

特 集

物質情報の新表現と計測

Theory of Material Information

野 崎 弘*

Hiroshi NOZAKI

物質情報論とは何かを定義した。そこで得られる物質約合の一般条件は物理化学史上の新表現ともいべき式である。また計測について附言した。

物質情報とは

情報ということばは各方面で使われている。1970年に情報を扱った第34回東大公開講座¹⁾では科学上のいわゆる情報論はもちろんのこと、医学、生体、政治、社会、産業、教育と多分野においてそれぞれ情報との関連性が述べられた。それらすべてを理解しえたわけではないが、この情報講座をよりどころに本題の「物質情報とは何か」をまず考えてみよう。つまり自然科学、人文科学の別なく情報についての共通の概念のもとにその講座はおこなわれたものであって、本題の物質情報についてもそのような一般的概念のもとに定義づけることが望ましいと考えられるからである。

なるほど情報ということがしきりと日常会話にのせられるようになってからすでに久しいが、ではたとえば戦前にはこのような同一概念思考がなかったかというそうではなく、同一事象の表現を今日たんに言いかえたに過ぎない場合も非常に多いことも事実である。しかし従来論の考え方に対し、何ものかがプラスされて、情報とは一般に科学の進歩と展開、または人類の進歩と調和に役立つ力をもつ立体高度化された新規の内容をもつものに次第に変わってきたといつてよい。

そこで前記公開講座その他を含めて²⁾筆者の頭に浮んでくる情報とは何ぞや、いかなる内容を含むかを箇条がき的にかいて見ると次のごとくなる。

情報の成立ちや性格とは

1. ある環境とか Background の中に何かが流れている
2. その流れには、それをひき起こす起動力が存在する
3. その起動力による流れを受け入れ、また受けとめる受容系が併存している。
4. 起動力系と受容系とは流れによるある交互作用をもちながら1つの有機体としてのパターンを形成する。

以上の4項目を情報系の基本要素としておく。各項目について若干の説明を加えると次のごとくなる。

第1項目の「何かが流れている」の何かとはなにか。それはもっとも単純な場合は物質とかエネルギーとかである。流れの高度化されたものになると第4項目に出てくるパターンそれ自体が流れとなる。また思考パターン³⁾としてのムードとか念力などの流れもある。いづれにしても流れという以上、流れには方向性があり、第1要素はこの方向性をもあわせて意味している。それから流れという意味の中にはある集合系の移動を意味し、1粒の力学的運動ではない。それから環境とか Background とは、case by case であるがそれらについて共

通にいえることは実在の空間 x, y, z 時間 t の場であり、その場の量として流れは記述されよう。

第2項目の起動力は流れを起こす原動力である。ただしこの起動力といい、流れといい、次の第3項目、第4項目の条件を満たしたものでなければならぬ。したがってそれを数式で表現するときは、その情報に独特なものとなる。この物質情報としての起動力と流れの新表現が本稿の主題である。

第3項目の起動力系は作用系といってもよい。情報系には必ず作用系と受容系が存在する。たんに一方だけということはない。また受容系が起動力系に起動力系が受容系にもなる。第1から第3までは主として情報の構成である。第4項目は情報の機能といったもので、情報系としての特有なものである。その特有とは作用系と受容系との相互作用の内容についてである。その相互作用は可逆力学系における単なる作用、反作用といった単純なものではない。たとえば可逆力学系では時間や座標を逆にしても、作用の効率で有効とか無効とかは出てこない。ところが情報の力学系ではたえず方向性と時間軸にたいし、作用効果が有効と無効とにりとつかる。しかも作用は閉回路的である。これが情報伝達の特有な姿性である。その有効分を最大に無効分を最小に設計することが工学者の仕事であるわけであるが、事はそれだけでは終らないのである。おもしろいことにはある条件のもとに設計された情報効果の有効部分と無効分とは周囲その他の条件によってきわめて流動的である。場をかえれば有効部分も無効に、無効部分も有効に変化もできることさえある。その変転きわまりない情報の浸透性と魔力がここにある。よく無駄の効用といった経験的哲学⁴⁾があるが、これもありうべき結果として情報力学からみちびかれよう。

さて起動力系受容系一体となって機能体としてのパターンを形成する。パターンの形成、保存、成長、消滅に前記の流れが関与する。その方向性や目的に対して有効にはたらくか、無効に作用するかによってそのパターンはますます成長することもあれば、またはますます消滅に向うこともある。前記情報講座¹⁾の中で次の句が見出される。「生物が生きてゆくのに食物が必要であるように、ある社会体制が生きていくためには情報は必需品でさえある。」この句の前段の生物に対する食物の補給は一定目的のための一定方向の物質の流れであり、1種の後に述べる物質情報としての流れである。後段の社会体制は一つの巨大パターンであり、パターンの生存発展に有効または有害な作用力をもつある事象の流れが存在し、そ

