

退官記念講演



物質・材料の非線形機能

Nonlinearity and Functions of Speciality Substance and Materials

妹尾 学*

Manabu SENO

今後の科学技術の発展は新しい機能をもつ物質・材料の創出にかかっている。有機機能材料の研究に多年にわたって携わってきたが、その間とくに非線形性に基づく機能の創出に興味を持ち続けてきた。その経緯を述べるとともに、これまで有用物質生産の手段として考えられてきた化学反応が、生体系にみられるように多くの機能性をもち、とくに自触媒性の化学反応が示す強い非線形性に基づく興味深い新機能が創出される可能性があることを述べる。

1. 非線形性との出会い—レオロジーにおける非線形性

1953年3月新制大学1期生として学部を卒業し、コロイド化学の伝統をもつ理学部化学科赤松研究室に大学院生として入学し、サスペンションのレオロジーの研究に従事した。直接の指導者はまだ若き中川鶴太郎講師(後に北海道大学理学部高分子学科教授)であった。物質の力学的性質を構造との関連において論じようとするレオロジーは当時まだ若い学問であった。コロイド分散系の示す特異な力学的挙動は古くから注目されており、その本質を新しく開発されたレオロジーの手法で解明することが、私に与えられた研究テーマであった。

物質の力学的性質を論じるとき観測のタイムスケールが重要である。流動性は液体の特性であり、弾性は固体の特性とみなされるが、非常に短いタイムスケールでは液体も弾性を示し、非常に長いタイムスケールでは固体も流動性を示す。私達は、中川教授によって試作された強制振動型同心二重円筒レオメーターを用いて、カーボンブラック・サスペンションの動的粘弾性を測定し、ある濃度以上で通常の観測時間に相当する $1\sim 10^2$ sの緩和時間をもつ顕著な粘弾性を示すことを明らかにした¹⁾。結果を模式的に示すと図1のようになる。十分な濃度では粒子は自由沈降を示すが、動的粘弾性を示すようになるとともに凝集沈降を示し、懸濁粒子が結合し内部構造をつくることを示している。

このような系は著しいチキソトロピーを示すことが古くから知られていた。すなわちある種の濃厚なコロイド分散系では、その粘弾性は顕著な時間依存性ととも非線形性を示す。これは非平衡状態での測定によるものであり、非線形性は強い非平衡状態において発現する特性である。この頃から非平衡状態について強い関心をもつようになり、これを統一的に理解するために、熱力学的

*東京大学名誉教授

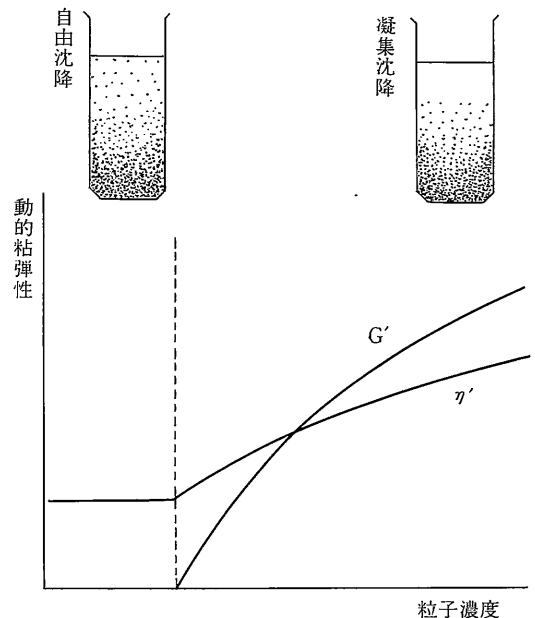


図1 サスペンションの動的粘弾性の濃度依存性と沈降挙動

解析を企てた。

系の内部構造が十分に強固でないとき、系に外力を加えると、内部構造の一部は破壊されて変形が起こる。外力を取り除き静置すると内部構造が再びつくられる。もしこの再構築が十分早く起こるならば、系は加えられた外力と釣り合った内部構造を各時点においても、系は理想的な非線形性(非ニュートン粘性)を示すであろう。これに対して、内部構造の回復の時間が観測のタイムスケールと同程度かあるいはそれより長ければ、破壊された構造の一部のみが形成された状態で次の測定にかかり、系の挙動は時間に依存する履歴現象を示す。これがチキソトロピーの原因と考えられ、非平衡熱力学に基づく理

論を展開した²⁾。結果は観測される挙動をよく説明し、コロイド分散系の理解を深めることができた。

この頃、日本の第二の湖であった八郎潟の干拓が進められていた。農学部農業工学の山崎研究室と土壌-水系のレオロジーおよび熱力学について共同研究³⁾をしていた関係もあって、八郎潟の干拓のプロセスを詳細に観察する機会に恵まれた。そこで大きな問題となったのは湖底のヘドロ土に含まれた水がなかなかぬけないことであった。これは土壌中で水が土壌粒子のつくる構造の内部に固定化されているためと考えられた。土壌中の水のエネルギー状態を表すために、次式

