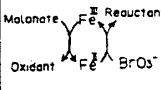
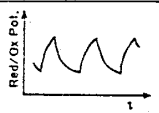
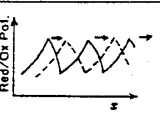
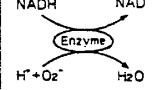
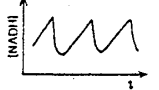
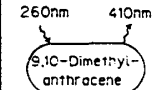
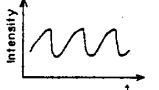
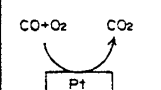
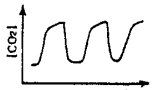
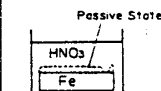
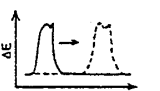
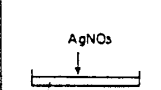


## 18. 化学領域の非線形振動

徳島大学教養部 吉川研一\*)

## 1. はじめに

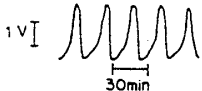
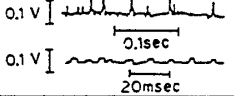
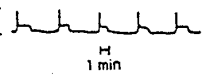
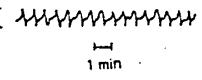
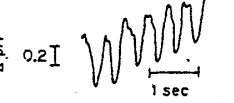
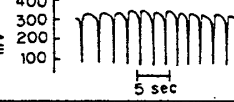
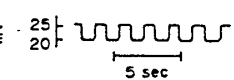
表1には、非平衡条件下で生じる、各種の化学的振動現象を示した<sup>1,2)</sup>。 ”化学的振動” といえは、表1最上段に示した Belousov-Zhabotinskii 反応が、すぐ思い起こされる。これは均質な水溶液で生じる化学反応であるにも拘らず、自発的なリズムが生じたり、同心円やラセン状に化学反応のパターンが出現するために、多くの興味を引きつけたためであろう。一方生物においても、神経のバルス発火・心筋の拍動・脳波・サーカディアンリズム等、種々のレベルで、非線形振動現象がみられる。これらは、いずれも、細胞の膜を介しての、化学的過程が基本的に重要であると考えられている。ひるがえって、表1に示した、化学的振動系においても、膜や界面が関与した現象が多く見られることに注意されたい。膜や界面は、空間に異方性を持ち込むことによって、興味深い非線形現象を、無生物、生物に関わらず、発現させている。そこで、本稿では膜や界面で生じる非線形発振現象を取り上げて紹介したい。

|                                | System                                                                              | Temporal Oscillation                                                                | Spacial Oscillation                                                                  | Related Systems                                           |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Belousov-Zhabotinskii Reaction |  |  |  | $\text{H}_2\text{O}_2\text{-KIO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ |
| Oxidation by Peroxidase        |  |  |                                                                                      | Oscillation in Glycolysis                                 |
| Fluorescence                   |  |  |                                                                                      | Pulsation in Laser                                        |
| Catalytic Oxidation of CO      |  |  |                                                                                      | Oxidation of $\text{H}_2$ by Pt or Ni                     |
| Iron Wire in $\text{HNO}_3$    |  |  |  | $\text{Au}/4\text{N HCl}$<br>$\text{Zn}/4\text{N NaOH}$   |
| Liesegang Ring                 |  |                                                                                     |  | $\text{Pb}^{2+}\text{-I}^-$ in a Gel etc.                 |

\*) 現 名古屋大学教養部

# 研究会報告

表2には、現在までに知られている主な興奮性人工膜の発振波形を示した<sup>2,3</sup>。すでに、1950年代に、Teorellは、ガラスフィルター膜を用いて発振を起こすことに成功している<sup>4</sup>。ガラスフィルターの両側に、濃度の異なるNaCl水溶液をおき、適当な静水圧と電圧を印加すると、電氣的なリズムが生じる。Teorellの発見以降、ガラスフィルター以外にも、多孔性のプラスチック・フィルターやイオン交換膜を用いても、水圧・電圧・濃度差が適当な値をとると、発振することがわかった<sup>5,6,7</sup>。また、この電氣的発振を引き起こすための、外部パラメータ（水圧・電圧・濃度差）には、値が存在し、ある値以下では、まったく発振しない。さらに、印加電圧を増大させると、ある値で、電気抵抗が急激に変化し、電圧-電流曲線の傾きが負になる微分負性抵抗体（以後、簡単のため負性抵抗と呼ぶ）としての特性も示す。このような、all-or-none的挙動や負性抵抗は、実際の神経膜においてもみられる現象であることに注意しておきたい。

| Membrane                                     | Oscillation                                                                         | Driving Force                                                             | Researcher(year)                    |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Glass Filter                                 |  | Hydrostatic Pressure<br>Direct Current (25mA)                             | Teorell (1958)                      |
| Ion-Exchange Membrane                        |  | Direct Current                                                            | Yamamoto (1961)<br>Shashoud (1967)  |
| Membrane from Dry-Oil                        |  | Direct Current                                                            | Monnier (1964)                      |
| Bilayer Lipid Membrane + Proteneous Compound |  | Direct Current                                                            | Mueller & Rudin (1967)              |
| Porous Filter with a Lipid                   |  | Direct Current                                                            | Kobatake (1970)                     |
| Membrane (BLM)                               |  | Chemical Reaction<br>KL, pH 10 & Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , pH 5 | Pant & Rosenberg (1971)             |
| Membrane with Papain                         |  | Enzymic Chemical Reaction                                                 | Naparstek & Caplan (1973)           |
| Oil-Water Interface                          |  | Concentration Difference                                                  | Dupeyrot (1978)<br>Yoshikawa (1983) |
| Porous Filter with Lipids                    |  | Concentration Gradient                                                    | Yoshikawa & Ishii (1984)            |