* 東京大学生産技術研究所 第4部

の流れが組織体の繁栄にみちびくことも衰退にみちびくこともあることを意味する。

さて本題は物質情報である。以上の 4 要素を満足する物質情報の数式化と記号化は何か、これを述べる前に物質情報に関連すると思われる経験的事実を次にあげる。

経 験 的 事 実

何よりも大切なよりどころは実験事実である。しかし実験を指導する原理と条件およびその測定値の処理方法によって得られる結果の意味はそれぞれ異ってくる。したがって当然それに対する評価もちがってこなければならぬ。従来物質とエネルギー系の実験事実の整理に使われた大きな学問的体系は熱力学、電磁気学、流体力学、量子力学の四大系であったと思われる。しかし現実の世界はこれらの壮大な体系をもってしても理解しえない事実に遭遇する。そのため境界領域の学問の出現とか、従来の体系自体の改質修正が要望されて今日至っている。情報力学⁹⁾の必要性などもその一つのあらわれである。では情報力学をたてるための実験事実がそろっているかというにその指導原理のもとに行なわれ、処理された実験はない。それゆえ物質情報に関する経験的事実はいまのところない。ただ新しい立場に近い形での経験的事実は限なく存在する。それもそのはずで、物質情報ということばはたんに同一内容の表現をいいかえただけにすぎないことも多いからである。たとえば理想気体が一定圧力で温度 1°C 上るごとに容積が 1/273 づつ増加するというのも一つの物質情報であることに変わりはない。このような素朴な物質情報ならびに今後の物質情報論に関係をもちそうな、または参考になるような経験的事実を第 1 表にあげた。この表で横方向に測定値の強度因子的なものを並べ、縦方向に容量因子的性格の量を並べる。前者は強

度因子に差があるとき、たとえば温度差、圧力差があるときはそれは起動力となる性格のものである。これに対し、後者はその起動力に対する応答といった性格のものである。このような起動力と応答といった測定量の分類はすでに従来の学問体系で完成されているものである。対角線のます目に並んでいるのが起動力に対する直接の応答で両者の関係はいわゆる共役関係にある。対角線以外の関係が前節でも述べた相互干渉関係である。1 つの起動力が他の現象の応答となってあらわれる場合である。共役応答でも干渉応答でも、その逆つまり、容量因子の変化が強度因子の変化としてもあらわれうる。さらに内容としては 2 とおりがある。測定上時間の因子を除くことが多い。つまりすべて定常値であるが、その中でもほんとうに静止している場合と物質またはエネルギーが流動している定常値とがある。表はこれを区別せずのせてある。表の諸現象および前述の起動力と応答との既成概念による整理方法は物質情報を数式化する上に非常に重要であり、また物質情報の記号化によって、その中に表の現象内容をすべて含ませう。物質情報の記号化とは $c\beta$ などのことであり、以下これを述べよう。

物質情報の一般論

物質情報論といえばそれは少なくとも第 1 表にのせたような力とその変位との間の静的現象、物質およびエネルギーの移動および化学変化の関与する現象に、さらに、これに時間的変化をもつ非定常状態での物理化学現象のすべてを含んだ議論である。これらはいずれも従来大きな学問体系で処理されてきたものである。たとえ新たな未解決現象が出てきたにしても、従来論と根本的にちがった原理を必要とするものではない。むしろ人間のえい智で長期間に築きあげた土台の上になつて、新しき

表 1 起 動 力 と 応 答

起動力 応 答	圧力差 ΔP	温度差 ΔT	光 $h\nu$	電位差 $\Delta\phi$	磁位差 ΔH	化学位差 $\Delta\mu$
変 形 d	ニュートン流動 ダイラタンシー チクソトロピー	熱 膨 脹 熱 収 縮	光 圧 放射線変形	逆圧電効果 電 縮 電気衝撃	磁 歪	浸 透 圧 CM 現象 凝固変形
熱 量 s	断熱膨脹 ジュール・ト ムソン効果	熱 容 量 熱 伝 導	輻 射 熱	ペルチエ効果 抵 抗 熱	断熱消磁	反 応 熱 寒 剤
光 量 n	トリボルミ ネスセンス	黒体輻射 テルモルミ ネスセンス 液晶発色	ルミネセンス レーザ メーザ	電場発光 電場発色 電解発色	磁場発光 ファラデー効果	化学発光 化学発色
電 気 量 Q	圧電効果 摩擦電気	熱起電力	光 帯 電 光 電 池 光 電 導	静電容量 PIP コロナ帯電	MHD 発電	蓄 電 池 強誘電体
磁 気 量 B	磁歪逆効果	熱磁気効果 (磁気熱写真)	光磁気共鳴	電磁誘導	磁化現象	合金、フェ ライトの磁性 強磁性体
反 応 量 ξ	逆浸透 機械重合 衝撃反応	サーモオス モシス 熱 分 解 Zone Refining	ジアゾ変化 写真効果 光 重 合	電 池 電気泳動 電解反応	磁気化学作用 スケール、ハ イドロカーボ ンの結晶化促 進	吸 着 化学反応 生体反応 結晶成長

もの、未解決現象の解決にあたるべきである。ただしその場合何が未解決であり、不明確であるかをまず明確にする必要がある。また個々の事実でいえば、そのようなえられた結果はどのような条件、どのような環境でえられたものかを規定する必要がある。与えられた条件、それが測定された環境によって結果はそれぞれちがってくるし、またさらにデータの処理法でもちがった性格を示すようになる。

このような個々のケースの検討は無数に残されているが、概括的にいって未解決問題といえ、従来の四つの学問体系の中の中間領域の現象とか前記のパターンの構成とは何か、またその成長、消滅に影響をもつ情報伝達様式をどうあらわすかなどである。これらの諸問題の解決のため次の物質情報論の一般式を組立てた。これらはあくまで従来論の土台の上にはきざかれたものである。以下はその基本式である。

