刺激-応答の理論(3)*

妹 尾 学**

1. はじめに	5. 複合膜の特性
2. 膜系の熱力学	6. 膜の構造的性
3. 膜系の刺激-応答理論
(Vol. 2, No. 3)	(Vol. 2, No. 4)
4. 現象係数のモデル的
解析	7. エネルギー変換
	8. 回路網の熱力学
	9. 散逸構造の形成(完)

7. エネルギー変換

膜は高度機能をもつ材料として注目されている。機能とはある具体的な目的を達成するための働きと考えられるが、たとえば分離機能の発現のためには、先ずその基礎となる性質をもつ材料を調製しなければならない。そのための材料設計、あるいは調製された材料の機能解析の基礎となるのが、本講で述べてきた刺激-応答の動的理論なのである。機能の発現のためには、他の形で供給されたエネルギーが目的の仕事をするためのエネルギーに変換されることが必要であり、この見地に立てば、機能材料は一種のエネルギー変換装置とみなされ、変換効率も機能性の程度の一つの目安となる。

2つの流れ J_1 , J_2 のある系を考え、それぞれ次の線形現象方程式を満たすとする。

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \quad (93)$$

現象係数の間に次の関係がある。

$$L_{11}, L_{12} > 0, \quad L_{12}^2 \leq L_{11}L_{22}, \quad L_{12} = L_{21} \quad (94)$$

この系の散逸関数は

$$\Phi = T d_i S / dt = J_1 X_1 + J_2 X_2 \geq 0 \quad (95)$$

で与えられ、熱力学第二法則から少なくとも一つの項は正である。いま、 $J_1 X_1 < 0$, $J_2 X_2 > 0$ としよう。このことは形態2のエネルギーが形態1のエネルギーに変換されたことを意味する。

この挙動をより詳細に調べるために、次の量を定義しておく¹⁾。

$$x = X_1/X_2, \quad j = J_1/J_2, \quad Z = \sqrt{L_{11}/L_{22}} \quad (96)$$

さらに、連結度 (degree of coupling) を次のように定義する。

$$q = L_{12} / \sqrt{L_{11} L_{22}} \quad (-1 \leq q \leq 1) \quad (97)$$

このとき、

$$\frac{j}{Z} = \frac{q + Zx}{1 + qZx} \quad (98)$$

種々の q の値に対して、 j/Z を Zx に対して描くと Fig.1 が得られる。 $q \rightarrow 0$ で、 $j/Z = Zx$ の直線、 $q \rightarrow 1$ で、 $j/Z = 1$, $Zx = -1$ の直線となり、任意の q に対する曲線はいずれの直線の間に入る。

連結度 q は現象係数 L_{12} の相対的寄与の程度を示すものであるが、その意味は X_2 一定の条件で、 $J_1 = 0$ と $X_1 = 0$ のときの流れ J_2 の比が、

$$(J_2)_{J_1=0} / (J_2)_{X_1=0} = 1 - q^2 \quad (X_2 \text{ 一定}) \quad (99)$$

で与えられること、同様に、 X_1 一定で

$$(J_1)_{J_2=0} / (J_1)_{X_2=0} = 1 - q^2 \quad (X_1 \text{ 一定}) \quad (100)$$

の関係が成り立つことから明らかであろう。

Fig. 6 流れ比 j/Z と力比 Zx との関係

* Stimulus-Response Theory of Membrane Processes (3)

** Manabu Senō: 東京大学生産技術研究所 (106 東京都港区六本木)

駆動力 X_2 を一定に保ち放置すると、系はやがてエントロピー生成速度極小の状態に達し、拘束をうけていない力 X_1 に対する流れ $J_1=0$ になる。これは一次の定常状態であり、static head の系と呼ぼう。また、 J_1 を適当に調節し $X_1=0$ に保つこともできる。これを level flow の系と呼ぶ。それぞれの系は Fig. 6 で横軸および縦軸上に位置し、その座標が q を与える。出力 (1) 側の負荷抵抗を