神経膜などの生体膜は、脂質分子が形成する二分子膜にタンパク質が埋め込まれてできている。それゆえ、脂質を用いた興奮性人工膜の研究が重要となる。

MuellerとRudinは、リン脂質二分子膜（黒膜）系での、電氣的発振を報告している<sup>8</sup>。これは、腸内細菌の一種、*Enterobacter cloacae*から抽出したタンパク質（RNAも含む混合物）を、リン脂質二分子膜に埋め込み外部から直流電圧を印加すると、電氣的発振が生じるといったものである。彼らは、このタンパク様物質をE. I. M. (Excitability induced material)と称している。近年になって、E. I. M.以外にも、電気ウサギの電気器官より精製したアセチルコリン・レセプターや、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>-ATP加水分解酵素などの様々なタンパク質を埋め込んだリン脂質二分子膜が、一定電圧印加時に、断続的な電導度の階層的变化や、電氣的発振を示すことが、報告されてきている<sup>9, 10</sup>。このような実験は、ピペットの先端に、リン脂質をつける、いわゆるピペット・クランプ法で行われている。最近では、細胞膜の一部をそのままピペットの先に移し取る、パッチ・クランプ法も開発され、この方面での研究論文が増大している。上述のような現象は、膜に埋め込まれたタンパクが、自発的に、イオン・チャネルの開閉を行っているとして解釈されている。

このような流れとは別に、北海道大学の小畠は、ジオレオイルホスフェイト（DOPH）を含浸させたミリボア膜に、塩濃度差と、直流電流をかけてやると、電氣的発振が生じることを見いだした<sup>11</sup>。この系については、その後、有沢<sup>12</sup>、都甲ら<sup>13</sup>により、詳細な研究が進められている。これは、タンパク質の無い、脂質分子からだけでできた人工膜が、興奮現象を起こすことができることを明らかにしたものとして重要である。同様な意味で、PantとRosenbergの黒膜での発振現象の研究も面白い<sup>14</sup>。この場合の駆動力は、左右両水層の化学種の間の化学反応であり、その他の外力（電圧・電流・水圧など）を印加していないことに注意したい。しかし、彼らの、この研究はその後進展していない。これは、実験に用いた黒膜（リン脂質二分子膜）が不安定で、水層の組成を変化させて行うことが困難であるためであろう。

Naparstekの、ババインを用いた膜系でのpH振動の研究も注目される<sup>15</sup>。彼らは、ババインを含むアルブミン溶液をグルタルアルデヒドで固定した膜でpH電極を被覆した。ババインの基質であるベンゾイル-L-アルギニンエチルエステルの溶液に、この被覆したpH電極を入れたところ、pHの振動がみられたというものである。

フランス・キュリー研の Dupeyrat らは、陽イオン性界面活性剤の存在下、油水二層系の界面張力の経時変化を測定し、減衰型ではあるが、周期的に振動することを発見した<sup>16</sup>。吉川らは、この系に少し改良を加えることによって、界面電位が規則的・定常的な振動をすることを見いだした<sup>3, 17, 18</sup>。

最近吉川らは、一方に NaCl, 他方に KCl 水溶液を用いた人工膜系において、外部から電圧・電流・水圧などの外力をなんら印加することなく、自発的かつ周期的な振動が起きることを見いだした<sup>3, 19, 20, 21</sup>。神経の興奮現象は、Na, K イオンによって引き起こされているので、このような人工膜系での発振現象は、神経膜と同一の駆動力によって発現していることになる。

## 2 塩水とコップによる非線形振動の実験 — 比重の異なる溶液間の自発振動

### 2. 1 簡単な非線形振動子の実験

神経では、膜内外水層の Na および K イオンの濃度差を駆動力として、興奮現象が発現している。ここでは、無機イオンの濃度差を駆動力とする、「興奮現象」について説明したい。台所でもできる簡単な実験であるので、実験が全くニガ手と称されている理論家の人にも是非実験を実際に行っていただきたい。プラスチック又は紙製のコップと、3M程度の塩水を用意する（100mlに20g程度の食塩を溶かす）。コップの底には、直径1mm程度の穴を開けておく。図1のよう

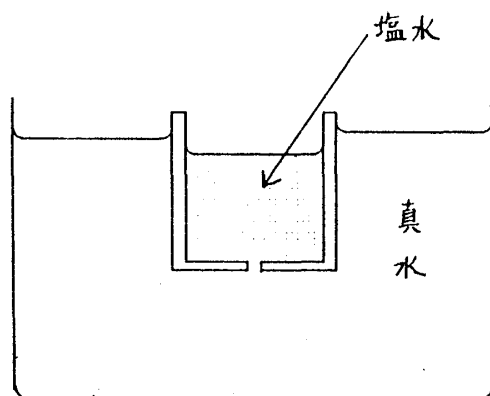


図1 塩水振動子の実験装置。

な実験装置をつくって、コップの中には塩水を、外の容器には真水（水道水で充分）を入れる。塩水と真水の水面のレベルを、ほぼ同じ高さにした後、実験を開始すると、まずコップの中の塩水が細孔を通じて真水側に流れ出す。しばらく、この流れが続いた後、下向きの流れが止まり、今度は真水が細孔を通じて、コッ

プの中へ流れ込む。十秒程度この上向きの流れが続くと、再び下向きの流れが始まる。このような上向き、下向きの水の流れの振動は、数十回続く。すなわち、自発的な振動が生じる。

極めて簡単な実験系であるが、この塩水振動子は、興味ある種々の非線形特性を示す。例えば、最初の水面のレベルが、数mm程度ずれていても、結局は全く同じ周期の振動を示すようになる。これは、リミットサイクル上の振動の特徴である。又、穴の径を大きくしていくと、周期が次第に短くなる傾向を示すが、ある径（直径約2mm程）を越えると、液の上下運動のリズム（振動現象）はなくなる。このとき、孔を通しての、上向き流と下向き流が同時に生じているのが観測される(Bifurcation)。