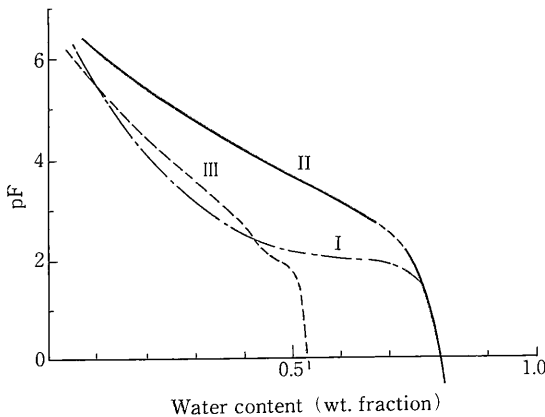
$$pF = \log(\mu_0 - \mu) \quad (1)$$

で定義される pF が使われる。μ は水の化学ポテンシャル (μ₀ はその基準値で、純水の化学ポテンシャル) である。遠心力法で測定された結果の一例を図 2 に示す。関東ローム層のように親水性の強い土壌では含水量 80wt% に至るまで水は強く束縛されていることがわかる。DLVO 理論によって、土壌粒子は線状に連なりかさ高い構造をつくるのが推定されるが、このことから直ちに土壌中の水の特性を説明することはできない。このような系の理解のためには熱力学の立場が必要なのである。すなわち、系内の粒子間力に働く力は次式で定義される力学的な力

$$f = \frac{\partial U}{\partial x} \quad (2)$$

ではなく、熱力学的な力

$$f = - \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{T,P} + T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T,P} - P \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{T,P} \quad (3)$$



I - - - - - Kita-Kanto Loam (U) 0 ~ 45cm
 II ———— Kita-Kanto Loam (U) 45 ~ 140cm
 Minami-Kanto Loam (N) 120 ~ 150cm
 III - · - · - Iwata (S) 20 ~ 70cm

図 2 土壌-水系における水の pF と含水量との関係

である。ここで、U 内部エネルギー、S エントロピー、V 体積、G ギブズエネルギー、T 温度、P 圧力、x 変位である。DLVO 理論は (2) 式に基づくものであるが、浸透圧や疎水性相互作用など媒質の寄与があるときには (3) 式を用いなければならない。粒子分散系における媒質の寄与は、図 2 からもうかがえるように非常に大きい場合があり、(3) 式に基づく解析が当然必要になる。しかしこの立場からの解析は現在に至るまであまり進んでいない。両親媒性物質 (界面活性剤) -水系の場合と同じように、親水性粒子-水系の場合にも種々の粒子凝集状態をもつ凝集相が存在し、たとえば模式的に図 3 に示すような状態図が描けるのではないと思われる。粗大粒子分散系の熱力学はまだ十分に進んでいないが、技術の裏付けとしては非常に重要な問題を含んでいると私は考えている。

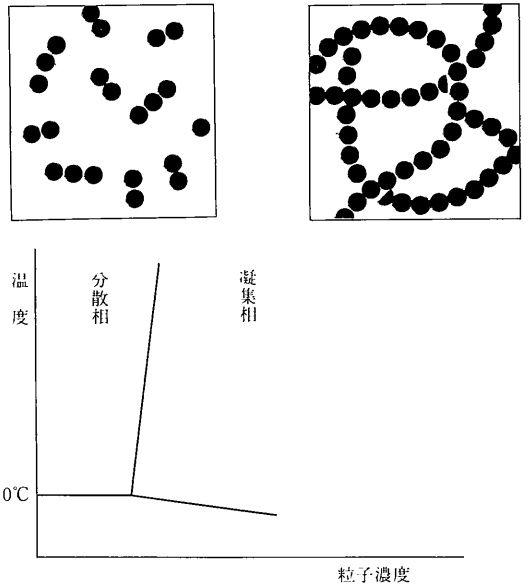


図 3 粗大粒子分散系の模式的状態図

2. 膜現象と非線形性

1958年より生研に勤務し山辺武郎教授の下で、イオン交換およびそれを用いる電気透析プロセスについての研究に入った。この頃イオン交換膜の開発研究が熱心に進められており、イオン交換膜電気透析法による海水の濃縮に基づく製塩法がソーダ関連会社などで検討されていた。このプロセスはやがて実り、1971年には塩田はすっかり姿を消し、電気透析プロセスによる近代工場におき変わることとなった。

イオン交換膜の研究に入ってからしばらくして、電流-電圧関係の非線形性に興味をもつようになった。イオ

ン交換膜電気透析系で、電位差を上げていくとはじめ電流密度は直線的に大きくなっていくが、電位差がある程度高くなると電流密度はやがて飽和するようになる。そしてこれ以上の電流密度で電気透析を続けると、膜に接する溶液のpHが大きく変動するようになる。これらの現象ははじめ中性攪乱現象として知られ、陽イオン交換膜よりも陰イオン交換膜において起こりやすいことが実験的に見いだされた。このような現象が起こる理由は、膜中と溶液中でイオンの輸率が大きく異なるので、膜-液界面において濃度分極が起こるためであることがやがて明らかになった(図4)。ところで、NaCl水溶液を用いた場

合、膜中と溶液中のイオンの輸率の差は陽イオン交換膜の場合の方が大きく、陰イオン交換膜よりも陽イオン交換膜の方が濃度分極は起こりやすいはずである。これは実験的に見いだされる中性攪乱現象の起こりやすさの順とは逆である。

私達はこれらの問題を解明するために、陽および陰イオン交換膜について電圧-電流-溶液pH関係を徹底的に調べた⁴⁾。結果の一例を図5に示したように、電圧-電流関係から求められる限界電流密度は確かに陽イオン交換膜の方が小さく、濃度分極は起こりやすいが、陰イオン交換膜に比べてpHの変動は起こりにくいことが明らかである。すなわち、濃度分極は理論的に予測されるように陽イオン交換膜において起こりやすいが、中性攪乱現象は陰イオン交換膜においてはるかに起こりやすい。中性攪乱は濃度分極によって脱塩側の膜-液界面に生じる塩空乏層において起こる水の解離反応に基づく。水の解離反応速度は通常条件では非常に小さいから、陽イオン交換膜の場合にみられるように、電流値は限界電流密度でほぼ飽和するはずであるが、陰イオン交換膜の場合には、一たん限界電流密度に達した後に再び電流の増加

