

# 化学反応による自励発振系について

—主として電解質溶液における発振—

山本啓太

ヒドロニウムイオンの絶対速度と濃度分布を、他のイオンの濃度分布とその相互作用で制御することによって得られる電流—電界間の非直線特性に起因する比較的低い周波数の弛張振動と、水とイオン同士の反応によってプロトンの易動度が変わるための、より高い周波数の弛張振動について大要を記した。特に後者について、酸または塩基性領域の接合の概念が、半導体接合の対応をとって導入され、プロトンの移動過程について研究が行なわれている。

## 1. ま え が き

化学反応による自励発振系を考えると、気相反応液相反応等、多すぎて筆者の手に負えるものではないが、この文では、特に電解質溶液における自励振動について、筆者の行なっている実験を中心にお話したい。電解質溶液による発振といえば、直ちにすべての人々が、神経系の情報伝達機能を想起されるに違いない。しかし生物学上の神経細胞なるものは、形態・構造・成分などが、単純に固定されたものではなくて広範囲に変化し得るもの、すなわち流動的な性質をもったものであって、直ちに工学的な手法で近似し得るような物体ではない。しかし昨今のわれわれの関心はその方向へ高まっていることは確かなところであろう。

生物学ないし電気生理学の方では、古くから神経細胞について膨大な報告があるが、われわれの目的は、すでに天然に存在するものについて解釈することではなく、人工のモデルにあるから、記述をさらに、工学的な部分にとどめよう。神経細胞の活動電流については、常微分方程式による近似解<sup>1)</sup>があり、エレクトロニクスの面からは、電圧制御型負性抵抗素子と、 $L, C$  分布回路によるモデル実験<sup>2)</sup>がある。

電解質溶液を使った例としては、Lillie のモデルとして有名な硝酸中における鉄線の腐蝕電位の伝ぱん現象や、鉄その他の金属電極の表面が、塩酸等に侵される際に自励振動電流の現われる現象<sup>3)</sup>がある。この種の発振はすべて金属と溶液との間のいわゆる電極反応によるものであって、溶液相だけの反応によって起こるものではない（神経細胞の機作には、当然のことながら電極反応なるものが存在しないこと明白である）。

筆者の行なった自励発振<sup>4)</sup>では、電極反応は律速段階にならず、これより反応速度の遅い水とイオン同士の反応が律速段階になるように設計されている点で従来の発振機構とまったく異なるものである。興味あることは、酸領域と塩基領域のおのおのについて、半導体の  $pn$  接合と類似した関係が成立していることである。その上、弛張発振の際の出力は、ゆっくりした遅い周期の振動から、数 msec の早い周期のパルスまで、酸塩基の濃度制御によって得られること、またイオン等の溶質分子の種

類に対応させることができること、閾効果をもつこと、パルス変調を共存するイオンによって行なうことができること等、構造上また機能上、近似はよくなっていると考えられる\*。

ちなみにこのような研究には、神経における情報伝達および処理機構のすぐれた長所、たとえば遠方への伝送途中で波形がくずれないこと、閾効果をもっていること、類似構造の単位素子の集団で、発振、記憶、変調等、多種類の動作をする（と推定される）ことなどを、電子工学、制御工学の技術にとり入れて性能を改善しようという期待と、種々の特徴をもつ非直線型回路素子を合成しようという期待がある。

## 2. 発振装置について

発振装置は第1図のように、ガラスセルおよび硬質塩ビのセルで、酸領域（以下に Ac-region と略記）と塩基領域（以下に Bs-region と略記）を設定してある。発振を容易に出すため、われわれの所では、初めは、高分子電解質を使った。その代表的なものとしては、

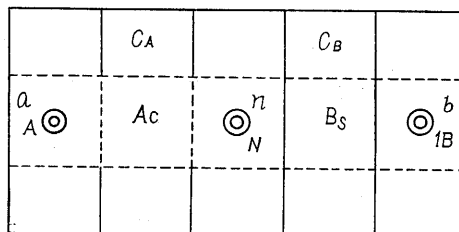
酸：polystylenesulfonicacid

polymetacrylicacid

塩基：polystylenetrimethylammine

polystylenepolyammine

（いずれもジビニールベンゼンによる架橋重合体）



第1図 装置の略図

セル a と n の間に酸性領域を、セル n と b との間に塩基性領域を設定する。各領域の構成は、上記物質によって透明な円板を形成して、セルに固定した。

従来、溶液中から塩類を分離したり、純水を製造する

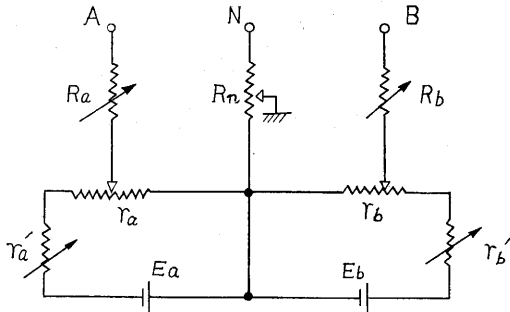
脚注 1\*) 水素結合を通ずる情報伝達はすでに古く Pauling が予言するところである。