このような興味深い振動現象は、1970年にアメリカの海洋学者 Martin によって初めて見いだされたものである<sup>22</sup>。レーザや超伝導よりも、発見されたのが新しいことも面白い。穴の大きさや、塩水の濃度を変えると、振動周期が変化する。また、砂糖水などを使うと、溶液の粘性のため、振動の仕方（周期や上下運動のパターン）にも変化が生じる。

## 2. 2 何故、振動が起こるのか？

図2には塩水がコップの穴から流れ出し始めた時点を、模式的に示した。ここで、流れ出した塩水（Aの部分）に働いている力を考える。その外側は、塩水よりも比重の小さい真水で取り囲まれているので、その密度差により、Aの部分には、下向きの加速度（重力）が働きながら、下方に運動する。すると、塩水のAの部分はBの部分と、つながっているので、この連続の条件により、Bの部分にも、下向きの加速度がかかる。このことにより、一度、穴の中に入った塩水は、さらに下向きに流れ出ようとする。すなわち、これが自己触媒的な過程となって

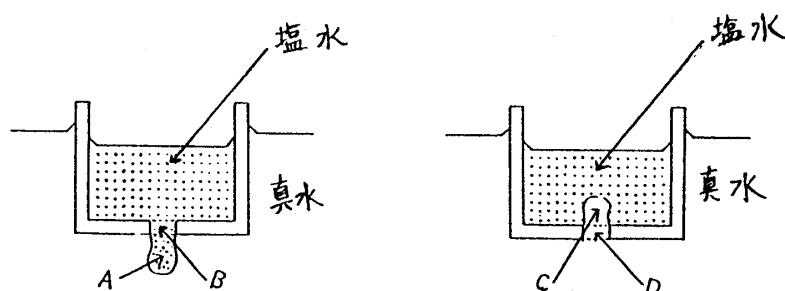


図2 塩水振動子における自己触媒的過程。

いる。塩水の流出がある程度進むと、外水面とコップ内の水面の高さの差が増大し、流れを押し止める力が次第に大きくなってくる。そこで、塩水の流出が停止し、真水が穴を通して、コップ内へ流れ始める。一度、真水がコップ内に流れ込み始めると、流れ込んだ水（Cの部分）は、浮力により上向きの力を受ける。すると、Dの部分の、穴の中の真水も上向きの加速度を感じる。このように、上向きの流れのときも、自己触媒的過程が存在する。

以上のことで、自発的な振動運動が生じるわけがわかった。そこで次に、一つのコップに穴を2つあけた場合と、コップを二つならべて2つの非線形振動子を“干渉”させた場合について、どのような現象が生じるのかをみてみたい。

### 2. 3 塩水振動子による動的記憶（ヒステリシス）

コップの底に、まず、同じ大きさの穴を2つあける。コップ内に塩水を入れ、図1と同じような実験装置をくむ。この場合、塩水の振動的な運動は起こらず、図3の右側に示したように、一方の穴からは塩水が流出し、一方の穴からは真水がコップ内へ流入するといった、循環的な流れが生じ、この状態が数十分続く。そこで、もしコップを、図3の上左のように傾けると、低い方の穴からは、塩水が流出し、高い方の穴では、真水が流入するといった状態となる。このような状態から出発して、コップを水平にすると、水の流れは、傾いていたときの状態が持続する。一方、図3の下左のような状態から、コップを水平にすると、今度は、図3の下右のような流れが持続する。すなわち、2つの穴を通しての水の流れは、それ以前に、コップがどのような状態（ここでは、傾き）であったかを、記憶し

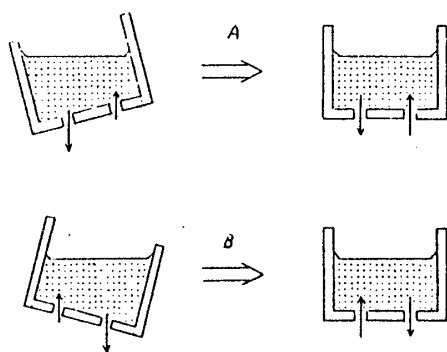


図3 コップの底に二つの穴をあけたときの水の流れ。はじめ左のようにコップを傾けておくと、コップを水平にした後でも、もとの状態での流れが持続する。

ていることがわかる。これも，塩水振動子の示す興味深い非線形特性である。

## 2. 4 コップを2つならべると何が起こるか？ー引き込み現象

図4のように塩水の入ったコップを2つ用いて実験を試みよう。すると，2つのコップの中の塩水運動が同調することがわかる。目でみるだけでもこのことを簡単に確認することができるが，ビデオカメラで撮影しても，もっと詳しく観

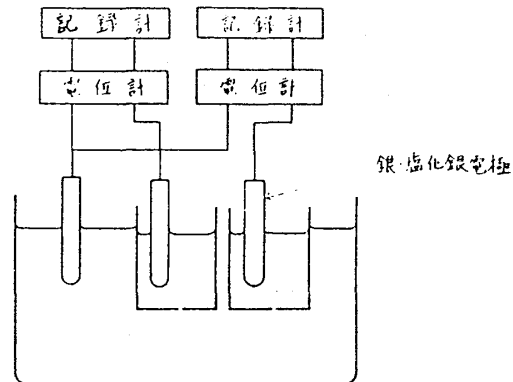


図4 二つの塩水振動子による

引き込みの実験装置。

電極や電位は，液の運動をモニターするために使っており，これらを使わなくても目でみるだけでも，液の周期的運動の引き込みを観察することができる。

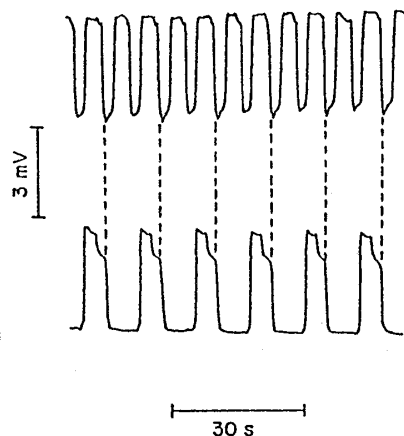


図5 二つの塩水振動子の引き込み実験（図4の装置による）。

高電位は，塩水がコップの外へ流出している状態を，低電位は，真水がコップ内へ流入している状態に相当する。ここで，コップは穴 1.4mm，5.3 M の食塩水を用い，コップBは，穴 1.1mm，3.0Mの食塩水を用いた。A，Bコップの断面積はいずれも  $15.2 \text{ cm}^2$ ，外水面の表面積は  $39.4 \text{ cm}^2$  である。