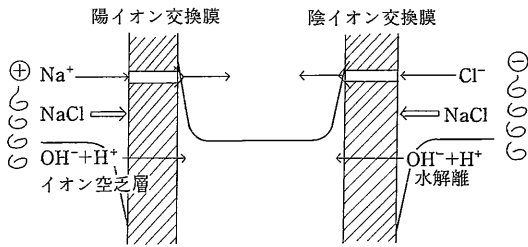
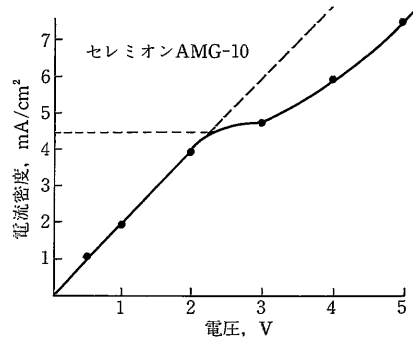
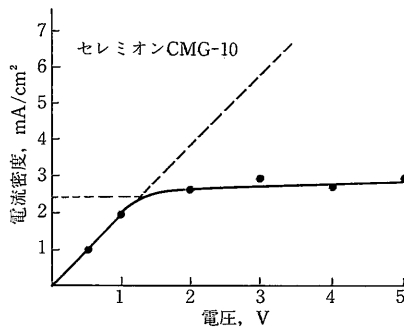
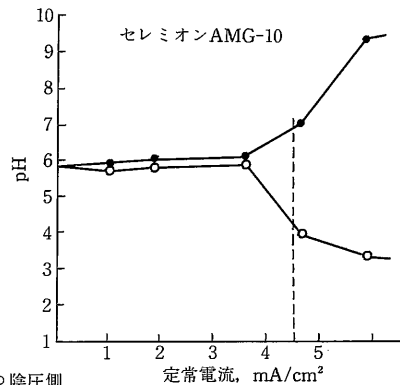
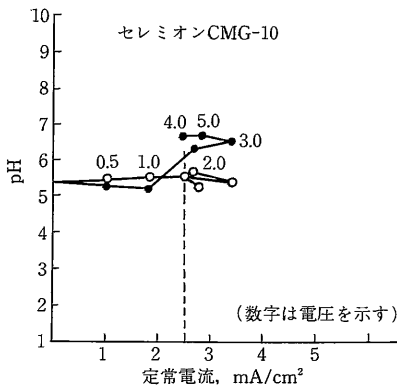


図4 イオン交換膜電気透析における濃度分極および水解離現象



定常電流-電圧曲線



電流-溶液 pH 曲線

図5 イオン交換膜-溶液(0.05MNaCl)系における電流-電圧、電流-溶液pH曲線

が起こり、これに伴いpHの変動が起こる。これは明らかに陰イオン交換膜界面において水の解離が促進されていることを示している。

なぜ陰イオン交換膜界面において水解離が促進されるのか、その後も引き続いて検討した。田中良修博士(当時日本専売公社中央研究所)との共同研究で、激しい水解離は陰イオン交換膜面に析出するMg(OH)₂, Mn(OH)₂などのためではないかと考えられるようになった。

濃度分極に関する実験の際にしばしば電流パルスの発生が観測された。図6に示すように、パルスは陽イオン交換膜の場合に大きく、陰イオン交換膜の場合では小さい。これは条件によって定まるある電位差値に達したときに急激な水解離が起こり、その電位差値が陽イオン交換膜において高く、陰イオン交換膜において低いと考えられた⁹⁾。この電位差値を自由にコントロールできれば興味深いアイオニクス素子となる。



I 陽イオン交換膜

II 陰イオン交換膜

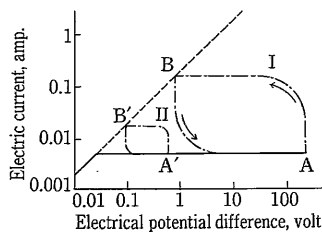


図6 イオン交換膜系におけるパルス電流の発生

また、H⁺形陽イオン交換膜とOH⁻形陰イオン交換膜を重ねさせた両極性複合イオン交換膜は、図7に示すように顕著な整流効果を示す。これはH⁺が正孔、OH⁻が電子に相当するとみなせば、半導体のpn接合に類似の回路をつくるためである。キャリアのパラメータの値は表1のように推定できる⁷⁾。類似の系は、HFをドーブした水とLiOHをドーブした水を重ね合わせることによってもつくられた⁹⁾。

表1 陽および陰イオン交換膜接合系におけるキャリアの性質

	H ⁺ イオン	OH ⁻ イオン
陽イオン交換膜中密度, cm ⁻³	4.17×10 ¹⁷	8.67×10 ⁹
陰イオン交換膜中密度, cm ⁻³	4.41×10 ⁹	8.18×10 ¹⁷
移動度, cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	3.0×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³
拡散係数, cm ² S ⁻¹	7.8×10 ⁻⁵	4.4×10 ⁻⁶
平均寿命, s	6.6×10 ⁻¹²	1.3×10 ⁻¹¹
平均侵入距離, cm	2.25×10 ⁻⁸	2.4×10 ⁻⁸
熱的生成速度, cm ⁻³ s ⁻¹	6.7×10 ²⁰	