$$R_L = -X_1/J_1 \quad (101)$$

で定義すれば、level flow は $R_L=0$ 、static head は $R_L=\infty$ に相当することになる。

ここで簡単な例を一つ挙げておく。電気透析では電力が消費され混合の自由エネルギーに変換される。逆に淡水と海水とを混合すれば電力が得られるであろう²⁾。これを浸透電池 (osmionic battery) という。基本単位は Fig. 7 に示すように、1 対の膜 (陽および陰イオン交換膜) I, II と、その外側におかれる 1 対の可逆電極である。電極側の外部溶液と膜間の内部溶液との間の化学ポテンシャル差を $\Delta\mu_s$ とすると、

$$\Delta\mu_s^I = \Delta\mu_s, \quad \Delta\mu_s^{II} = -\Delta\mu_s$$

また膜 I, II を通しての塩の流れを J_s^I, J_s^{II} とすると、散逸関数は、

(a) 電気透析

(b) osmionic battery

Fig. 7 電気エネルギーと化学ポテンシャルエネルギーとの変換

$$\Phi = I\Delta E + (J_s^I - J_s^{II})\Delta\mu_s \quad (102)$$

ここで I は電流、 $\Delta E = \Delta E^I + \Delta E^{II}$ は電位差であり、溶媒の流れおよび圧力の効果は無視した。(100) を用いて、 $\Delta\mu_s$ 一定で、

$$(J_s^I - J_s^{II})_{I=0} / (J_s^I - J_s^{II})_{\Delta E=0} = 1 - q^2 \quad (103)$$

1-1 電解質に対して、

$$\begin{cases} I = \kappa^I \Delta E^I + \frac{\kappa^I \tau^I}{F} \Delta\mu_s = \kappa^{II} \Delta E^{II} + \frac{\kappa^{II} \tau^{II}}{F} \Delta\mu_s \\ J_s^I = -\frac{\tau^I}{F} I + \omega^I c_s \Delta\mu_s \\ J_s^{II} = -\frac{\tau^{II}}{F} I - \omega^{II} c_s \Delta\mu_s \end{cases} \quad (104)$$

と書ける。ここで κ は電気伝導率、 τ は輸率、 ω は塩透過率、 c_s は塩濃度、 F はファラデー定数である。(104) を用いて (103) の関係から、この系の連結度を次のように求めることができる。

$$q^2 = \frac{t}{1+t}, \quad (105)$$

$$t = (\tau^I - \tau^{II})^2 / \left\{ F^2 \left(\frac{1}{\kappa^I} + \frac{1}{\kappa^{II}} \right) (\omega^I + \omega^{II}) c_s \right\}$$