察できる。手もとに、電極と電流計と二ペンの記録計があれば、2つの振動子の同調の様子を記録することも可能である。図5にはこのようにして調べた2つの振動子の同調のパターンを示した。

## 2. 5 塩水の運動の計算機シミュレーション

流体の運動は、一般には次のナビエ・ストークス方程式で表される。

$$\frac{d \mathbf{u}}{d t} + (\mathbf{u} \cdot \text{grad}) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \text{grad } P + \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{K} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{u}$ ：流体の運動速度ベクトル， $\rho$ ：密度， $P$ ：圧力， $\mathbf{K}$ ：外力。  
 $\nu = \mu / \rho$ ，但し， $\mu$ は粘性。

(1)式は、非線形微分方程式であり、このまま解くのは通常不可能である。コップを用いた塩水振動子の運動は、適当な近似のもと、次式のように簡略化して表わすことができる。(この近似の詳細な議論は文献2,23を参照されたい) $x$ をコップ内の水面の高さ、 $dx/dt$ を水面の変化する速度とすると、

i)  $dx/dt > 0$  のとき (真水がコップ内へ流入する場合)

$$\frac{d^2 x}{d t^2} + a \left( \frac{d x}{d t} \right)^2 - b \frac{d x}{d t} + \rho_s c x = 0 \quad (2)$$

ii)  $dx/dt < 0$  のとき (塩水がコップの外へ流出するとき)

$$\frac{d^2 x}{d t^2} - a \left( \frac{d x}{d t} \right)^2 - b \frac{d x}{d t} + c x = 0 \quad (3)$$

コップの穴の位置での塩水の水圧と、真水の水圧がつりあうときの液面を  $x = 0$  としている。 $a$ は水が小さな穴を通ることによる圧力損失， $b$ は自己触媒的な力(図2参照)と粘性損失の和， $c$ は水面の高さが変化したときの穴の位置に働く水圧にそれぞれ関係したパラメータである。

式(2)，(3)を用いたパソコンでのシミュレーションの結果を図6に示

した。

もし、穴の面積が  $k$  倍になったときの振動をみたいときには、

$$a \rightarrow \frac{a}{k}, \quad b \rightarrow \frac{b}{k}, \quad c \rightarrow k c$$

として、値を設定すればよい。図6で、A→Bへのパラメータの値の変化は、 $k=2.5$ ，すなわち穴の面積が2.5倍になったとき、塩水振動子の変化をシミュレートしたものである。食塩水の濃度を変えたときの効果をみたいときには食塩の密度  $\rho_s$  を変えて計算すればよい。また、砂糖水のような粘性の高い溶液を使ったときの効果を見るには、 $b$  の値を小さくすればよい。

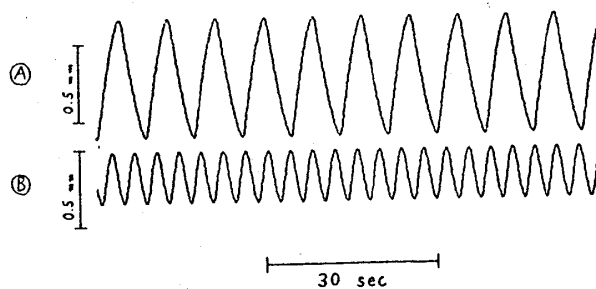


図6 塩水発振子のシミュレーション（（B）は穴の面積を2.5倍にしたときの塩水の周期運動の変化）。

上向きの流れのとき、 $(\dot{x} \geq 0) : \ddot{x} = -a \dot{x}^2 + b \dot{x} - \rho_s c x$

下向きの流れのとき、 $(\dot{x} < 0) : \ddot{x} = a \dot{x}^2 + b \dot{x} - c x$

ここで、 $a$  は水が小さな穴を通ることによる圧力損失、 $b$  は自己触媒的な加速度（図2参照）と粘性項の和、 $c$  は水面の高さが変化することによる穴の位置に働く圧力にそれぞれ関係している。 $\rho_s$  は塩水の比重である。

A図では、 $a=250$ ， $b=5$ ， $c=1$ ， $\rho_s=1.2$ ，B図では、 $a=100$ ， $b=2$ ， $c=2.5$ ， $\rho_s=1.2$  として計算した。

振動運動の引き込みのシミュレーションも可能である。図7には、計算機実験の結果を示した。ここで、コップ内および外水面の面積比に対応するパラメータ  $d$  を変化させると、引き込みのされ方も変わる。各々のコップに水が出入りすることにより、外水面の高さも変化する。そこで、この外水面の高さを通じて、2つのコップの振動が「干渉」しあう。ここでは、このような、「干渉」を通して、2つの振動子の引き込みが生じる。