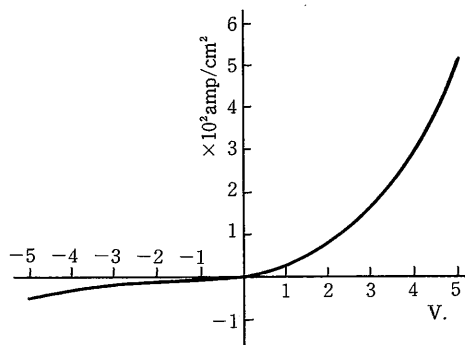
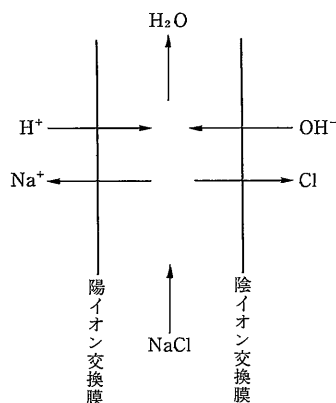
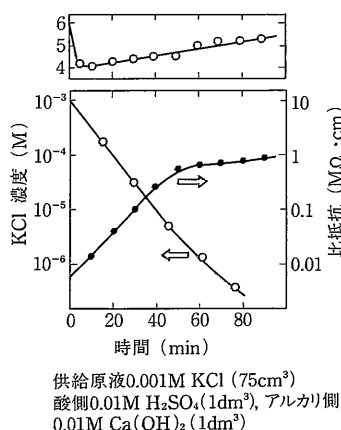


図7 両極性複合イオン交換膜の整流効果

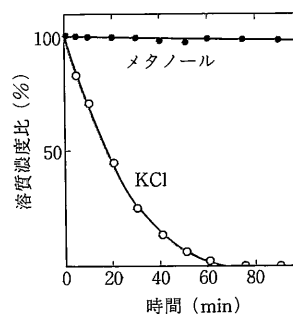


中和透析法の原理



供給原液0.001M KCl (75cm³)
酸側0.01M H₂SO₄(1dm³), アルカリ側
0.01M Ca(OH)₂(1dm³)

中和透析法による脱塩



供給原液0.1M メタノール
+0.01M KCl 水溶液

中和透析法によるメタノールとKClの分離

図8 中和透析法の原理と実験例

これらの現象はイオンをキャリアとする電氣的非線形効果であり、エレクトロニクスに対するアイオニクスの基本的な素子となる。問題は電子をキャリアとするエレクトロニクス素子に比べて応答速度が遅いことである。しかし、このようなイオンをキャリアとする非線形応答は生体膜の機能として重要と思われ、引き続いて研究テーマと一つとなっている。

実用的にも興味ある膜プロセスとして、モザイク複合膜による圧透析にヒントを得た中和透析法がある。これは神奈川大学の井川学助教授らにより開発された方法で、図8に示すように、脱塩したい溶液と陽イオン交換膜を隔てて酸溶液、陰イオン交換膜を隔ててアルカリ溶液をおくと、H⁺またはOH⁻の濃度差によって駆動されそれぞれの膜を隔ててドナン透析が起こり、H⁺とOH⁻の中和反応に助けられて脱塩が進む。このプロセスは輸送と化学反応がカップルする系ともみなされ、特異な機能を生むための興味深い例となっている。

3. 化学反応系の非線形機能

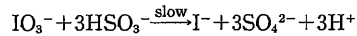
1967年、I. Prigogineは散逸構造という新しい概念を提出した。化学反応は物理的变化に比較して一般に非線形性の強い現象である。とくに分岐反応や自触媒反応は非線形性が強い。非線形の強い系では、平衡から遠く離れた系で平衡状態に連なる定常状態が不安定化し、対称性を破る転移を起こし動的秩序構造を生じることがある。これは自由エネルギーの散逸を伴う秩序構造で、Prigogineはこれを散逸構造と呼び、散逸構造を生成する熱力学的条件を解明した。

これまで私達化学者は有用物質を生産するためのプロセスとして化学反応を利用してきた。化学反応はまた表2に示すように種々のエネルギー変換プロセスとしても

利用されるが、食物を原料として非常に精密な働きをする生体を考えるとき、化学反応はより高度の機能性をもつと考えられる。このような化学反応の機能性を追究していた私にとって、Prigogineが提出した新しい概念はまさに衝撃的であった。

1958年、B.P. Belousovによって偶然に発見されたマロン酸の臭素酸塩による酸化的臭素化反応における周期的振動現象は、その後A.M. Zhabotinskiiによって確立されたが、このBelousov-Zhabotinskii反応は散逸構造を形成する典型的な例であることが次第に明らかにされた。そして類似の化学振動現象がその他の系についても見いだされるようになった。現在までに知られている代表的な化学振動系をまとめると図9のようになる。

一つの系について化学振動の起こる状況を調べてみよう。IO₃⁻-SO₃²⁻系はLandolt反応とよばれ、図10に示すようにpHの急激な変化が起こる反応として知られていた。亜硫酸塩HSO₃⁻溶液にヨウ素酸塩IO₃⁻を加えると、はじめ次の反応



がゆっくりと起きるが、やがて次の2つの反応

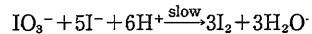


表2 化学反応の機能性

エネルギー変換	化学系	生体系
化学エネルギー → 熱エネルギー	燃焼, 暖房	体温
化学エネルギー → 化学エネルギー	化学合成	代謝, 輸送
化学エネルギー → 電気エネルギー	化学電池	情報伝達
化学エネルギー → 光エネルギー	化学発光	生物発光
化学エネルギー → 機械エネルギー	爆発, 推力	細菌運動, 筋肉