目的のイオン交換膜は、その構造上、粗い空隙をもち、ガラス膜のようにコンパクトでないため、そのままでは、発振ができないので、空隙を埋めるような処理を施して使用した。

さらに、耐用性という点から、筆者は 2~5 mm の厚い粒子層を構成する方法を用いている。

カルボン酸、硫酸、磷酸等の酸および対応する塩基による自動発振装置の構成は上記とかなり違った方法になるので他の機会に述べよう。

セル a を酸性溶液、b を塩基性溶液とすると、電界方



第 2 図 外部電気回路

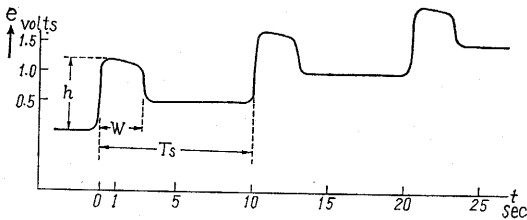
向によって電導度に差を生じ、整流特性が現われるが、セル n に電解質溶液を入れて電界を B→N→A 方向に印加すれば発振して一般に弛張振動を起こす。N→A 間では陽イオン  $K_i^{+}$  に、また B→N 間では陰イオン  $A_i^{-}$  に対応する発振波が得られる。

3. 波形と周期 (周波数) について

このような発振波は、各領域を構成する酸または塩基の化学構造とそれらの濃度によって、セル n に注入したイオンの種類、濃度が同じでも異なった発振波を与える。そこで発振波を次のように分類しておこう。

(1)  $\alpha$ -wave

これは、第 3 図のような比較的長い周期の波で強酸または強塩基型の領域を、約  $2 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$  の濃度に形成した時に得られる。各領域の濃度をこれより低くした場合、振幅は小さく周期は長くなる。

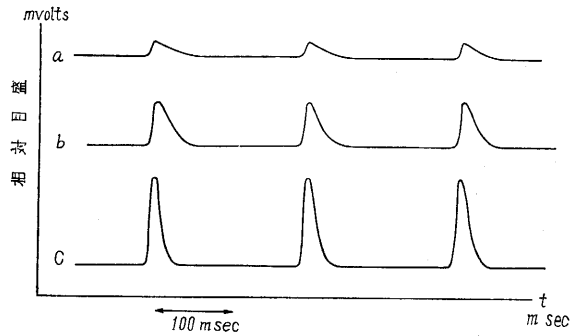


第 3 図  $\alpha$ -wave:  $K^+ 10^{-2} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

また、この振動では、波形、周期が、イオンの種類にあまりハッキリ対応しないが、濃度にはよく対応する。

(2)  $\beta$ -wave

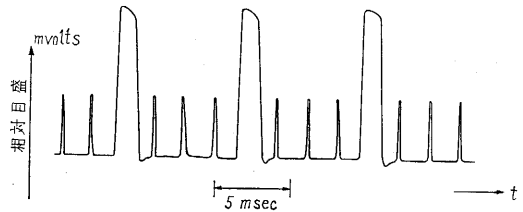
この波は、強酸または強塩基型の領域の濃度を、 $4 \sim 5 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$  とした場合に得られ、周期は  $\alpha$ -wave に比べて短くなり、イオン種の対応はよくなる。



第 4 図  $\beta$ -wave:  $K^+ 10^{-2} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

(3)  $\gamma$ -wave

各領域を弱酸、弱塩基型にし、かつ濃度を  $7 \sim 8 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$  とすると、発振波の周期はさらに短くなり (周波数は高くなり)、 $\alpha$ -wave のような減衰はなく、発振は定常状態に安定させることができる。