この関係から、塩透過率が小さく、電気伝導率および輸率差の大きい膜を用いるほど、この系のエネルギー変換機能が高くなることがわかる。

一般に、系のエネルギー変換効率³⁾は、次式で定義される効率関数で与えることができる。

$$\eta = -\frac{J_1 X_1}{J_2 X_2} = 1 - \frac{d_i S / dt}{J_2 X_2} \quad (106)$$

駆動プロセス 2 により出力 1 へのエネルギー変換が起こる条件 $0 \leq \eta \leq 1$ は、力で表現すると、

$$-1 \leq Zx/q \leq 0 \quad (107)$$

流れで表現すると、

$$0 \leq j/Zq \leq 1 \quad (108)$$

で与えられる。等温系で、効率関数 η は出力/入力⁴⁾の自由エネルギー比に等しい。(106) は非等温系に対しても成り立つ一般的な定義である。

効率関数 (106) は、(96), (97) で定義される連結度 q 、力の比 x 、流れの比 j を用いて、次のように表わされる。

$$\eta = -(q + Zx) / \{q + (1/Zx)\} \quad (109)$$

$$\eta = -\{q - (j/Z)\} / \{q - (Z/j)\} \quad (110)$$

Fig. 3 に、(109) により、 η を Zx に対して示した。

$0 \leq \eta \leq 1$ の駆動範囲で、与えられた連結度に対して効率を最大にする $(Zx)_{\max}$ がある。(109) から

Fig. 8 効率関数 η と力比 Zx との関係

$$(Zx)_{\max} = -q / (1 + \sqrt{1 - q^2}) \quad (111)$$

このとき最大効率

$$\eta_{\max} = q^2 / (1 + \sqrt{1 - q^2})^2 \quad (112)$$

となる。Fig. 8 に最大効率曲線 $\eta_{\max} = (Zx)_{\max}^2$ を点線で示した。出力

$$-J_1 X_1 = -(L_{11} X_1^2 + L_{12} X_1 X_2) \quad (113)$$

を最大にするには、 X_2 一定で

$$-X_1 / J_1 = 1 / L_{11} \quad (X_2 \text{ 一定}) \quad (114)$$

J_2 一定で

$$-X_1 / J_1 = 1 / L_{11} (1 - q^2) \quad (J_2 \text{ 一定}) \quad (115)$$

となる。この系の内部抵抗は、回路1が開いているときの X_1 (起電力) と $X_1 = 0$ のときの J_1 (短絡電流) の比として測られるので、

$$(-X_1)_{J_1=0} / (J_1)_{X_1=0} = 1 / L_{11} \quad (115)$$

同様に、内部コンダクタンスは

$$(-J_1)_{X_1=0} / (X_1)_{J_1=0} = 1 / R_{11} = L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} \quad (116)$$

となる。よって、 X_2 一定 (voltage source) では、負荷抵抗が内部抵抗に等しいとき、 J_2 一定 (current source) では、負荷コンダクタンスが内部コンダクタンスに等しいとき、変換出力最大となる。それぞれの場合を Fig. 8 に点線で示してある。

Caplan³⁾ は、市販のイオン交換膜について詳細な計算を行い、電気透析に対しては、KCl 濃度 $c_s = 5.5 \times 10^{-3} M$ で、 $q = 0.998$, $\eta_{\max} = 88.1\%$ と報告している。同じ膜を圧透析に用いると、 $q = 0.192$, $\eta_{\max} = 0.94\%$ となり、変換効率は極めて低い。最近、優れた性能の逆浸透膜の開発により、濃度差エネルギーを直接機械的エネルギーに変換する試みも行われるようになった。とくに S. Loeb はヨルダン河と死海との浸透圧差を PRO (pressure-retarded osmosis) 法により機械的エネルギーとして取り出す方法を開発し、実験的な検討も進めている⁴⁾。

8. 回路網の熱力学

前節で考えたエネルギー変換系は、形式的に共通の素子をもつ2つの回路網で表現することができる。共通の抵抗 R_3 をもつ四端子回路 (Fig. 9) に対して、

$$X_1 = R_{11} J_1 + R_{12} J_2, \quad X_2 = R_{21} J_1 + R_{22} J_2 \quad (117)$$

これは (93) と本質的に等価であり、回路網としての表現は複雑な系に対しての議論を見通しのよいものにすることを示唆する。この方向での展開は、近年急速に発展したグラフ理論を基礎として進めることができる。

Katchalsky, Oster らは⁵⁾、この方法による熱力学的議論を回路網熱力学 (network thermodynamics) と名付けた。

エネルギーが流れる回路網を考える。回路を構成する種々の素子によってエネルギーの伝達、散逸、貯蔵、変換が起こり、また端子 (port) で外界とのエネルギー交

$$R_{11} = R_1 + R_3, \quad R_{22} = R_2 + R_3 \\ R_{12} = R_{21} = R_3$$

Fig. 9 エネルギー変換回路網

換が行われる。これらのエネルギー変化速度は、一般に力変数 e と流れ変数 f との積で与えられる power function ef で与えられる。また力 e の積分は運動量 (momentum) p を、流れ f の積分は変位 (displacement) q を与える。たとえば電気回路では、 e は電位差、 f は電流、 q は電荷を、化学反応では、 e は親和力、 f は反応速度、 q は反応速度を意味する。

