

【 38 】

氏名	大 木 新 平 お お き しん べい
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 101 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 6 月 22 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	<b>Rectification by a Double Membrane</b> (複合膜による整流作用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 山 本 常 信 教 授 後 藤 廉 平 教 授 藤 永 太 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

正荷電膜と負荷電膜を二枚重ね合わせて複合膜を作り、それを電解質溶液に浸し、その両端に電極を挿入して膜を横ぎる電流を通じる時、電流の方向が負荷電膜より正荷電膜の方へ向かう時には、それと反対の方向に電流が流れる時よりも、複合膜の抵抗が著しく小さいということが最近見出された。主論文は、このような体系について、イオンに対する拡散方程式を基にして、外部から複合膜にかけられた電位差の大きさとそれに伴って生じるイオン電流の強さとの関係を理論的に導いてその整流作用を論じたものである。

ここでいう膜は人工樹脂膜とか生体膜を指していて、それらは高分子電解質のゲル状態とみなされるものである。膜を構成している高分子の側鎖に解離し得る基があり、膜が水または電解質溶液中におかれると解離を起し、その高分子自体は解離基の種類に応じて正または負の固定した電荷を帯びるようになる。このようにして膜全体として正の固定電荷を持つようになるものを正荷電膜、負の固定電荷を持つようになるものを負荷電膜という。

さて、複合膜の模型としては、両方の膜の固定電荷の符号のみが正反対で、それ以外の膜の性質（例えば膜の厚さとか、その物理的性質）すべて同じである二枚の膜を考える。さらに、膜の内部構造をぬりつぶし、固定電荷が膜全体に均質に分布し、その中をイオンは至るところ一定の有効易動度をもって通過するとする。イオンに対する拡散方程式を解くにあたって、次の二つの仮定を用いる。第1に、膜と溶液との境界の両側におけるイオン分布は、Donnan 平衡則に従い、第2に、膜の内部における電位勾配は場所によらないとする。この二つの仮定は、イオンの流れが余り大きくない限りではいい近似で成立するものである。次に、本質的なことではないが、単に扱いを簡単にするために、膜中でのイオンの易動度がその種類によらず等しいとする。電解質溶液として KCl のようなものを考える時には、この仮定は余り悪いものではない。さらに、取扱いの便宜上、正荷電膜と負荷電膜の間に間隙を作り、そこにも外側と同じ電解質溶液を入れてやる。膜の境界で Donnan 平衡が成立しているとする仮定のもとでは、この中間部へ

電解質溶液を導入することは結果を左右しない。複合膜に対して以上のような仮定と条件を設定して、それを通過するイオンに対する流動方程式を解き、外部からかけた電位差の大きさとそれに伴って流れるイオン電流との間の関係（V-I 曲線）を、外部の電解質溶液の濃度と膜中の固定電荷の濃度との比の種々の値に対して、数値計算を行なうことによって求めた。

主論文によって明らかにされた整流作用の機構を簡単に述べると次のようである。負荷電膜から正荷電膜の方へある一定の電場をかけた時、電場の方向へ流れる正イオンの流れは、負荷電膜中においては、正荷電膜中におけるよりも大きい。従って、正荷電膜と負荷電膜の中間領域に正イオンの蓄積を生じる。一方、電場の方向と逆の方向に流れる負イオンについても同じような理由から、やはり中間領域に負イオンの蓄積を生じる。イオンの蓄積のために濃度拡散が引き起こされ、これと電場によって流れるイオン流とがバランスして、ある一定の電場に対して、時間が経つと、ある一定の大きさの定常電流が流れるようになる。これに対して、電場の方向が逆の時は、中間領域においてイオン濃度の減少が起こる。しかし、濃度は零以下には減少しないから、中間領域のイオン濃度の減少に伴って起こる濃度拡散は前者の場合より小さい。この場合にも電場によって流れる電流とあわせてある一定の定常電流が流れるが、一定の大きさの電場に対しては、前者の場合の方が大きい電流が流れて、整流作用が現われるのである。整流作用を有効に行なわせるためには、膜の固定電荷の濃度が外液のイオン濃度に較べて高いことが必要で、両者の比が  $1/\sqrt{2}$  に等しい場合が有効な整流作用の限界であることが示された。理論の結果と実験結果との比較については、Laüger の行なった実験を取り上げて、膜の中でのイオンの易動度として水溶液中における値の約 1/10 を用いて実験結果を忠実に再現することに成功している。