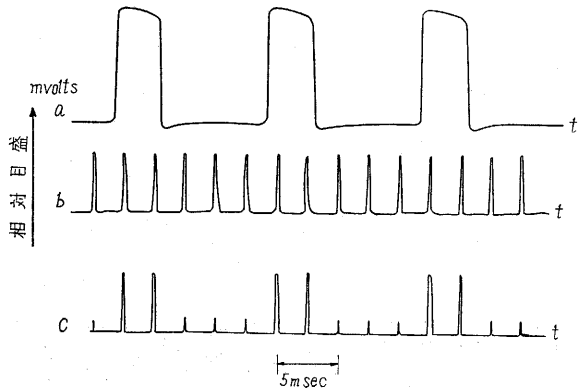


第 5 図  $\gamma$ -wave:  $K^+ 10^{-2} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$   
 $Mg^{2+} 10^{-2} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

この場合にもイオン種の対応は  $\alpha$ -,  $\beta$ -wave よりよくなる。

(4) イオンによるパルス変調について

いままで述べた発振波は、すべて陽イオンか陰イオンのいずれか一方に特徴づけられているが、電極 B—A 端子によって、陰陽両イオンによる発振を同時に励起すると、反応速度の遅い方の波によって、速い方の波が変調される。この例を第 6 図に示す。



第 6 図  $MgCl_2 10^{-1} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

4. 原理について

(1)  $\alpha$  波では、水和の状態のイオンが、各領域をそのまま通過できる環境にあり、非可逆過程の熱力学的取扱いが適用できる。

すなわち

$$-\partial \rho_i / \partial t = \nabla \cdot \nabla \rho_i V_i - \nu_i J_i \quad (1)$$

$\rho_i$ :  $i$  種イオンの密度

$V_i$ : " " 速度

$\nu_i$ : 化学量論的反応係数に対応する数

$J_i$ : 反応率

$\nabla \cdot$ : div

$\nabla$ : grad

ここで酸領域における陽イオン  $K_i^{i+}$  による発振の場合、固定された巨大な陰イオン  $X^-$  については、 $V_x \rightarrow 0$  としてよい。電流の主役は  $H_3O^+$  イオン（これについては後記）であり、 $K_i^{i+}(H_2O)_n$  なる水和イオンの濃度分布で制御する形になる。2 種類の陽イオン、 $i=1, 2$  について

$$-\partial \rho_1 / \partial t = u_1 (e_1 E \nabla \rho_1 - kT \nabla \cdot \nabla \rho_1) - \nabla \rho_1 \nabla \psi_x' - \nu_1 J_1 \quad (2)$$

$$-\partial \rho_2 / \partial t = u_2 (e_2 E \nabla \rho_2 - kT \nabla \cdot \nabla \rho_2) - \nabla \rho_2 \nabla \psi_x' - \nu_2 J_2 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \nabla \psi_x' = -\frac{D}{4\pi} (e_1 \rho_1' + e_2 \rho_2') \quad (4)$$

$E$ : 電界強度  $'$ : 摂動

$u_i$ : 易動度 (モビリティ)  $^{\circ}$ : 非摂動

$\psi$ : ポテンシャル

$D$ : 誘電率

さらに  $\rho_i = \rho_i^{\circ} + \rho_i'$  (5)

$$\rho_i^{\circ} = n_{xi} \exp(-\psi_x^{\circ} \cdot e_i / kT) \quad (6)$$

から  $\psi_x'$  について解き  $\rho_i' / V_i'$  を求めるわけであるが、 $\nu_i$  と  $J_i$  が  $\rho_i$  や  $E$  に無関係（一般には関係する）としても楽ではない。

ただこのような数学的表示から、発振の機作や限界を適当な初期条件と境界条件によってある程度見透すことができるという意義は重要である。\*いま、 $x=\xi$  なる面において近似的に過渡的な電流  $I' = \sum_i e_i \rho_i' V_i'$  について、見かけの負性抵抗  $G_n$  を求められる。

$$I' = \bar{\rho}_1 u_1 e_1 kT \phi \exp\{(\phi \xi) - u_1 \lambda_1^2 E^2 / g\} + \bar{\rho}_2 u_2 e_2 E \exp\{(e_2 E / kT) \xi - u_2 \lambda_2^2 E^2 / g\} \times \cos(\alpha_2 \xi - \beta_2) \quad (7)$$

$$\therefore \phi = e_1 E / kT - C (h_1^2 - k_1^2)^{1/2}$$

$$h_i = e_i E / 2kT \quad h_1 > h_1, \lambda_1^2 \gg \lambda_2^2$$

$$k_i = (\lambda_i^2 - 4\pi n_i e_i^2 / D) / kT \quad h_2 < k_2$$

脚注 2)\* 以下に述べる表現は、便宜上、等価的な電圧制御型負性抵抗特性を求めて、この系を第 7 図の回路で置きかえた。厳密には、(2)~(6) 式から  $\psi_x'$  を求め、 $\rho_i(t)$ ,  $E(t)$  についての非線型連立微分方程式が得られ、直接、弛張振動の波形や周期が求められた。この計算過程と結果については別紙に報ずる。