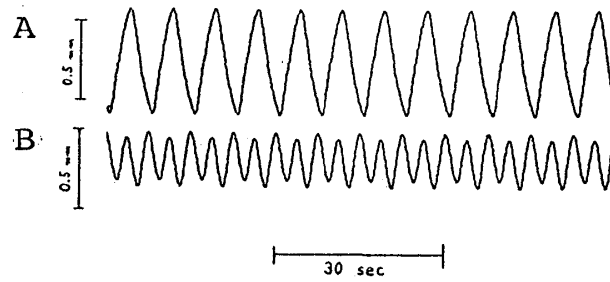


図7 引き込み現象のシュミレーション（図4のように塩水振動子を二つ並べたとき）。

$$\dot{x}_1 \geq 0 \text{ のとき: } \ddot{x}_1 = -a_1 \dot{x}_1^2 + b_1 \dot{x}_1 - \rho_s c_1 x_1 - d(x_1 + x_2)$$

$$\dot{x}_1 < 0 \text{ のとき: } \ddot{x}_1 = a_1 \dot{x}_1^2 + b_1 \dot{x}_1 - c_1 x_1 - d(x_1 + x_2)$$

$$\dot{x}_2 \geq 0 \text{ のとき: } \ddot{x}_2 = -a_2 \dot{x}_2^2 + b_2 \dot{x}_2 - \rho_s c_2 x_2 - d(x_1 + x_2)$$

$$\dot{x}_2 < 0 \text{ のとき: } \ddot{x}_2 = a_2 \dot{x}_2^2 + b_2 \dot{x}_2 - c_2 x_2 - d(x_1 + x_2)$$

ただし、 $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ ,  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$ ,  $\rho_s$  は図6の計算で用いた値と同一。  
 $d = 0.234$  とした。ここで、 $d$  はコップの内面積（ $s$ ）と、外水面の面積（ $S$ ）の比を表すパラメーターであり、 $d \propto s/S$  の関係にある。

### 3. 油水界面でのリズム現象

細胞膜は、一般にはリン脂質二分子膜からできており、近似的には水－油－水三層系であると見なされている。そこで、ここでは油水界面で見いだされた「興奮現象」について説明したい。

#### 3. 1 油水界面の非線形性を利用した興奮性人工膜

油水界面において、非減衰型の周期的な電位振動を自発的に発生させることができる。この現象では、界面を通しての化学物質の拡散がリズムの駆動力となっている。

図8には実験装置の概略図を示した<sup>23-26</sup>。U字管の底に、油層としてニトロベンゼン溶液を入れ両側に水層を注ぎ水－油－水三層からなる液体膜を作る。左側には、電解質としてNaClやKClを含む水溶液を、右側には、アルコールを含む脂肪酸系界面活性剤水溶液を用いる。油層の電気伝導度を上げるため、ピクリン酸やピピリジン等の有機酸や塩基を溶かしておく。なお、脂肪酸系界面活性剤以外にも、各種の陰イオン性・陽イオン性界面活性剤存在下でも、自発的な電位振動がみられる<sup>18, 24, 27</sup>。図8の中で、U字管以外の部分は膜電位の測定装置である。ここで、電極を直接油層に接触させると、電極表面の分極現象のため実

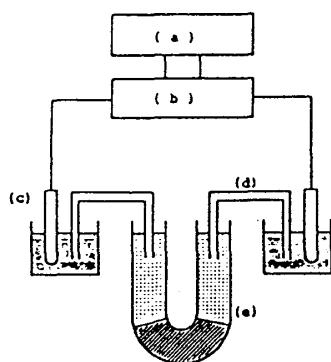


図8 液体膜実験装置.

(a) 記録計, (b) mV 計,  
 (c) Ag/AgCl 電極,  
 (d) 塩橋, (e) U 字管.

際の電位が打ち消されることとなる. このため, 水油水三層系で電位の測定を行っている.

水層と油層を接触させた後, 誘導期(過渡状態)が過ぎると, 界面での自励振動が観測される. 水層に加えた化学物質により, この電位振動のパターンが特徴的に変化する(図9). これらの振動パターンはいずれも再現性が良いことに注意しておきたい. 例えば, (b)では大きなパルスの中に小さな振動が多数見られ, しかも, 大きなパルス(バースト)の間でこの小さな振動の振幅が成長して

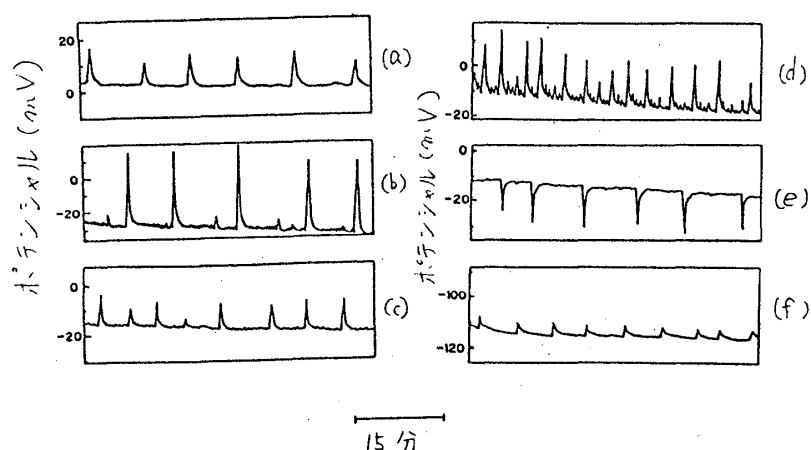


図9 人工膜の水・油界面の自励振動波形の例  
 添加物の種類により, 異なった波形がみられる.  
 オレイン酸ナトリウムを溶かし込んだ水層に,  
 (a) 1-プロパノール, (b) 1-ブタノールを加えたもの.  
 (c), (d), (e), (f) は(a)の状態にそれぞれ  
 塩化ナトリウム, ショ糖, 塩酸キニーネ,  
 塩酸水溶液を加えた.

いることがわかる (Intermittency). このようなパターン全体が, 再現される.

図9 (c, d, e, f) には, 味覚生理学の分野で, 四基本味として, みなされている化学物質に対する応答パターンを示した. (c) 塩味の場合は, 二周期振動 (大きなパルスの中に, 小さな規則的振動がみられる), (d) 甘味の場合はカオス的振動, (e) ニガ味の場合は, 下向きのパルス, (f) 酸味の場合は, 証振幅の上向きのパルスが発生している. このように, 化学物質により, 周波数・振幅・波形や, 変調度が特徴的に変化していることは, 味覚類似機能を持つセンサの開発に対して, 大きなヒントとなるはずである. すなわち, 単一のセンサで多種類の化学物質を識別することが, 原理的には可能であることを意味している.