従来の力学体系をとり、座標 x, y, z 時間 t の時空間において、化学変化を含めた物質およびエネルギーの流れの一般式は次のごとくなる。

I 質量保存

$$\text{全体} \quad \frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J} = \Delta v \quad (\Delta v = \sum v_{\text{右}} - \sum v_{\text{左}}) \quad (1)$$

$$i \text{ 成分} \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i = \phi_i \quad \left(\phi_i = \sum_{k=1}^s \nu_{ik} \frac{d\xi_k}{dt} \right) \quad (2)$$

II 運動量保存

$$\text{全体} \quad \frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \text{grad}(\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \rho \mathbf{X} + \text{grad} \sigma \quad (3)$$

$$i \text{ 成分} \quad \frac{\partial(\rho_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \text{grad}(\rho_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i) = \rho_i \mathbf{X}_i + \text{grad} \sigma_i \quad (4)$$

III エネルギー保存

$$\text{全体} \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho E + \frac{1}{2} \rho v^2 \right) + \text{div} \left\{ \mathbf{q} + \left(\mu + \frac{1}{2} v^2 \right) \mathbf{J} \right\} = \Phi \quad (5)$$

$$i \text{ 成分} \quad \frac{\partial(C_i E_i)}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{q} + \mu_i \mathbf{J}_i) = \Phi_i \quad (6)$$

IV ギブスの関係

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt} + \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dC_i}{dt} \quad (7)$$

上式の質量、運動量、エネルギーの各保存則およびギブスの熱力学関係式の四つの関係は x, y, z, t の座標内で物質またはエネルギーの変化、移動を支配する基本的関係であって、これまでに物理学上の大原則として確立されたものとしてよい。これがひっくりかえることはまずない。ただ大きなわくとしてはきまっていますが、各記号の内容とその表現法については検討や改変の余地がある。表題の新表現とはそのような改変を意味する。それによって従来の実験事実の整理が快適におこなわれ、それはまた実測の新たな指導原理を生み出す拠りどころとなるものである。

式について若干の説明をする必要がある。まず保存則について全体成分と i 成分とにわけてある。ギブスの関係は各成分の量と全体とが一緒になっている。前者の保存則のうち質量保存についてはそれぞれの場合何ら問題

はない。ただし C をモル濃度でとると化学反応で全モル数の変化が Δv (Δv は化学反応の方程式の係数の右辺の和と左辺の和との差) を用いて (1) 式右辺のような表現となる。 \mathbf{J} は物質の流束である。 ξ は反応進行度 (説明省略)。(1) をモル濃度でなく密度でかくと右辺の項はなくてよい。(2) の i 成分についても同様である。(3) の運動量の全成分についての式は問題ない。

ρ は g/cm^3 の密度とする。 \mathbf{X} は単位質量に加わる外力、たとえば遠心力、電場のごときのものである。 σ は面力で、その面力が単位体積の表面の 6 面から入ってくるので一般にテンソル形式となる。それで (3) 式はよいとして、 i 成分についてかいた (4) がそれでよいか。 i 成分についての運動量方程式は成分間の相互作用のため簡単にはかけないという⁹⁾。ただし筆者は (4) 式右辺の \mathbf{X}_i, σ_i さえ適切な表現をすれば (4) はそれでよいはずのものであると考えている。

つぎに (5) (6) の全体および i 成分についてのエネルギー保存式に本稿独自の内容がもられている。 Φ, Φ_i はいづれもそれぞれの式の上で外力による単位時間の発生エネルギーである。これはそのままでもよいが問題は (5), (6) の左辺第 2 項 $\text{div}(\mathbf{q} + (\mu + (1/2)v^2)\mathbf{J})$, $\text{div}(\mathbf{q} + \mu_i \mathbf{J}_i)$ である。これら式の中で \mathbf{q} は熱流である。それはそれでよいが、Fitts の書物⁹⁾ などと異なるのは μ, μ_i である ($C\mu = \sum c_i \mu_i$)。 (5), (6) の方が正しいと考えられる。たとえば Fitts⁹⁾ 原著第 26 頁でエネルギー保存についての省略算などやっているがこのようなエネルギー法則を量的には少量でも質的には結局すてなければならぬような無理をするのはこの誤から由来すると考えられる。

(7) 式は各エネルギーたとえば熱力学の内部エネルギー、熱エネルギー、機械的エネルギー、遊離エネルギーそれぞれの変換における関係や拘束の仕方を示したもので、いちじるしく内容豊富深遠な式である。記号は通常のごとく T は絶対温度、 P は圧力、 S は全エントロピー、 V は全容積である。

(1)~(7) によって原則として物質に関するあらゆる情報がえられる。それは化学反応と時間的変化を含むエネルギーおよび物質の変換輸送のすべてである。ただし現実問題の解決のためにはなすべき多くのことが残っている。第 1 に (1)~(7) は微分式であるゆえ、これを積分し、適切な境界条件を導入する必要がある。第 2 は各式の中で記号の内容を明確にしどのような表現をとるかが残されている。その代表的なものとして流束 \mathbf{J} 、反応速度 $d\xi/dt$ 、起動力 $\mathbf{X}, \sigma, \mathbf{X}_i, \sigma_i$ などである。これらをもどのように表現するかによって得られる結果はことなってくる。次節では流束 \mathbf{J} について新表現を用いる。このような場合、従来論もあることであり、これに対し何が正しいかの問題が出てくる。その正否の判定のよりどころは、実験の指導原理と条件は何か。それによって得られた結果の処理は一貫して合理的であるか。さらに用いた方法の適用性に普遍性があるかなどである。