$$\alpha_2 = (k_2^2 - h_2^2)$$

$$\beta_2 = \tan^{-1} \{ \exp\{ -\pi e_2 E / 4kT (k_2^2 - h_2^2)^{1/2} \} \}$$

$$(\beta_2 - \pi/2) / \alpha_2 < \xi < (\beta_2 + \pi/2) / \alpha_2$$

$$g = (\partial E / \partial t) x = \xi$$

$$1/G_n \approx - (u_1 \bar{\rho}_1 \lambda_1^2 \theta_1 - u_2 \bar{\rho}_2 \lambda_2^2 \theta_2) \quad (9)$$

( $\bar{\rho}_i$  は  $\rho_i'$  の初期値、 $\theta_i$  は  $E, D, T$  等によるパラメータ)

一方、分布系の重心運動について

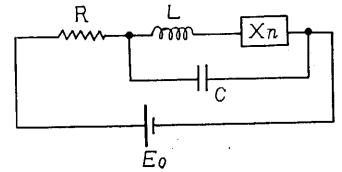
$$\rho (dV/dt) = eE - kT \nabla \ln \rho + \nabla p - \eta (\partial V / \partial y) \quad (10)$$

全密度  $\rho$  はインダクタンス  $L$  に等価な役割を果たしており、また  $\rho_1$  と  $\rho_2$  の、おのおのの流れの差について

$$\begin{aligned} \rho_1 V_1 - \rho_2 V_2 &= - \int_S (d\rho_1/dt) dS + \int_S (d\rho_2/dt) ds \\ &= - \frac{1}{e} (\partial Q / \partial t) = - (S_0/e) (dE_0/dt) \quad (11) \end{aligned}$$

空間  $S_0$  は容量  $C$  に等価である。実験的には、 $K_i^{i+}(H_2O)_n$  の減衰率  $\lambda_2^2$  が大きく、 $\rho$  が小さく  $E$  が比較的大きいとき、調和振動が発生する。

これは第 7 図の等価回路から容易に首肯し得る。また、われわれの実験で、 $H_3O^+$  なる



第 7 図 等価回路

ヒドロニウムイオンを、特に利用している理由は、上記の取扱いの上で認められよう。K<sup>+</sup> と Na<sup>+</sup> 等の組合せて発振しにくいことも明白である。

上記の過程では、ionic atmosphere の存在を仮定しており、したがって発振波には水和イオンの半径<sup>5)</sup> が対応しているはずであるが、この差は各イオンについて小さく、現在のところ、実験的には、はっきり出ない。

一般にイオンの速度と濃度分布の関係を (2~3) 式の形に制御すれば、直流電界によって発振を励起することができるわけで、極めて高い濃度の蔗糖溶液や、高分子溶液中でも、発振させることができる。ただし、発振波形は X<sup>-</sup>, X<sup>0</sup> (中性分子) の速度、濃度分布によって著しい差異を示す。

(2)  $\beta$  波及  $\gamma$  波について

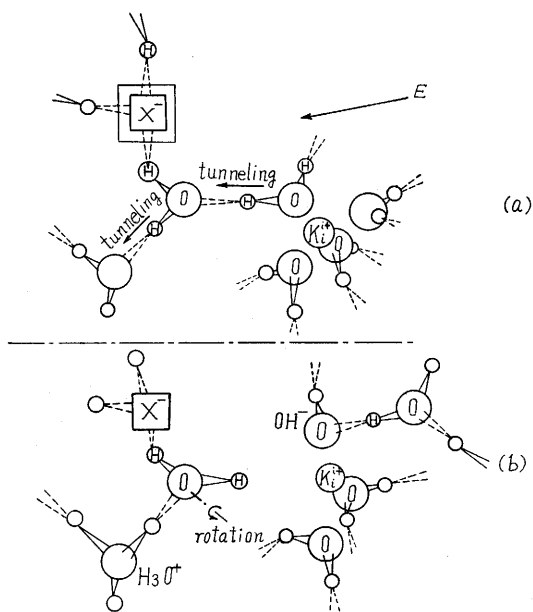
この場合は、 $K_i^{i+}(H \cdot OH)_m$  と  $X_s^{s-}(H \cdot OH)_n$  との間の反応によって、