#### 参考論文

その 1, 2 は、原子核反応に関する研究、その 3 は、毛細管を懸濁液が流れる時、溶液中のコロイド粒子が毛細管の軸の方へ集まる現象（シグマ効果）を論じた。

その 4 では、二つ以上の刺激とそれに対する応答の間の非線型関係を、現象論的に論じた。その 5 では、電荷膜を通じてのイオン輸送に伴って生じる電気化学現象（膜電位など）について、非可逆過程の熱力学を用いて解析を試みた。

その 6 では、酵素反応に対して、一般的な仮定のもとに現象論的模型をたて、その模型について厳密な解を求め、それを利用して実験値の解析を行なう一方法を示唆した。

その 7 では、生体膜とイオン透過膜において起こる種々の現象を物理的な立場より総説した。

その 8 では、神経ホルモンの一つである非コリン作働性神経終末における働作物質とみなされているカテコールアミン（アドレナリン）とその類似物質について電子状態を計算し、その生理作用との相関を調べた。

その 9 では、イオン交換膜を通してのイオン輸送現象を取り扱った。

### 論文審査の結果の要旨

正の固定電荷をもった膜と負の固定電荷をもった膜を合わせて double membrane をつくり、それを電解質に浸すと、整流作用の現われることが最近見出された。この現象は、人工樹脂膜の新しい性質とし

て、それ自身興味深いばかりでなく、生体膜のある種の機能に対する一つの可能なモデルとしての期待からも注目されているものである。

主論文は、このような double membrane の整流作用に対して一つの妥当な説明を与えたものである。膜中でのイオンの拡散方程式と、Donnan の膜平衡とを基礎として、巧妙に単純化されたモデルについて現象論的理論を展開した。すなわち、膜の内部構造をぬりつぶし、固定電荷は膜全体に均質に分布し、その中をイオンは至るところ一定の有効易動度をもって流れると仮定する。また、膜の内部における電場は、場所によらず一定と仮定する。このような問題の設定の仕方は、主論文の目的のためには、妥当なものと考えられる。さて、主論文の取り扱いを成功に導いたポイントは、二枚の膜の間に中間層を考え、そこに外側と同じ電解質溶液が存在するとした点である。double membrane に対して、以上のような仮定と条件を設定して、申請者は膜を通過して流れるイオンに対する流動方程式を解き、外部からかけた電位差と、それに伴って流れる定常なイオン電流との関係を、数値計算を行なって詳細に定量的に論じた。

主論文によって、はじめて明らかにされた整流作用の機構を簡単に述べると次のようである。負荷電膜から正荷電膜に向かって電場をかけると、電場の方向に流れる正イオンの流れは、負荷電膜の中の方が正荷電膜の中におけるよりも大きい。従って、正荷電膜と負荷電膜との中間領域に正イオンの蓄積が起こる。一方、電場と逆の方向に流れる負イオンについても、同じ理由から、やはり中間領域に同様に負イオンの蓄積が生じる。その結果、濃度拡散が引き起こされ、これと電場によって流れるイオン流とがバランスして、一定の電場に対しては、一定の定常電場が実現するに至る。電場の方向が逆の場合には、中間領域においてイオンの濃度の減少が起こる。濃度は零以下にはなり得ないから、濃度拡散は前の場合よりは小さい。この場合にも、電場によって流れる電流とあわせて、一定の定常電流が流れるが、電場が一定の場合、前者の電流の方が後者の場合よりも大きくて、整流作用が現われる。

整流作用を有効に行なわせるには、膜の固定電荷密度が外液のイオン濃度に比べて高いことが必要で、両者の比が  $1/\sqrt{2}$  に等しい場合が、有効な整流作用の限界であることが予言された。また、理論と実験との比較については、Laüger の実験結果が、膜の中のイオン易動度として水溶液中での値の約  $1/10$  を用いて、見事に再現された。

この理論は、また、電場をかけることによって、double membrane を通して、物質の移動を制御する場合の基礎理論としても、将来重要な価値をもつものと考えられる。

参考論文の多くは、生物物理学の分野における基礎的な問題を理論的に扱ったもので、この分野における申請者の造詣と、すぐれた研究能力を示すものと思われる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。