質量流束の新表現

質量流束はベクトルで前節では \mathbf{J} としたが、簡単のため x 方向だけを考慮する故、以下これを J とする。この

量は単位面積を通り、単位時間にその面に直角に流れこむ粒の数でモル/cm²・t なるジメンションをもつ。J_i についても i 成分について同様な量である。J, J_i は物質の特定方向の流れであり、これは前述の物質情報の第 1 要素である。特定方向の流れとは結晶成長や化学反応のための物質の補給の場合もあり、界面吸着や電極反応その他単純な場合として物質の精製分離その反対の混合であるかも知れない。それらはいずれも物質系の一種の素朴なパターン形成にほかならない。パターン形成の第 1 過程としての J, J_i をどのように表現するか、その表現は前述の四つの情報要素を満足せねばならぬことから、どのような表現でもよいというわけのものでなく、正しいあらわし方は唯一つしかない性格のものである。

質量流束 J については、いわゆる Nernst-Planck の式があつて次式である。x 方向だけを考えると

$$J = -uc \frac{d\bar{\mu}}{dx} \quad \text{Nernst-Planck の式} \quad (8)'$$

ここに $\bar{\mu}$ は通常の分子遊離エネルギーに、外力によるポテンシャルエネルギーを加えたものである。しかしこの式はこれを詳細に検討した結果実験事実と合致しないこと、および式そのものの導出の合理性がないことに気がついた。そこでこれらの困難を除くことを試みた結果、筆者は質量流束の表現は次の新しい式でなければならぬとの結論に達した。まあと同様 x 方向だけを考慮

$$J = -u \frac{d(c\bar{\mu})}{dx} \quad \text{Nozaki の式} \quad (8)$$

ここに u は比例恒数、上式を用いることによって、関連するすべての事実をよく説明しうることには後に示される。また式そのものは次のごとく至極自然な思考過程のもとにみちびかれる。

座標軸を実験室に固定してとり、その中で運動する流体に注目する。流体は r 個の化学成分からなるとし、成分には指標 i (i=1, 2, …, r) をつける。i 成分の局所平均速度を v_i とする。この速度 v_i は 1 個の粒子の速度ではなく微小体積中の粒子の平均速度である。かつ実験室の座標からみた速度とする。

v_i は場所 R と時間 t との関数である

$$v_i = v_i(R, t) \quad (9)$$

流体が各成分の集りであるときのそれ全体の局所質量中心の速度を v とすると質量流束は

$$J = vC \quad (10)$$

ここに J, v はベクトル表示である。以下簡単のためすべて x 方向だけを考えることにして

$$J = vC \quad (10)'$$

各成分 i については

$$J_i = v_i c_i \quad (11)$$

J と J_i および c と c_i については次の関係がある

$$J = \sum_i J_i = \sum_i v_i c_i \quad (12)$$

$$C = \sum_i c_i \quad (13)$$

(10), (11), (12) は物質界に単位粒子を認めること、およびその粒子が部分的不連続に化学反応を起こさないとすると (均一に分布して起こるならばよい) 流体の任意の場所で任意の時刻になりたつことを誰しも認める式であ

る。

では流束 J, J_i に含まれる v, v_i を生ぜしめる原因は何か。またその起動力をどのようにらわしたらよいかということの問題に逢着する。Nernst-Planck 式ではこれと (10), (11) を比較したとき

$$v = -u \frac{d\bar{\mu}}{dx} \quad v_i = -u_i \frac{d\bar{\mu}_i}{dx}$$

となる。これらは v, v_i を生ぜしめる起動力が外力ポテンシャルを含めた分子遊離エネルギーの勾配としている。筆者は多くの種類の実験結果を詳細に検討した結果、Nernst-Planck 式に欠陥のあることを見出した (具体的例は逐次述べる)。さらに熱力学上の関係式

$$C\bar{\mu} = \sum_i c_i \bar{\mu}_i \quad (14)$$

$$\frac{d(C\bar{\mu})}{dx} = \sum_i \frac{d(c_i \bar{\mu}_i)}{dx} \quad (15)$$

を用いることから、(15) の各項目について左辺は 1 分子あたりの平均値、右辺の各項をそれぞれの i 成分についての起動力とし、X, X_i を次のごとくした。

$$X = -\frac{1}{c} \frac{d(C\bar{\mu})}{dx} \quad (16)$$

$$X_i = -\frac{1}{c_i} \frac{d(c_i \bar{\mu}_i)}{dx} \quad (17)$$

(16), (17) の起動力の内容表現は明かに Nernst-Planck とはちがっている。Nernst-Planck では起動力に 1 分子当たりの遊離エネルギーが関係するとし、容積はこれには入ってこない。(16), (17) では起動力の中に容積を含んでいる。たとえば c_i $\bar{\mu}_i$ は単位容積あたりの i 成分の遊離エネルギーで、遊離エネルギー密度とも称すべきもので X_i は i 成分の遊離エネルギー密度の勾配の 1 分子当たりの平均値である。再言すれば Nernst-Planck ではモルだけで容積は入ってこない。新しい式では起動力の中にモルのほかに容積が入っている。しかもモルは実在のモル数である。

(15) (16) (17) から

$$CX = \sum_i c_i X_i \quad (18)$$

こころみに Nernst-Planck 式では (18) に相当する式を求めると $X = -\frac{d\bar{\mu}}{dx}$, $X_i = -\frac{d\bar{\mu}_i}{dx}$ であるから、これら