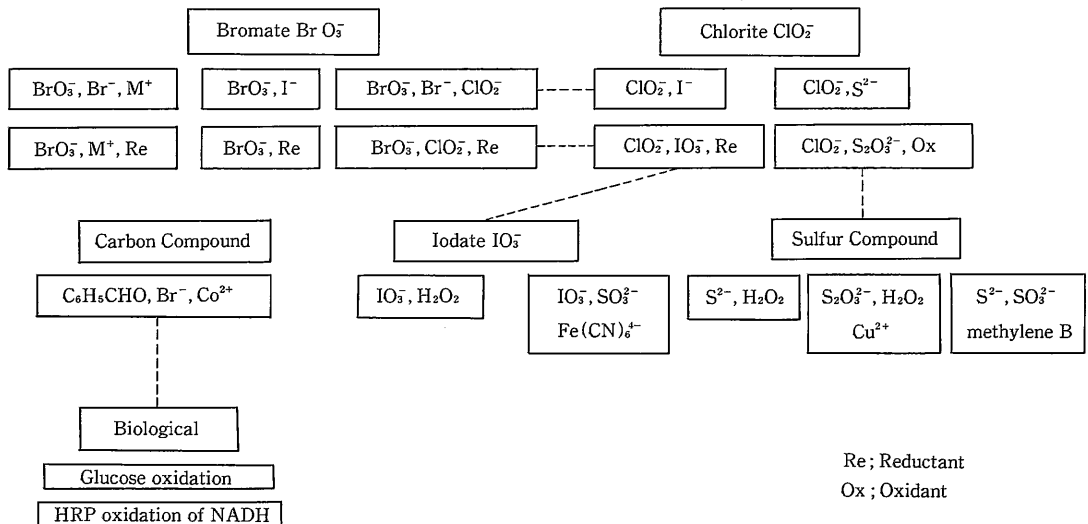


図9 化学振動系

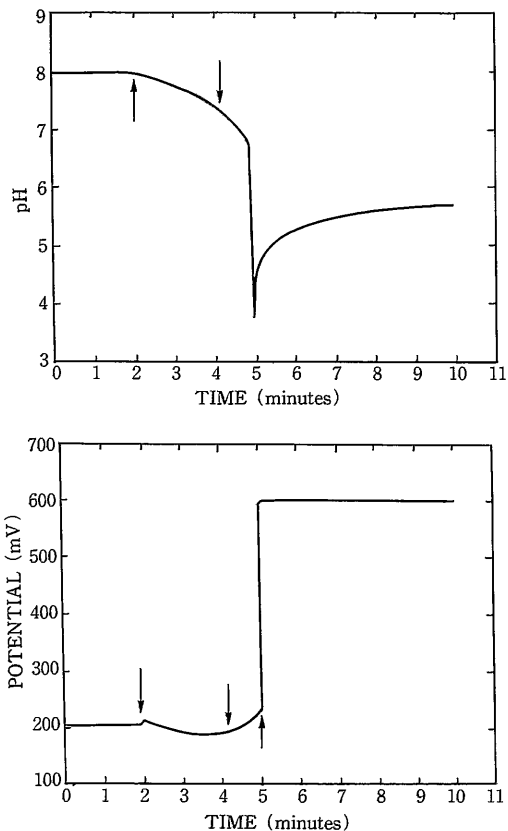


図10 Landolt反応 (バッチ反応器)

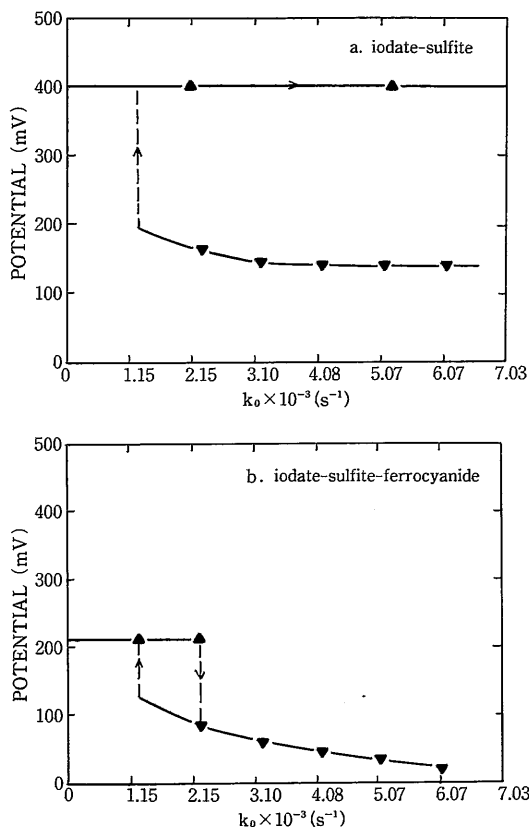


図11 a Landolt反応, b ヘキサシアノ鉄(II)酸塩を含むLandolt反応 (流動反応槽)