界面活性剤の種類を変えると, 化学物質に対する応答パターンも変化する. 図10 には CTAB (陽イオン性界面活性剤), SDS (スルホン酸系陰イオン性界面活性剤) とオレイン酸ナトリウムを用いた液体膜系でのアルコールによる振動波形の変化を模式的に示した<sup>2</sup>. このような化学物質に対する応答性 (profile) の異なる数種の興奮性センサーを作れば, 数十~数百種の化学物質を同時に定性・定量することのできるセンシング・システムを作れるはずである.

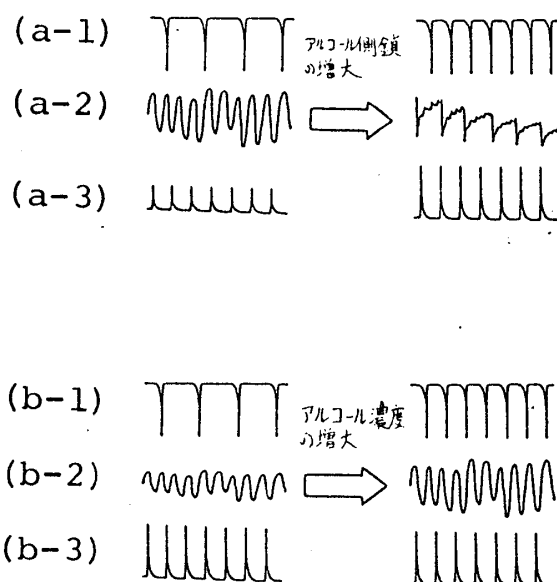


図10 各種液体膜のアルコール応答性  
(a-1)(b-1)CTAB, (a-2)(b-2)SDS,  
(a-3)(b-3)オレイン酸ナトリウム

3. 2 現象論的微分方程式<sup>2, 23, 26</sup>

膜電位に自励振動が生じる原因は、界面において単分子層の形成と破壊が繰り返して生じていることにあると考えられる。その機構は次の3つの過程の繰り返しと考えてよい。まず、水層中には界面活性剤とアルコールが存在し、それぞれの水層中(bulk)の濃度 ( $X_b$ ,  $Y_b$  とする) は不変と仮定する。

## [過程1] (単分子層の形成)

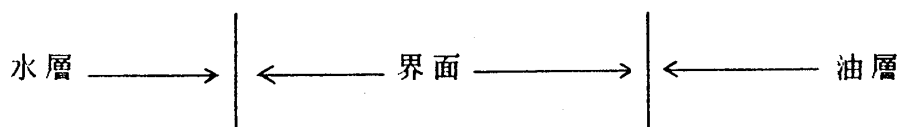
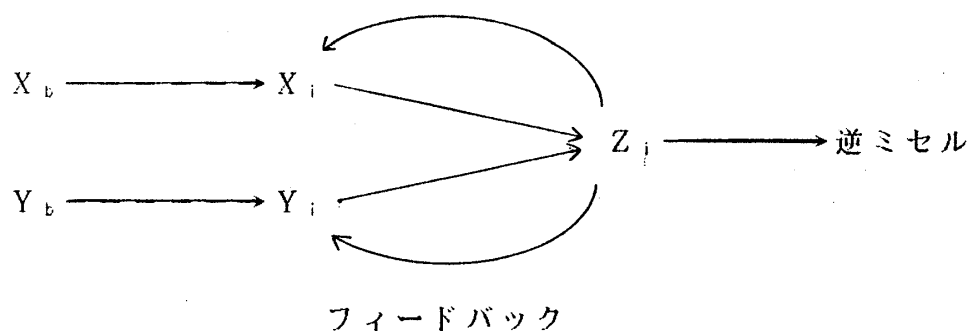
水層中でミセルを形成している界面活性剤および水層中のアルコールが水-油界面へ移行する。界面活性剤は疎水基を油層側は親水基を水層側へ配向し、単分子層を形成し始める。

## [過程2] (単分子層の濃度上昇)

界面において、界面活性剤とアルコールの濃度 ( $X_i$ ,  $Y_i$  とする) が上昇し、単分子層が次第にできていく。

## [過程3] (単分子層の破壊)

単分子層の表面圧があるしきい値に達すると、界面活性剤が逆ミセルまたは逆マイクロエマルションとして油層へ移行すると同時にアルコールを油層へ移動し、界面での単分子層が消失する。そこで、再び過程1が始まる。



界面における界面活性剤陰イオンの濃度の変化が電位振動に関連している。すなわち、界面活性剤陰イオンの濃度が増大すると、界面電気二重層が形成され、水層に比べて負の界面電位をもたらすものと思われる。このようなことは、界面張力が、周期的な振動を示すことから確かめられている<sup>27</sup>。上述の過程を定式化すると次式を得る。

$$\frac{dX_i}{dt} = k_1 (a_1 - b_1 X_i - Z_i) \quad (4)$$

$$\frac{dY_i}{dt} = k_2 (a_2 - b_2 Y_i - Z_i) \quad (5)$$

$$\frac{dZ_i}{dt} = k_3 [ (F(X_i, Y_i) - G(Z_i)) ] \quad (6)$$

ここで、 $X_i$ 、 $Y_i$ および $Z_i$ は、それぞれ界面近傍での界面活性剤、アルコールおよび単分子層中の界面活性剤とアルコール複合体の濃度を表している。

式(4)、(5)中、第一および第2項は水層からそれぞれの物質の移動を、また第三項は単分子層形成に伴う減少を表している。式(6)の第一項は $Z_i$ が $X_i$ と $Y_i$ から形成されることを、また第二項は上述の[過程3]を表す関数である。