を (15) に入れて $CX + \bar{\mu} \frac{dC}{dx} = \sum_i c_i X_i + \bar{\mu}_i \frac{dc_i}{dx}$ となる。

基本粒子と物性値との関係で従来知られている多くの形式例から (18) の正当性、したがって更に (16) (17) の正当性および Nernst-Planck 式の欠陥式たることをうかがはしめる。

新表現式と Nernst-Planck 式

質量流束 J, J_i の表現式として

$$J = -u \frac{d(C\bar{\mu})}{dx} \quad (19)$$

$$J_i = -u_i \frac{d(c_i \bar{\mu}_i)}{dx} \quad (20)$$

をえた。これによって (10), (11) の v, v_i は次式となる。

$$v = -\frac{u}{C} \frac{d(C\bar{\mu})}{dx} \quad (21)$$

$$v_i = -\frac{u_i}{c_i} \frac{d(c_i \bar{\mu}_i)}{dx} \quad (22)$$

はじめにもどって物質情報基本式 I では粒子密度が、時間と場所によって変化するありさま、基本式 II では (21), (22) の v, v_i が時間と場所によって変化するありさまを規定する。よって一般には u, u_i にも t, x を含む可能性がある。しかし過渡現象に注目する場合は別として定常状態だけを論ずる場合は、 u, u_i は系によって定まる恒数としてよいことが証明できる。以下すべて定常状態の現象に注目する。

物質情報基本式 I から定常状態で、化学反応がないときは

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, \quad \frac{d\bar{\mu}_i}{dt} = 0$$

$$\text{div } J = 0, \quad (J \text{ は } x \text{ に無関係となり一定}) \quad (23)$$

流速がとまった特別の場合 $J=0$ 、よってこのとき (19) から

$$C\bar{\mu} = \text{一定} \quad (x \text{ に無関係}) \quad (24)$$

同様にして $J_i = 0$ と (20) から

$$c_i \bar{\mu}_i = \text{一定} \quad (x \text{ に無関係}) \quad (25)$$

上式の (24), (25) の結果は流速がとまって釣合の状態にある系に適用され、当理論によって出てきた新しい関係式である。(25) の関係式は物理化学史上注目すべき新表現である。これに対して従来の Nernst-Planck 式からみちびかれる静止釣合の関係式は $\bar{\mu}_i = \text{一定}$ となる。もし $(dc_i/dx) = 0$ すなわち粒子濃度が均一に分布している均一では (24), (25) は従来の Nernst-Planck からみちびかれる関係と変りはない。それは均一に関することでは何ら興味もない。しかし $(dc/dx) \neq 0$ 系では両者の関係はまったく相容れない結果となる。一方が正しければ一方が必ず誤である。そもそも $\bar{\mu}$ なる熱力学的量はモルだけに注目して定義され、座標 x_i に無関係な現象には当然適用されてよい。しかしこれを座標 x が入るところの現象で、しかも $(dc/dx) \neq 0$ 、その他 (dT/dx) , (dP/dx) , $(d\varphi/dx)$ (φ は電位) など 0 でない系にまで x に無関係な均一体の平衡論をもちこちだところに無理があったと思われる。後に述べる浸透圧測定の具体的例を見ても実験結果に $\bar{\mu}_i$ 一定の条件を適用することがいかに不合理であるかがわかる。浸透圧の測定値などは膜目に若干の洩れがあり、理論値よりも低く出ることがあっても高く出ることがありえない。ところが $\bar{\mu}_i$ 一定からみちびかれる浸透圧値より実測は高く出る⁹⁾。浸透圧の測定に限らず、実測と合致しないものは補正項をかけてすませてきた。フュガシチーとか活量係数とかそれである。このような無理な補正項は (24), (25) を用いることによって完全に不必要となる。

なぜこのような補正項でうめ合せをする便宜主義が長年月通ってきたか、一つは著名人の考え方をそのまま受けつぐ化学関係者の習性からであり、も一つは Nernst-Planck からの関係式と当説による関係式が次に示すように若干の差があるだけで、これを補正項ですませえたことによる。つまり $J_i = -u_i \frac{d(c_i \bar{\mu}_i)}{dx} = -u_i c_i (d\bar{\mu}_i/dx) - u_i \bar{\mu}_i (dc_i/dx)$ である故この最後の項の $\bar{\mu}_i (dc_i/dx)$

が補正項になったものと解せられる。

諸 応 用

物質情報に関する基礎方程式は I ~ IV であり、上述の記述ではそのほんの一部の解を示したに過ぎない。運動量、エネルギー変換、化学反応について多くの問題が残されている。しかし今までにえられた結果だけでもこれを諸問題に応用し、従来法に比べ当説の新規性がどこにあるかの一端を示そう。

1. 諸経験法則への応用 従来の経験法則が当物質情報論から合理的にみちびきうる。しかも法則の内容を明かにできる。

(a) 電気伝導のオームの法則 定常状態でえられるオームの法則は、(19) の J を適用しうる最適例の 1 つである。おもしろいことにオームの法則は電磁気学の Maxwell 方程式からは出てこない。この物質情報論で明快に出てくる。 $J = -ud(C\bar{\mu})/dx$ 、そのほか定常状態で $\text{div } J = 0$ で J は一定である。電導粒子を負荷電粒子とすると $\bar{\mu} = \mu - \varphi F$ 、(ここに F は 1 モルの電気量の単位ファラデー) である。これを $\int J dx = -u \int d(C\bar{\mu})$ に代入する。電流を I とすると $I = F \cdot J$ であるゆえ、これらの式から、 $\Delta\varphi = (l/F^2 uc) I = RI$ となる (ここに l は長さ、 R は抵抗)。上式で u が物質情報基本式 II により、電場を加えたとはほとんど同時の 10^{-9} 秒程度の緩和時間で定常値となる。この定常値が従来の易動度に相当する。