$\beta$  波では  $[K_i^{i+} \cdot X_s^{s-}]$

$\gamma$  波では  $[K_i^{i+}(\text{OH})_p \cdot H_q X_s^{s-}]$

の生成と消滅が推定される。

一方、水素結合を通ずるプロトンの量子論的トンネル伝導が律速段階になる期間と、水分子の回転による水素結合の再形成過程が律速段階になる期間が交代して、全体としての荷電体（主として  $H_3O^+$ ）の流れの速度を支配しているわけである。プロトンに対するエネルギーバリア<sup>7)</sup>の形は、Conway et al. によって報ぜられるよ



第 8 図 水素結合の生成と消滅の模型

うな対称なものでないため、計算は厄介なものになるが、 $X^-$  の共鳴構造によってバリアーの形が変わり、したがって易動度が変わることは面白い(第 8 図)。

この場合の酸性領域は、酸をプロトンドナーとするプロトン過剰型領域で、塩基性領域は、塩基をプロトンアクセプターとするプロトン不足型領域ということができ、不純物半導体の電子過剰型と不足型に、よい対応を示す。また各領域の構造は希薄溶液と異なってむしろ、過冷状態の水あるいは熔融塩の構造に近い。

プロトンのエネルギー密度分布については、半導体と同じような結果が与えられよう。ただ、現在まで、溶液や水化物についての資料の不足が、実用的な表現を困難にしている。

5. あとがき

以上は、電極反応に依存しない電解質溶液における自

励振について簡単な解説を試みた次第であるが、溶液の構造や水素結合の性質について、あるいは反応の取扱いについて多くの問題を残している。

一般に液相や気相における自励発振は半導体接合を利用した発振装置に比べて、圧力、温度等の制御因子がふえて定常状態の振動出力を得ることが、いわゆる固体エレクトロニクスに比して技術的に厄介であるという欠点はあるが、定常状態に落ち着いた弛張拡散は、利用価値が大きい。詳細な資料は別紙を参照されたい。

おわりに、装置の製作や資料提供について、次の各社の方々からご援助を賜った。誌面をかりて謝意を表したい。

味の素工業KK, 三菱化成工業KK, 三菱レーヨンKK, 日新精糖KK, 日本オルガノ商会, 信越化学工業KK, 東京芝浦電気KK, 東洋レーヨンKK. (alphabet 順)

(1962 年 5 月 15 日受理)

文 献

- 1) A. L. Hodgikin and A. F. Huxley, J. physiol., 117, 500 (1952 b)
- 2) J. Nagumo, 数理解科学報告, 3—13, 19 (1961)
- 3) K. F. Bonhoeffer: Z. Elektrochem., 51, 24 (1948)
- 4) U. F. Franck: Z. Elektrochem., 62, 649 (1958)
- 5) E. R. Nightingale, J. Phys. Chem., 63, 1381 (1959)
- 6) Conway, Bockris and Linton, J. Chem. Phys., 23, 1099 (1955)
- 7) Conway, Can. J. Chem., 37, 178 (1959)
- 8) K. Yamamoto, 科学 31, 265 (1961)
- 9) K. Yamamoto, 生産研究, 13, 6, 215 (1961)

正 誤 表 (6 月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
11	左	下 8	式 (16)	$R_2 \varphi_2$	$R_1 \varphi_1$
12	左	2	式 (25)	$(a_{20} + a_{21} R_2)$	$(a_{20} + a_{21} R_1)$
20	"	5	本文	New Brunswick	New Brunswiwick
27	"	下 4	"	(200) 線	(200) 面

東京大学生産技術研究所報告予告

第 12 卷 第 3 号

田 中 尚 著 “AUTOMATIC ANALYSIS AND DESIGN OF PLASTIC FRAMES”

「塑性骨組の自動的解析と設計」(英文)

この論文は骨組の塑性崩壊に対する解析と設計を線型計画法によって統一し、計算を組織的、機械的に行なうことを目的としている。第 1 章は極限解析を双対法によって行なう方法について述べ、計算方法およびその力学的意味を例題によって解説している。第 2 章は同じ計算方法を変形硬化解析に拡張したものであり、第 3 章は同じ方法を最小重量設計に拡張したものである。特に第 3 章においては、部材の寸法に制限のある場合、および 2 種類以上の荷重群が与えられた場合に対する最小重量設計についても論じている。第 4 章は単体法を極限解析、変形硬化解析および最小重量設計に適用し、前 3 章と同様な組織的解法が得られることを解説している。

(1968 年 8 月発行予定)