ここでは関数FおよびGとして

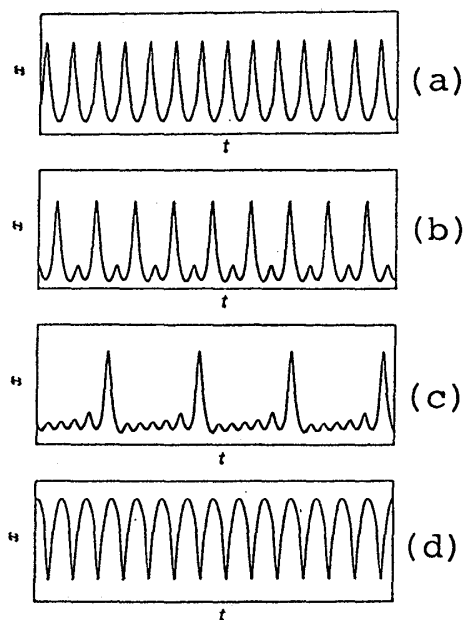


図1 1 電位発振の理論的シミュレーション

パラメータ： $k_1=0.6$ ， $k_2=0.1$ ， $k_3=5$ ，  
 $a_2=1.4$ ， $b_1=b_2=0.5$ ， $c=1.0$   
 (a) $a_1=0.06$ ，(b) $a_1=0.1$ ，  
 (c) $a_1=0.6$ ，(d) $a_1=-2.86$

$$F(X_i, Y_i) = c_1 (X_i + Y_i) \quad (7)$$

$$G(Z_i) = c_2 - Z_i + Z_i^3 / 3 \quad (8)$$

を仮定する．ここに  $c_1$ ,  $c_2$  は適当な定数である．式 (7) の関数  $F(X_i, Y_i)$  としては，現象を説明できる最も簡単な線形関数を選んだ．式 (8) は単分子層（二次元）に関するファンデルワールス力およびイオン－イオン間相互作用の計算から導いた関数を簡略化したものである．この関数は負性抵抗を持ついわゆる N 型特性である．図 1 1 には，パラメータを変化させたときの理論計算の一例を示した．図 9 に対応する振動が得られている．

### 3. 3 油水界面における N 型非線形特性

式 (7) で，油水界面に配向した界面活性剤およびアルコールの濃度 ( $Z_i$ ) に関して，3 次の項を導入した．ここで，関数  $G$  は  $Z_i$  に対して N 型の非線形特性を有していることになる．何故，このような仮定をすることができるのであろうか？

図 1 2 には，電位のリズム的な振動が生じているときの，界面活性剤単分子層の形成および崩壊のプロセスを模式的に示した．(A) → (B) → (C) → (D) → (A) → … の繰り返しが起こっていると推定できる．そこで，界面活性剤が油

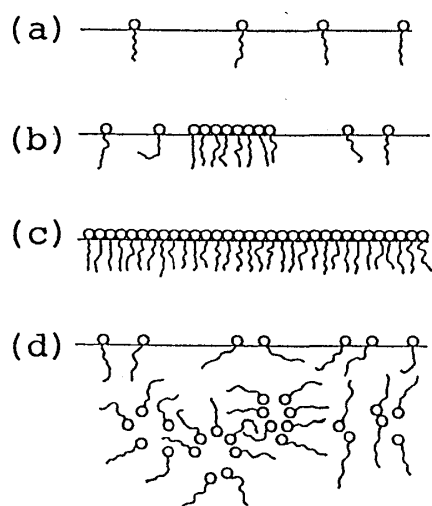


図 1 2 電位振動の原因である，界面活性剤単分子層の形成および破壊の模式図  
油水界面に界面活性剤が配向し (a → b)，ある濃度 (c) を越えると，単分子層が崩壊し (d)，もとの (a) に戻る．（図 9，10 に示した実験では，実際は界面活性剤はアルコールと共同で単分子層を形成するが，ここでは簡単のため，界面活性剤分子のみを模式的に示した）．

水界面に単分子層を形成したときの，濃度変化と表面圧との関係を知ることが重要となる．

表面圧を  $f$ ，油水界面上の界面活性剤濃度を  $c$  とすると，近似的に式（9）が得られる<sup>2,23</sup>．

$$f = R T c + (R T \beta - \alpha) c^2 + R T \xi c^{3/2} \quad (9)$$

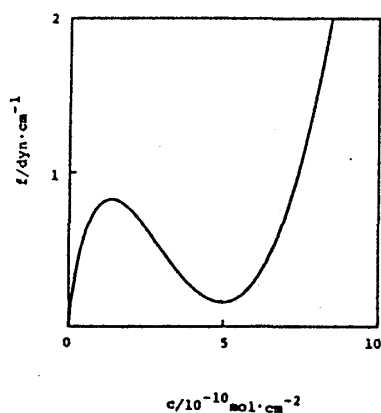


図 13 式(9)に基づく界面活性剤の界面上の濃度 ( $C$ ) と表面圧 ( $f$ ) の関係．ここで， $T=300K$ ，分子のファンデルワールス半径  $r_0=6\text{\AA}$ ，分子間力のパラメータ  $\mu=1.6\times 10^{-9} \text{ erg}\cdot\text{\AA}^6$  として計算した．

ここで，第一および第2項は，界面活性剤分子の疎水鎖同士のファンデルワールス相互作用，第3項は親水性基同士のデバイーヒュッケル型の相互作用から導かれる． $\alpha$ ， $\beta$  は分子同士の引力およびかさ高さに関するパラメータである．また， $\xi$  は次式で表される．

$$\xi = \frac{\eta e^2 \lambda}{6 \epsilon k T} \quad (10)$$

ただし， $\eta$ ：油水界面の非対称性を表すパラメータ， $e$ ：単位荷電， $\lambda$ ：デバイヒュッケルの特性的な長さ（イオンがシャヘイを及ぼしている距離）， $k$ ：ボルツマン定数， $T$ ：絶対温度．