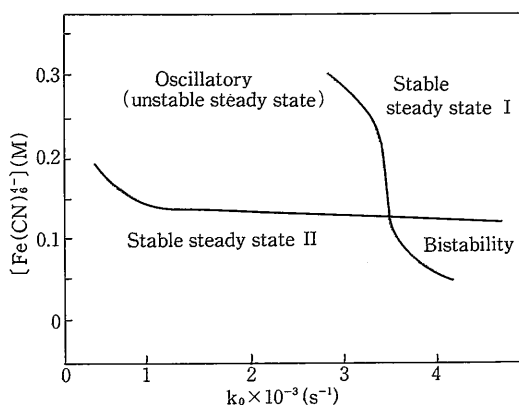


図12 IO₃⁻-HSO₃⁻-Fe(CN)₆⁴⁻反応系の状態図

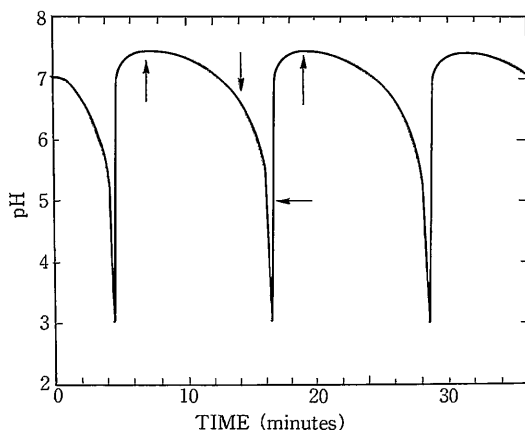
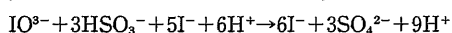


図13 IO₃⁻-HSO₃⁻-Fe(CN)₆⁴⁻系pH振動子

$I_2 + HSO_3^- + H_2O \xrightarrow{fast} 2I^- + SO_4^{2-} + 3H^+$
 が引き続いて起こり、pHは急激に低下し、またI⁻の生成に伴い電位の急激な上昇が起こる。急激な変化が起こるのは、これらの反応をまとめて書くと、



となることからわかるように、I⁻およびH⁺について自触媒的な反応であるからである。

この反応を流動反応槽で行うと、図11aに示すように2つの定常状態の存在が明瞭に示される。横軸のk₀は反応溶液の供給速度である。この系にヘキサシアノ鉄(II)酸塩Fe(CN)₆⁴⁻を加えると、次の反応

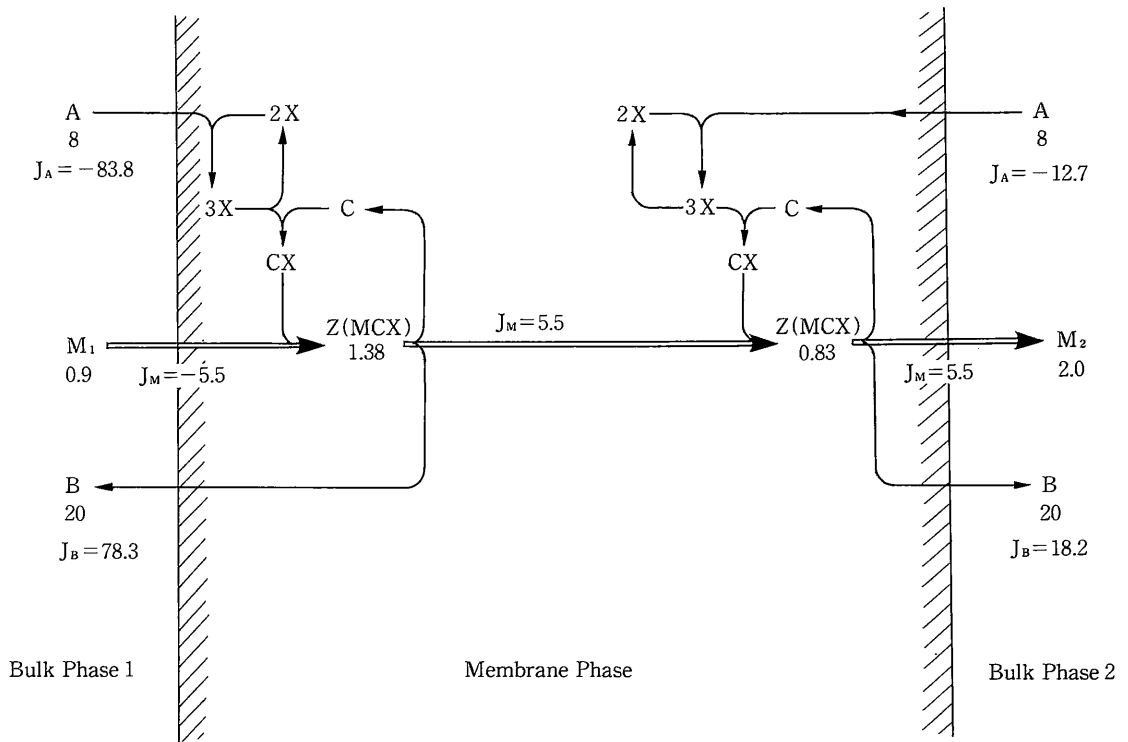


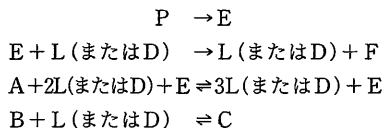
図14 非線形化学反応系A→Bによって駆動される能動輸送系

$$\text{IO}_3^- + 6\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{I}^- + 6\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{I}_2 + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow 2\text{I}^- + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$$

が起こり、図11bのように2つの定常状態は接近するようになる。ヘキサシアノ鉄(II)酸塩濃度と供給速度 k_0 をパラメータにとって、この系の状態図を描くと図12のようになり、双安定状態が消滅したところで振動状態が出現することがわかる。pH振動子としての挙動を図13に示しておく。