(b) Fick の法則 これは拡散に関する法則で、 $J = D(\partial c/\partial x)$ と $(\partial c/\partial t) = D(\partial^2 c/\partial x^2)$ との 2 つの経験則からなり、拡散恒数 D が定義されている。 J に Nernst-Planck 式をもつてくると、これと前式から $D = uRT$ というアインシュタインの関係をうる。実測では D は一般に極値をもつ濃度の関数³⁾ である。 D のこのような濃度変化は当新理論により解明されると考える。たとえば次のごとくしてみると、水を W 塩類を S とし、質量流速を J_w, J_s とすると $J_w = -u_w d(c_w \bar{\mu}_w)/dx$, $J_s = -u_s d(c_s \bar{\mu}_s)/dx$ となる。さらに $c_s + c_w = c$ (一定)、Gibbs-Duhem の関係は $c_s d\bar{\mu}_s + c_w d\bar{\mu}_w = 0$ となる。水と塩類とは逆方向に動き、その双方の効果が測定される。よって $J = J_w + J_s$ の J が D 算出の測定流速である。これに上述の諸関係を入れて $J = \{(u_w - u_s)RT + (u_w \bar{\mu}_w - u_s \bar{\mu}_s)\} (dc_s/dx)$ となる。この結果から $D = (u_w - u_s)RT + (u_w \bar{\mu}_w - u_s \bar{\mu}_s)$ となり、これによって D の濃度依存性をうると考えられる。 D の表現は必ずしもこれだけではない。たとえば塩類が電解質のときは、それらが水中で各イオンに離解する。各正負イオン、水および中性塩のそれぞれの流速を考えて結局同様であるが、 D の別の表現をうる。拡散現象は一見簡単に見えて、なかなか妙味のある内容をもっている。理論と測定値との比較には、いかにしてまたどのような方針のもとに実験がなされたかを詳しく検討する必要がある。そうでないと実測値としての D をあれこれ論ずる価値はない。

(c) Fourier の法則 これは温度差があるときの熱伝導の経験法則で $q = \kappa(\partial T/\partial x)$, $(\partial T/\partial t) = (\kappa/\rho c_v)(\partial^2 T/\partial x^2)$ である。 c_v は等容比熱、 κ は熱伝導度係数である。 κ を物質情報論から導出しようとするものである。この

熱伝導では物質が動かずエネルギーの移動がおこなわれる。なぜ熱エネルギーの流動が起こるか。これは当物質情報論の根本原理にさかのぼれば答は容易である。つまり熱エネルギーの移動は物質の流動と同じく、物質にひそむ遊離エネルギーの差が原因し、それが起動力となるとすればよい。すなわち温度差があるときの遊離エネルギー差は $-SdT$ (S は単位容積のエントロピー) である。熱エネルギーと反対方向に遊離エネルギーは動いていると考えてもよい。そこで $q = kS(\partial T/\partial x)$ となしうる。よって $\kappa = kS$ 。この結果から熱伝導度係数 κ はその物質の単位容積あたりの絶対エントロピーに比例することになる。実際に各物質についてあたってみると金属、酸化物、液体、気体といったそれぞれのグループでは上の式が大体あてはまる。すべての種類というわけにはいかないのは、各物質についての電気伝導機構がちがうように熱伝導機構がちがうためである。熱を伝達するキャリアーは動かないとして上式はえられた。これに金属電子、ガス体のごとくキャリアーがはげしく動きうる場合は別の因子が入ってくる。

2. 浸透圧 水と砂糖のような荷電とは関係のない理想溶液系を考える。膜をはさんで左側に水、右側に一定濃度の砂糖溶液を入れる。膜は砂糖は通さない。水は左側から右側にむかって進む。左室と右室の一定圧力差ができると水の移動がとまる。このときの圧力差が浸透圧である。左側の水の分子遊離エネルギーを μ_1 、右側のそれを μ_2 とする。一般に $\mu = \mu^0 + RT \ln C$ とかきう

