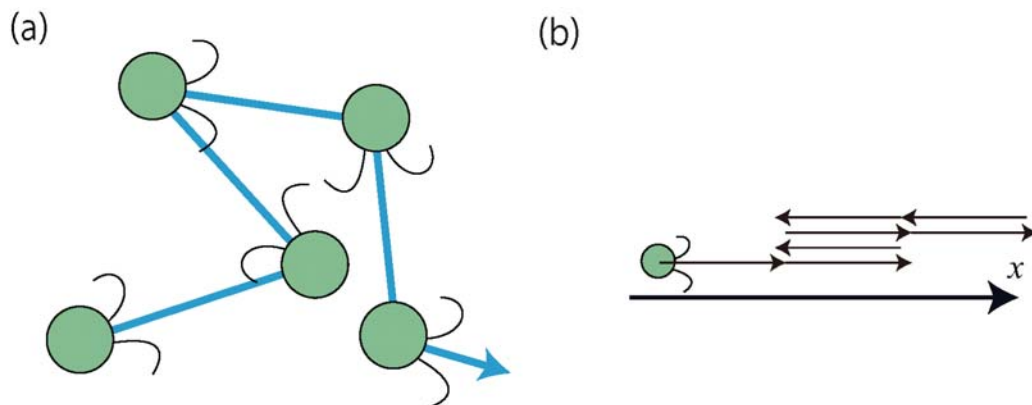


図4：(a) 微生物の動き (b) 1次元化した微生物の動き

- D.3** 図5は、これらの微生物のMSD $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ を表示したもので、破線で示したように、小、大、および中間の t に対して異なるべき乗則を示している。 D, u_0, δ_0, t から必要な量を用いて、各時間範囲のべき乗則を表現せよ。 0.6pt

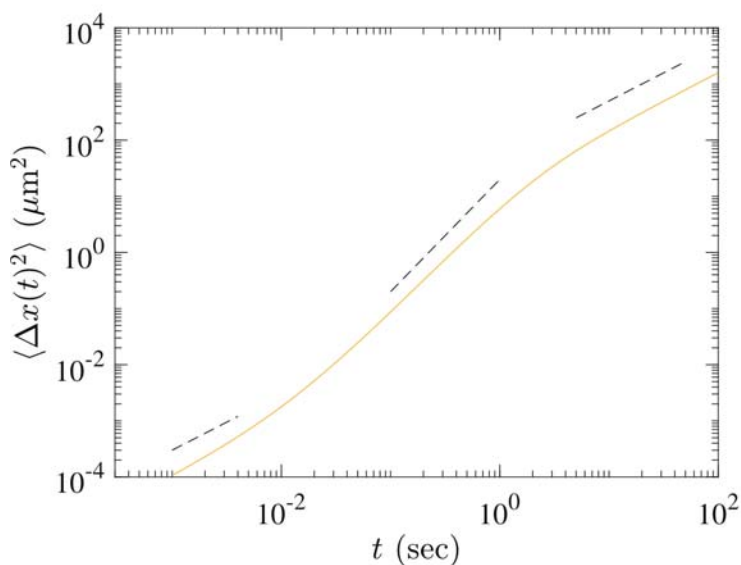


図5：微生物の平均二乗変位

パート E. 水の浄化 (1.5 ポイント)

ここでは、コロイド状の土壌粒子を含む水に電解質を加えて凝集させ、浄化する方法について述べる。粒子はファンデルワールス力と静電力によって相互作用するが、静電力には表面電荷と周囲の反対電荷を帯びたイオンの層（このようなイオンとその層をそれぞれ対イオン電気二重層と呼ぶ；図6(a)参照）の両方の影響が含まれる。その結果、粒子間距離 d (図6(b)) における相互作用は次式で与えられる。

$$U(d) = -\frac{A}{d} + \frac{B\epsilon(kT)^2}{q^2} e^{-d/\lambda}, \quad (6)$$

ここで、 A と B は正の定数、 ϵ は水の誘電率、 λ は電気二重層の厚さである。イオンの電荷が $\pm q$ であると仮定すると、次のようになる。

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{2N_A q^2 c}} \quad (7)$$

ここで c はイオンのモル濃度である。

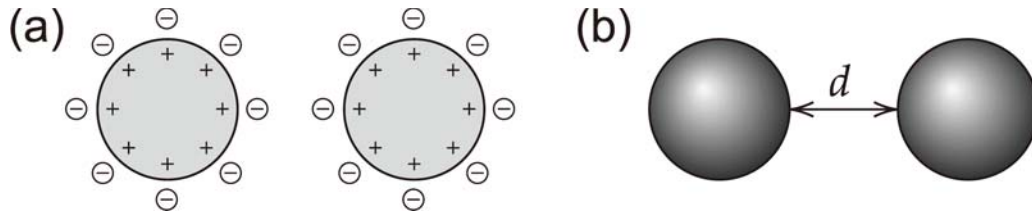


図 6: (a) コロイド粒子と対イオンの表面電荷, (b) 距離 d の定義.

- E.1** 懸濁液に塩化ナトリウム (NaCl) を加えると, コロイド粒子が凝固する. 凝固に必要な NaCl の最低濃度 c を求めよ. その際, 熱ゆらぎのない (すなわち式 (1) で $F(t) = 0$ の) 2 つの粒子を考えれば十分である. また, 終端速度には瞬時に達すると考えてよい. 1.5pt