非線形性に基づく化学反応の機能性を求めて、岩元和敏助教授らと一連の研究を行った。たとえば、光学活性な反応中間体L、Dを含む次の非線形反応系



を考えると、自触媒性のためにLまたはDのどちらかが過剰の光学活性な定常状態が出現することが予想された¹¹⁾。これは絶対不斉合成の可能性を示す結果である。

図14は能動輸送を示す系である。能動輸送は化学反応によって駆動される物質輸送で、条件によって濃度勾配に抗する上り坂輸送が起こる。図14では、膜を通して右側(濃度 $M_1=0.9$)から左側($M_2=2.0$)へMの上り坂の

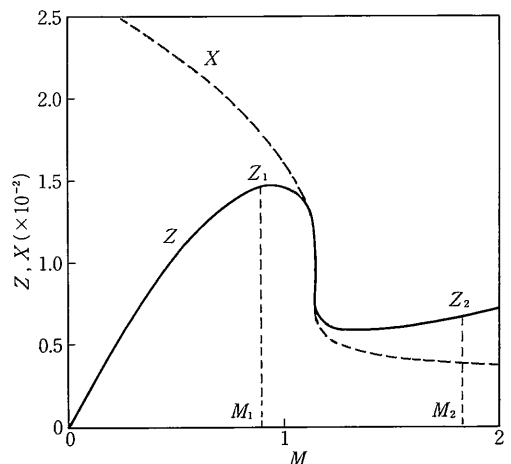
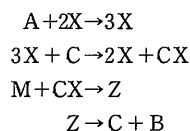


図15 基質M-キャリアCX複合体Zの基質濃度依存性

能動輸送が起こる。能動輸送をひき起こす駆動力は膜-液界面で起こる非線形化学反応A→Bで、反応系

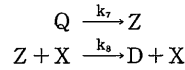
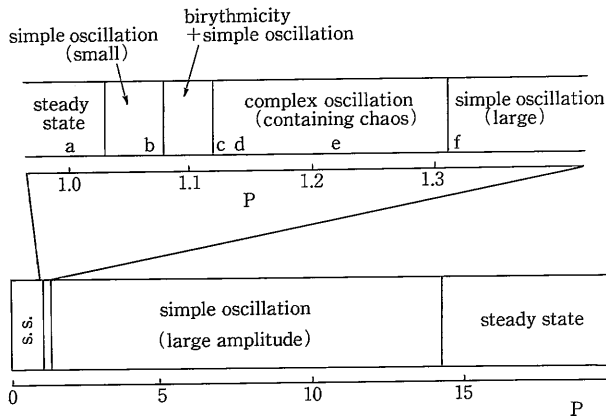
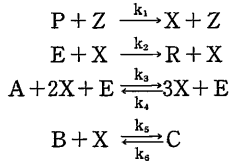


の中間体CXが基質Mと結合して複合体Z(MCX)をつ

くり、Zが膜をよぎって運ばれることになる。非線形性のためにキャリアXの濃度はMの増加によって減少し、その結果複合体Zの濃度はMの増加とともにはじめ増大するが、やがて急激に減少するようになる(図15)。そこでM₁とM₂を適切に設定すれば、Mについてはその濃度勾配に逆うが、Zについてはその濃度勾配にしたがう輸送が起こることになる¹²⁾。

逆に、膜を隔てての基質Mの濃度をM₁=0.9, M₂=100に設定すると、Mはその濃度勾配にしたがって輸送されるが、輸送により放出される自由エネルギーによって化学反応が本来の自由エネルギー差に抗して逆方向B→Aに駆動される。すなわち、この系では化学反応の中間体が同時に物質輸送のキャリアとなっているため、化学反応と物質輸送が強くカップリングしている。生体膜では化学反応と物質輸送のカップリングがしばしば起こっている。たとえばMitchellの化学浸透理論によれば、ミトコンドリアの内膜を隔ててのH⁺濃度差によるプロトン輸送によってADPのリン酸化によるATP合成が起こると考えられている。プロトン輸送とATP合成反応とのカップリングの機構はまだ明らかにされていないが、形式的にはここで述べたようなメカニズムが考えられ、今後の展開が待たれる。

非線形化学反応系ではさらにさまざまな機能の発現が期待される。そのためにまず非線形反応系の特徴を理解しておくことが重要である。一例として次のモデル化学反応系を考えてみよう。



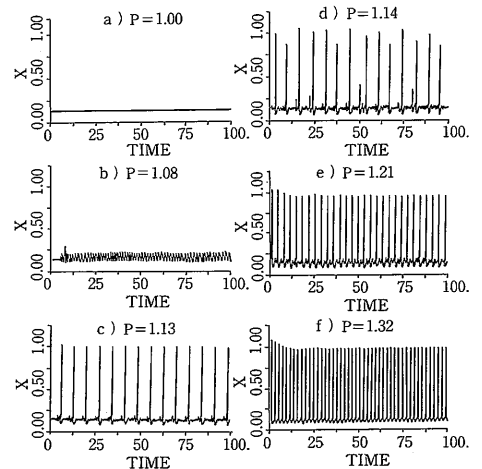
速度定数k₁に適当な値を与えて、コンピューターシミュレーションによりこの系の挙動を求め、P(濃度)をパラメータとして整理すると図16のようになる。P=1.03とP=14.3の範囲内でこの系は振動状態にある。Pを変数としてそれぞれの領域での振動挙動を図16の左側に示した。これからPを大きくしていくと、はじめ振幅の小さい単純振動状態に入り、やがてこれに振幅の大きい振動が加わった複合振動状態に入り、次に大きい振幅の単純振動状態を経て、安定な定常状態に達する。