図 13 は，式（9）に基づいて計算した，表面圧と濃度の関係である．N 型の非線形特性を示していることがわかる．同様な，N 型の特性はエントロピー項も

入れた、より精密な理論でも予測されている<sup>28</sup>。図13で、傾きが負の領域は、図12(b)で示したような相分離の状態に対応している。実際に、油水界面上の表面圧-濃度特性を調べたものは、未だ余り多くない。気水界面上の単分子層の研究では、界面張力( $\pi$ )と表面積( $A$ )で、気体膜から、液体膜(凝集膜)に移行するときに、 $\pi$ が一定になる領域があり、しかも、ヒステリシス(行きと帰りとで $\pi$ ,  $A$ 曲線が異なる)がみられることがよくあることが知られている。これは、 $\pi$ ,  $A$ の関係でも、 $f$ ,  $c$ の関係と同様な非線形特性があるとすれば解決できる。以上の議論から、もし表面圧( $f$ )と、界面活性剤の界面から油層への移行速度に直線的な関係があれば、式(8)のようなN型特性が予想されることがわかる。

#### 4. おわりに

自然界で生じているあらゆる現象は、非線形の条件下で起こっている。線形のようにみえることがあるのは、非線形の弱い条件で、物事を観察しようとする癖を、人間は持っているからである。

写真1には、リン脂質の粉末を水に接したときにみられる形態である。神経のミエリンの型とにているので、この形もミエリンと称されている<sup>29</sup>。これは、既に百年以上も前から知られていた現象である。ところが、何故このような形が生まれ成長するのか、未だ誰も説明することができていない。



写真1

リン脂質(L- $\alpha$ -Dimyristorylphosphatidylcholine) 粉末をガラス上に置き、水滴を滴下した後、カバーガラスをかけて、光学顕微鏡で観察したもの、(倍率 $\times 60$ )

## 研究会報告

非線形な系では、カオスの例にみられるように、予測不可能なことが生じる。あるパラメータを徐々に変化させた場合にも、秩序から無秩序へ、また、無秩序から秩序へ急激に変化する（分岐現象）。近年になって、カオスやフラクタルの概念が生まれ、非線形力学の内容も深まりつつある。このような新しい概念を学び発展させること、生体系に対しても、思わぬところで、大きな発見が待ち受けている可能性は非常に高い。

現在クローニングの技術が確立し、DNAや複雑なタンパクの一次構造が、次々と明らかになりつつある。ところが、一次元の物質であるDNAに生物の形態である三次元の情報がそのまま含まれているとすることには無理がある。生物は、様々なレベルの非線形特性を利用して、自ら形を作り（成長）、リズムを生み出しているであろう。

〔謝辞〕 本稿で紹介した研究は、次の方々との共同研究の結果である。ここに名を記して謝意を表したい。川上博（徳島大電子）、寺田弘（徳島大薬）、石井淑夫（鶴見大歯）、前田史郎（福井大工）および徳島大大学院生・学生の志磨（薬）、中田（工）、下岡（薬）、小路（工）、山中（教育）。

## 文献

- 1) 吉川 研一, 早川 俊美, 化学の領域, 34, 612 (1980).
- 2) K. Yoshikawa, in "Dynamical Systems and Application", ed. N. Aoki, World Sci., Singapore(1987), p.205.
- 3) 吉川 研一, 石井 淑夫, IONICS (アイオニクス), 2月号, 1 (1986).
- 4) T. Teorell, J. Gen. Physiol., 42, 831, 847 (1959).
- 5) 山本 啓太, 科学, 31, 265 (1961).
- 6) M. Seno, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 877 (1963).
- 7) V. E. Shashona, Nature, 215, 846 (1967).
- 8) P. Mueller, D. O. Rudin, Nature, 213, 603 (1967).
- 9) 曾我部 正博, 生物物理, 27, 149 (1987).
- 10) 浜本 敏郎, 宗行 英朗, 平田 肇, 細胞工学, 1(1), 69 (1988).
- 11) Y. Kobatake, Adv. Chem. Phys., 29, 319 (1975).
- 12) J. Arisawa, T. Furukawa, J. Mewln. Sci., 2, 303 (1977).

- 13) K. Toko, K. Ryu, S. Ezeki, K. Yamafuji, J. Phys. Soc. Japan,  
51, 3398 (1982).
- 14) H. Pant, B. Rosenberg, Biochim, Biophys. Acta, 225, 379 (1971).
- 15) A. Naparstek, D. Thomas, S. R. Caplan, Biochim., Biophys. Acta,  
323, 643 (1973).
- 16) M. Dupeyrat, E. Nakache, Bioelectrochem. Bioenerg., 5, 134 (1978).
- 17) K. Yoshikawa, Y. Matsubara, J. Amer. Chem. Soc., 105, 5967 (1983).
- 18) K. Yoshikawa, Y. Matsubara, J. Amer. Chem. Soc., 106, 4423 (1984).
- 19) K. Yoshikawa, K. Sakabe, Y. Matsubara, T. Ota, Biophys. Chem.,  
20, 107 (1984).
- 20) T. Ishii, Y. Kuroda, K. Yoshikawa, et. al., Biochem Biophys. Chem.,  
20, 107 (1984).
- 21) K. Yoshikawa, K. Sakabe, Y. Matsubara, T. Ota, Biophys. Chem., 21,  
33 (1985).
- 22) S. Martin, Geophys. Fluid Dynamics, 1, 143 (1970).
- 23) K. Yoshikawa, S. Maeda, H. Kawakami, Ferroelectrics, in press.
- 24) 吉川 研一, 膜, 10(6), 337 (1985).
- 25) K. Yoshikawa, T. Ishii, in "Physical Orgami Chemistry 1986",  
ed. M. Kobayashi, Elsevier, Amsterdam (1987); p.477.
- 26) K. Yoshikawa, M. Shoji, S. Nakata, S. Maeda, H. Kawakami,  
Langmuir, in press.
- 27) 中田 聡, 吉川 研一, 石井 淑夫, 日化誌, 1987, 495.
- 28) A. J. Kox, F. W. Wiegell, Physica, 92A, 466 (1978).
- 29) H. Kelker, Mol.Cryst. Liquid Cryst., 21, 1 (1973).