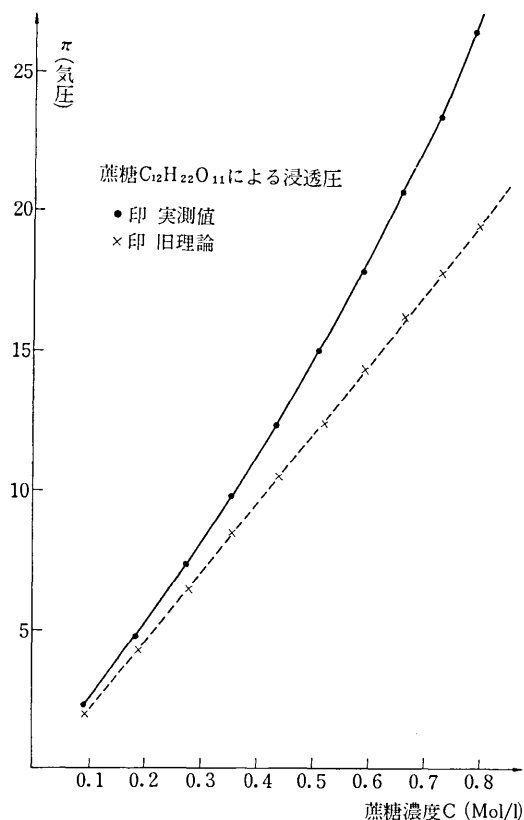


図1 蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ による浸透圧

る。ここに C は濃度である。従来の考え方と方法では $\mu_1 = \mu^0 + RT \ln C_1$, $\mu_2 = \mu^0 + RT \ln C_2 + \bar{V}\pi$ (\bar{V} が水の分子容積, π が浸透圧) とし $\mu_1 = \mu_2$ から $\pi = (RT/\bar{V}) \ln (C_1/C_2)$ とする。この式をプロットすると図1の×印点線となる。ところが実測値²⁾の π の値はこれを上まわった実線となる。従来はこの困難をさけるために圧力の補正項として fugacity が考えられたことはすでに述べた。この困難は当説によりみごとに解決される。新方法では (24) により $c_1\mu_1 = c_2\mu_2 = c_2(\mu^0 + RT \ln c_2 + \bar{V}\pi)$ から $\pi = ((c_1/c_2) - 1)(\mu_1/\bar{V}) + (RT/\bar{V}) \ln c_1/c_2$ 上式の右辺第2項は従来法の π の値であり、それに第1項が加わった値が新理論によるものである。これは図の実測値²⁾ からわかるようにきわめて合理的である。補正項の必要はまったくない。それからとくに注目すべきことは図の点線と実線との一定 C における圧力差は $((c_1/c_2) - 1)(\mu_1/\bar{V})$ に相当することである。この実測値から μ_1 がえられる。従来の考え方や方法では μ の差だけしか出てこないの、あたかもこの μ_1 がえられることを極端に悪とし、嫌う。しかしこれはあたらぬ。 $PV = RT$ の物性の簡単な測定から絶対温度 T がえられた。浸透圧という物質情報の測定値から μ がえられてなんら差支えない。従来法で補正項を用いたこと自体 μ の補正にはかならない。ただ得られた μ_1 が他の様々な実験現象といかなる関係をもつかは今後大いに検討する必要がある。たとえば砂糖に対する他の溶媒との関係はどうなるか。また浸透圧関係以外の溶液に関する実験事実とどう関連するかである。これらについては別な機会にすることにして、ただここで強調したいことがある。それは浸透圧とは左室一膜一右室の組合せからなる1つの組織体から出てくる物質情報である。すなわちこの構成体は1つの素朴なかたちでのパターンを形成し、一方の箇所に加えられた刺激はかならず他のすみずみまで情報は伝達される。その情報伝達は基本式 $J = -u(d(c\mu)/dx)$ によって行なわれる。この場合左室と右室とによって流れは閉回路を構成している。その意味でえられる μ は少なくともこのパターンの舞台、環境の中での意味をもつ物質情報の強度因子の絶対値である。情報量としては $c\mu$ となって、これは単位容積あたりの物質情報量となる。それが場所的に差が出ると情報流束 J があらわれる。とまった状態とはパターンのどの部分をとっても、その分子についての物質情報量 $c\mu$ が等しくなった状態である。浸透圧システムは簡単であるが、物質情報論のよい例である。

3. 電気化学の電極電位 この電極界面電位についても古くから多くの議論が⁶⁾ なされている。たとえば電極界面で $M^{+n} + n\ominus \rightleftharpoons M$ の電気化学反応が行なわれたとする。 \ominus は電子, n はその個数とする。この電極電位を E とすると $E = E_0 + (RT/nF_r) \ln a_{M^{+n}}$ としている。 $a_{M^{+n}}$ は M なる金属イオンの活量である。ここにも活量が出て来て、実測との補正項が導入されている。界面で電流0となった状態で $\bar{\mu}_{M^{+n}} + n\bar{\mu}_{\ominus} = \mu_M$ とする。この等式そのものは、それでよいが各項目の表示の仕方が悪い。すなわち従来法では $\bar{\mu}_{M^{+n}} = \mu_{M^{+n}}^0 + RT \ln a_{M^{+n}} + nF_r\phi_s$, $\bar{\mu}_{\ominus} = -RT\alpha - F_r\phi_M$ とする。ここに ϕ_s は

溶液側の電位である。 φ_M は金属側の電位である。 $-RT\alpha = W_i$ で W_i は金属内電子の内部エネルギーである。そこで φ_s と φ_M という場所的にかがったところでのそれぞれの粒子の遊離エネルギーを反応式によってひとしいとおく。それから $\varphi_M - \varphi_s = E$ とする。これは従来の考え方でこのようなことになったのであるが、そもそも反応点は溶液から金属までの電位の連続線(上り下りはあるにしても)の上の1点である。すなわち同一電位のもとに反応は行なわれる。この点をさけて従来式はマクロ的というか、Eyring⁷⁾ 的というか、そのような様式で電位は算出されてきた。このことが電極界面の解明をおくらせている大きな原因である。上述の活量係数などを真剣に検討⁸⁾すればするほど困難はましてくる。これに対し当物質情報論によって、この活量係数の問題はただちに解決するだけでなく、腐蝕電位その他の未解決現象を解明しうる。上記のメルタイオンについての単純な電極反応について、陰イオンを無視して、新理論を応用すると次のごとくなる $c_s^{+n}\bar{\mu}_s^{+n} = c_r^{+n}\bar{\mu}_r^{+n} = K^{+n}$ と $c_r^{\ominus}\bar{\mu}_r^{\ominus} = c_m^{\ominus}\bar{\mu}_m^{\ominus} = K^{\ominus}$ に上記の反応式について $\bar{\mu}_r^{+n} + n\bar{\mu}_r^{\ominus} = \bar{\mu}_r^m$ を加え、これら3式から次式をうる。

$$EnFr = (\varphi_m - \varphi_s)nF_r \\ = \left(\mu_s^{+n} + n\mu_m^{\ominus} - \frac{K^{\ominus}}{c_m^{\ominus}} - \frac{K^{+n}}{c_s^{+n}} \right) \quad (26)$$