複合振動状態の特性を、1周期の間の小振幅の振動の数をS、大振幅振動の数をLとして、F=L/(L+S)で表すと、FとPの関係は図17のようになる。この関係は一定の数学的関係にしたがうようであるが、興味深いことにそれぞれの振動状態間の転移に際してカオスの状態が出現する。カオスは混沌とした無秩序状態であるが、最近このような無秩序状態が決定論的な方程式から導かれる点に興味もたれている。系の時間的发展の途上においてカオスの状態が出現することは、系の運命が決定論的論理によってのみ支配されるのではなく、蓋然性の入り込む余地を残すものであり、私達の自然理解、そしてその技術展開にある転機を迫るものになるかもしれない。

4. お わ り に

ここに述べてきたことは、私が大学院から生研に勤め38年間にわたって行ってきた研究の一部を紹介したものである。その骨組をまとめると図18のようになる。

非線形性は研究生活の当初から現在に至るまで興味を



種々のパラメータ値での系の時間的发展

図16 非線形モデル化学反応系の定常状態の性質

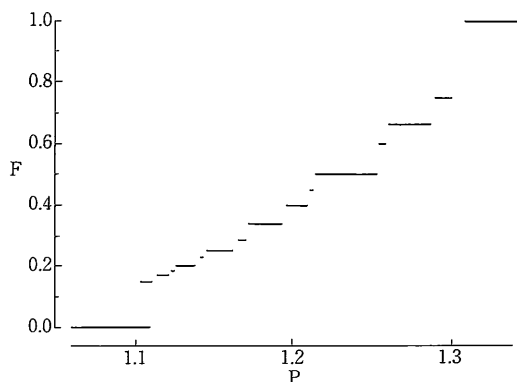


図17 複合振動状態の発展

もち続けたキー・ワードの一つである。もう一つのキー・ワードに熱力学がある。周知のように熱力学は19世紀中頃に成立した古典物理学の一つである。Newtonによって創始された一般力学を熱現象にまで拡張したものである。20世紀になってミクロな原子・分子を対象として発展した量子力学の華々しさの陰にかくれている。私も一時熱力学はすでにその使命を終えたのではないかと考えたこともある。

しかし熱力学は一般力学、量子力学とは異なる対象をもつのである。すなわち、一般力学・量子力学が1個の粒子(原子・分子)あるいはたかだか数個の粒子の衝突を扱うのに対し、熱力学はばく大な数の粒子の集合体を扱うのである。私達が対象とする物質はもちろんばく大な数の分子集合体であるから、当然熱力学の対象である。これまで化学では物質を分析的に扱う立場がとられることが多く、1個の分子の構造・性質が詳細に究明されてきた。しかし現在総合化の立場が必要となり、多数の分子の集合体の集合体固有の性質が注目されるようになってきた。それも構成粒子の性質の単なる和が集合体の性質になるという理想系の性質ではなく、粒子間の相互作用が協同的に働いて特異な性質を発揮するような系である。このような系の性質を解明するためには、やはり熱力学の立場が必要である。

研究に従事する者は誰も独創性を求めてやまない。わが国では独創的な研究が育たないとよく言われる。その原因の一つに、私達は科学を絶対的真理として信じているからではないかと思うことがある。科学は決して信じるものではない。現在の姿を正しく理解し、実践をとおしてより深くより広く発展させるべきものである。現在

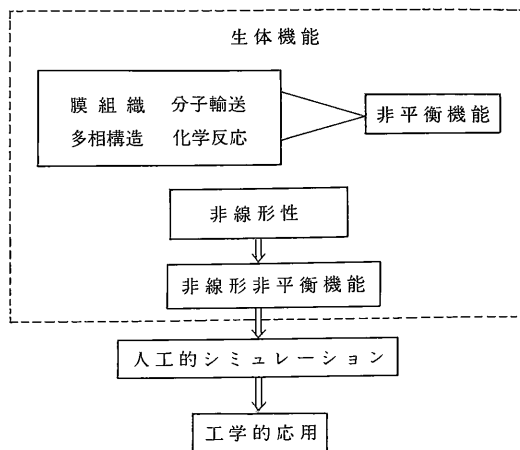


図18 化学反応-分子輸送システムの動的機能

の科学がいかに未熟で不完全なものであるかを正しく認識し、それを打破するための一層の努力が必要であると、改めて考える次第である。

最後に、直接ご指導をいただいた故赤松秀雄教授、浅原照三教授、山辺武郎教授をはじめ、研究にご協力いただいた多くの職員、院生、学生の方々に心よりの感謝を捧げたい。
(1991年7月15日受理)

参 考 文 献

- 1) 妹尾学, 日化, 78, 66, 70, 1374 (1957)
- 2) M. Seno, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1401 (1966)
- 3) 妹尾学, 農業技術, 17, 221 (1962)
- 4) 妹尾学, 山縣和子, 山辺武郎, 電気化学, 34, 770, 820 (1966)
- 5) 田中良修, 妹尾学, 電気化学, 51, 465 (1983)
- 6) M. Seno, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 877 (1963)
- 7) M. Seno, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 668 (1964)
- 8) K Shimizu, M. Seno, M. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2325 (1968)
- 9) M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita, M. Seno, Chem. Lett., 1986, 237 (1986)
- 10) E.C. Edblom, M. Orbán, I.R. Epstein, J. Am. Chem. Soc., 108, 2826 (1986)
- 11) K. Iwamoto, M. Seno, J. Chem. Phys., 76, 2347 (1982)
- 12) 岩元和敏, 妹尾学, 生産研究, 35, No6, 263 (1983)
- 13) M. Morita, K. Iwamoto, M. Seno, Bull. Chem. Soc. Japan, 62, 2768, 2774 (1989).