回路内で種々のエネルギー変化が起こるが、まず典型的な次の三つの単一過程を考えることができる。すなわち power function の積分の方法 (構成関係) によって、容量性エネルギー貯蔵 (capacitive energy storage)

$$E_C(t) = \int e f dt = \int e dq \quad (118)$$

誘導性エネルギー貯蔵 (inductive energy storage)

$$E_L(t) = \int e f dt = \int f dp \quad (119)$$

抵抗性エネルギー散逸 (resistive energy dissipation)

$$E_R(t) = \int e f dt \quad (120)$$

が区別される。それぞれの過程は、容量 (capacitance) $C = \partial q / \partial e$ 、誘導 (inductance) $L = \partial p / \partial f$ 、抵抗 (resistance) $R = \partial e / \partial f$ で特徴づけられる。これら構成関係は Fig. 10 のように整理できる。

回路の接続は次のように行われる。

0-接続 $e_1 = e_2 = \dots = e_n$, $f_1 + f_2 + \dots + f_n = 0$

1-接続 $f_1 = f_2 = \dots = f_n$, $e_1 + e_2 + \dots + e_n = 0$

すなわち、0-接続は流れの分配点で並列回路網をつくり、1-接続は力の分配点で直列回路網をつくる。例として均質膜を通る単一物質の透過を考えると、系を Fig. 11 のように表わすことができる。これをボンドグラフという。各ボンドの上下あるいは左右に、その点における力と流れ変数の値を付記した。溶液 I, II は流れ源で F で表わす。膜は R, C 素子で表わされるが、R, C 素子を多数重ねることにより、系の挙動はより忠実に再現できるようになる。

2種の流れの連結を表わすために変換素子 (transducer) TD を導入する。すなわち、

$$\frac{e_1}{f_1} \rightarrow TD \leftarrow \frac{e_2}{f_2}$$

は、

$$e_1 = r e_2, \quad f_1 = -(1/r) f_2 \quad (121)$$

を表わし、 r は変換率 (transducer modulus) と呼ばれる。たとえば、膜をよぎる物質 A と B の拡散連結は Fig. 12a のように表わせる。この場合、連結は力の分配によるので、1-接続を経て起こる。連結が化学反応 $A \rightarrow B$ を通して起こる場合もある。このとき連結点で流れの分配が起

Fig. 10 回路網の構成関係

Fig. 11 膜透過系のボンドグラフ

Fig. 12 膜をよぎる流れ A, B の連結

こり、連結は 0-接続を経て進む。この挙動は Fig. 12b に示したボンドグラフにより表現される。

これらの表現は系のエネルギーの流れを見通しのよい形で与えるものであり、とくに膜のような機能素子を含む系の特性を示すのに優れた方法である。そして一度このボンドグラフが確定すれば、その系の動的挙動をたとえばコンピューターシミュレーションで容易に追跡することができる。このアプローチは生体膜のような高度多様な機能をもつ系の解析に威力を発揮することが期待されている。たとえば電気回路理論でよく知られているキルヒホフの電圧法則は、回路網を構成するある閉回路に対して、回路に含まれる起電力を $-E_i$ 、回路の電位差を e_i 、電流を f_i とすると、

$$\Sigma(-E_i + e_i f_i) = 0 \quad (122)$$

で与えられる。これは回路網理論では一般化されテレンの定理と呼ばれる。(122) は熱力学的に次のように解釈されるであろう⁶⁾。定温定圧で自発 (不可逆) 変化が進むとき、系の自由エネルギー G は散逸過程により減少

する。その減少速度 $-dG/dt$ は散逸関数

$$\Phi = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_{\text{irrev}} e_i f_i > 0 \quad (123)$$

で与えられる。テレゲンの定理により、この減少は回路内での可逆的利得過程により補償されなければならない。すなわち、

$$\left(\frac{dG}{dt} \right)_{\text{rev}} + \Phi = \sum_{\text{rev}} e_i f_i + \sum_{\text{irrev}} e_i f_i = 0 \quad (124)$$

閉鎖系では、不可逆過程により散逸される自由エネルギーはその可逆的变化に等しい。

電気回路でよくみられる自励現象は回路の安定性に関するものである。神経の信号伝達など生体系では自励振動機構が重要な役割を果たしている。この場合にも膜の機能が本質的であることが認められているが、この解明のためには平衡から遠く離れた系の動的挙動の統一的解釈が是非とも必要になってくる。