ここに r とは反応点 reaction point の場所を意味する。電流 0 において K^{+n}, K^{\ominus} それぞれ溶液から反応点まで、反応点から金属内のバルクまでひとしい一定値である。 K^{\ominus}, K^{+n} はそれぞれ求める方法(ここには紙面の都合上示されないが)があり、これが従来の活量係数の内容となる性格のものである。電流を通じたときの現象、陰イオンを共に考えた場合の解析、 K^{\ominus}, K^{+n} を求める方法などについては別の機会とする。

結論と計測について

物質情報論の応用としては非定常、定常の多く問題があり、定常に限ったにしても再検討すべき問題はあまりにも多い。定常の中でも情報流束が 0 であるときと 0 でないときの 2 つの場合がある。以上の例は情報流束 0 のときのはんのわずかな例である。このほかこれに類するものとして、物質の吸着現象、それから溶液、気体の界面現象のすべてについて従来不明であった問題が解明されよう。金属が腐蝕しながら、測定される電位は何か。これは定常流の問題として好適である。それから膜現象の膜電位、流動電位、Bi-ionic 電位、電解透析、クロマトグラフの諸現象など新理論によって未解決問題が解決される。

その他限りなく例をあげうるが、これらを見て感ずることは新理論というもとりあえずの相手の現象は非常に古くから取扱われて来たものであり、これら従来の補正項に合理性を与えるだけのような感じのものも多い。ミリボルトでいうと 1 モルあたり数ミリボルトから数十ミリボルトである。量的には胸をはって物いうほどのものではない。しかしながら真理は何であるかということとは尽くせない興味とはげみがあると同時に実際問題としても 2 つの方面で新理論でなければならぬことが出てく

る。1 つは量的にたくさんあつまる現象、も 1 つは高次構造微細作用において決定的役割をする場合である。前者の量的にたくさんあつまるとは、たとえば気象現象、海洋現象、地質現象のごときものである。これらの場合広島原爆 1,000 個程度のエネルギー集積は通常のことである。気象、地震の予知、予報の大切なことはいまでもない。しかし現在これらの予知、予報が十分でなく、実際とのくいちがいが多く出ている。これはこれら気象学、海洋学、地震学が従来の先入観念のもとに築き上げられたことによるある種の欠陥が出ているためとも思われる。この方面に、もしあるとすればの先入観念を是正する当物質情報論が何らかの役に立ちうることを筆者は期待している。それから後者の高次構造システムが発振や応答に關与する微細現象には半導体作用などにも多いが、1 番よい例は生物の感覚現象と思われる。たとえば雨が降ることを予知する感覚応答作用は人体その他の生物でもよく経験し観察される。これは高次構造型生物体の物質情報伝達の応答作用である。このような場合は従来のような補正項で解決するものではない。情報伝達の質に關するもので正しい物質情報論によらねばならない。

最後に物質情報論と計測との関係を述べよう。計測とはもともと情報とは別個の相対的純粋科学的認識の方法である。それ故計測されたものはそれぞれ 1 つの情報となるかも知れないが、目的物の情報処理であるかどうかは別である。かくして計測が真に目的物の情報処理、取得であるためには、目的を達するための正しい指導原理がなければならぬ。あるプログラムを作って計算機にかければ必ず答はえられる。しかしその答が何を意味するかは別問題である。計測にうつす前の正しい物質情報論が何よりも大切である。しかも現象の本体が何であるかの明確な数式化、その正しい数式化の上に測定はなされなければならぬ。そうでなければ測定することは有害なことさえある。以上わかりきったことであるが、計測に先立って物質情報論の重要性をここに強調した次第である。おわりにこの新情報論に忌憚なくご批判、ご意見をよせられることを希望するものである。

(1970 年 12 月 15 日受理)

参考文献

- 1) 東大公開講座講義要項(第 34 回)東大総合研究会(1970) p. 22 など
- 2) W. J. Moore: Physical Chemistry 第 3 版, Maruzen (1960) p. 132
- 3) Robinson and Stokes: Electrolyte Solution 第 2 版, Butterworths (1959) p. 515
- 4) S. Makishima: Pattern; Makishima-Kinenkai (1969) p. 44 など
- 5) 藤田 博, 小島陽之助; 非平衡熱力学, 東京化学同人 (1968) p. 18, p. 21, p. 29 など
- 6) S. Makishima: Zeitschrift für Elektrochemie (1935) p. 697~712
- 7) H. Eyring ほか: Theory of Rate Processes (1941), p. 552
- 8) 外島忍: 電気化学 (1970), Vol 38, No. 9 p. 1
- 9) R. L. Arnet; ほか: The Concentration Dependence of Osmotic Pressure, J. A. C. S. vol 74. No. 7, 1593 (1970)