9. 散逸構造の形成

熱力学の方法を非平衡状態に拡張しようとする努力によって、Prigogine, Grandsorffらは系の安定性に関してかなり一般的な理論を展開することができた⁷⁾。

非平衡の系においても、平衡状態に対するのと同様の熱力学的関数が定義できる局所領域を想定することができる。系の散逸関数(5)は

$$\Phi = T \frac{d_i S}{dt} = \int \sigma dV \quad (126)$$

ここで σ は単位時間単位体積あたりのエントロピー生成で、熱力学第二法則から

$$\sigma = T \frac{d_i S}{dt} = \sum j_i x_i \geq 0 \quad (126)$$

これは系の自発変化の方向を示すものであり、Prigogineの一般発展法則 (general evolution criterion) と呼ばれることがある。

一般に n 種の流れのある系で、そのうち k 種の力 $x_1, x_2, \dots, x_k$ をそれぞれ一定値に拘束したとき、 k 次の定常状態

$$j_i = \sum l_{ij} x_j = 0 \quad (i=k+1, \dots, n) \quad (127)$$

では、局所散逸関数 σ に対して、力と流れとの間に線形関係が成立する範囲で次の条件が成り立つ。

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{x_i'} = 2 \sum l_{ij} x_j = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_i^2} \right)_{x_i'} = 2 l_{ii} \geq 0 \end{cases} \quad (128)$$

すなわち、定常状態では σ は許された条件の下での極小

値をとる。これはエントロピー生成極小の定理として知られている。定常状態での微小な摂動 δx_i による σ の変動を $\Delta \sigma$ で表わし、これを過剰エントロピー生成関数 (excess entropy production function) と名付けると、

$$\begin{aligned} \Delta \sigma &= \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j \\ &= \sum l_{ij} \delta x_i \delta x_j = \sum \delta j_i \delta x_i \geq 0 \end{aligned} \quad (129)$$

そして (128) は

$$\frac{d \Delta \sigma}{dt} \leq 0 \quad (130)$$

を意味する。すなわち定常状態にある系はたとえ攪乱によりその状態を離れることがあっても、時間の経過とともに $\Delta \sigma$ を減少するように変化し、やがて再びエントロピー生成極小の状態に達することになる。これは線形領域での定常状態の安定性を意味するものであり、また同時に $\Delta \sigma$ が線形非平衡状態において変化の方向を示す熱力学的ポテンシャルの役割を果たすことを意味している。

さらに遠く平衡状態からはずれると、力と流れの線形関係が成り立たない領域に入るであろう。この非線形領域における系の安定性は何によって保証されるであろうか。この問題を考える前に先ず Lyapounov によるシステムの安定性理論を簡単に紹介しておこう。 n 個の変数の関数 $V(x_1, x_2, \dots, x_n)$ を考え、 $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 0$ で $V = 0$ とする。 $|x_i| < \epsilon$ で定義される変数 x_i の領域 D で、 V がただ 1 つの符号のみをもつとき、 V は定値 (definite)、1 つの符号であるが 0 を含むとき、 V は半定値 (semi-definite)、符号を変えるとき不定 (indefinite) という。リアプノフの定理は次のように述べられる。

(1) 領域 D で、定値関数たとえば $V > 0$ が定義され、 $dV/dt = 0$ 、あるいは $dV/dt \leq 0$

であれば、規準状態 $x_1 = \dots = x_n = 0$ は安定 (stable) である。

(2) 領域 D で、定値関数たとえば $V > 0$ が定義され、 $dV/dt < 0$

であれば、規準状態は漸近安定 (asymptotically stable) である。

(3) 領域 D で、関数 V が定義され、その微分が定値かつ

$$V dV/dt > 0$$

であれば、規準状態は不安定 (unstable) である。

この定理の意味は、Fig. 13 に示す 2 変数の場合の図的表現により明らかであろう。 $V(x_1, x_2) = C$ が正で定値であるとする。これは原点 $x_1 = x_2 = 0$ のまわりの一群の閉

Fig. 13 システムの安定性判別

曲線を指示する。系が時刻 t_0 から出発するとき、 $dV/dt=0$ であれば与えられた曲線上を、 $dV/dt<0$ であれば原点に向って、 $dV/dt>0$ であれば原点から遠ざかるように変化するのである。

条件 (129) と (130) はリアプノフの安定性判別条件を満たしており、よって線形非平衡状態でのリアプノフ関数 $\Delta\sigma$ の存在は、線形範囲の変動域での定常状態の安定性を保証するものである。非線形領域ではこのような関数の存在は見出されておらず、逆に安定性条件を満たさない場合があることが確かめられている。安定性が保証されない条件は Gransdorff-Prigogine によって見出された。問題の状態からのずれとして過剰エントロピー $\Delta S = S - S_0$ を考える。

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots \quad (131)$$

局所平衡の仮定で

$$\delta^2 S = - \int dV \Sigma \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \delta n_i \delta n_j \leq 0 \quad (132)$$

ここで μ_i, n_i はそれぞれ成分 i の化学ポテンシャル、物質量である。そして、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\delta^2 S) &= - \int dV \Sigma \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \delta n_i \frac{\partial}{\partial t} (\delta n_j) \\ &= - \int dV \Sigma \delta \mu_i \nu_{i\rho} \delta v_\rho = \int dV \Sigma \delta v_\rho \delta A_\rho \end{aligned} \quad (133)$$

ここで $A_\rho = - \Sigma \nu_{i\rho} \mu_i$ は反応 ρ の親和力、 $v_\rho = \partial(\delta n_j) / \partial t$ は反応速度である。よって、

$$\Sigma \delta v_\rho \delta A_\rho \geq 0 \quad (134)$$

であれば、リアプノフの安定条件が満たされ、問題の状態は安定である。しかし、 $\delta v_\rho \delta A_\rho$ に負の寄与をする反

応があり、この寄与が条件 (134) を破れば、もはや系の安定性は保証されない。

安定性が破れたとき系はその状態にとどまらず、新しい状態へと転移する。新しい状態として、定常状態のまわりの振動、多重定常状態、空間縞模様構造などが実際に知られている。たとえば Belousov-Zhabotinskii 反応における化学振動現象はこの例である⁸⁾。これらは動的な秩序構造であり、たとえば結晶構造のようにこれまでわれわれが扱い慣れていた秩序構造とは本質的に異なるものであり、Prigogine らは結晶構造のような平衡構造に対して、この動的秩序構造を散逸構造 (dissipative structure) と呼んだ。構造の形成、維持のために自由エネルギーが散逸され続けるからである。生体も散逸構造とみなすことができるであろう。

膜を含む系についても Teorell の振動子など多くの振動現象が見出され解析されている^{9,10)}。これらの解析を通して膜の動的機能は十分に明らかにされ、やがて生体機能の一部を代替するシステムの組立も可能になってくるであろう¹¹⁾。このようなことを夢みつつ、3回にわたった刺激-応答のシステム理論についての講座を終えることにする。

(完)

文 献

- 1) Kedem, O. and S. R. Caplan: *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1897 (1965)
- 2) Winstein, J. N. and F. B. Leitz: *Science*, **191**, 557 (1976)
- 3) Caplan, S. R.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 3801 (1965)
- 4) Loeb, S.: *J. Membrane Sci.*, **1**, 49, 249 (1976)
- 5) Oster, G. F., A. Perelson and A. Katchalsky: *Nature*, **234**, 393 (1971)
- 6) Oster, G. F. and C. A. Desoer: *J. Theor. Biol.*, **32**, 219 (1971)
- 7) Gransdorff, P. and I. Prigogine: "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations," Wiley-Interscience, New York (1971)
- 8) Noyes, R. M. and R. J. Field: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **25**, 95 (1974)
- 9) Teorell, T.: *J. Gen. Physiol.*, **42**, 831, 847 (1959)
- 10) Kobatake, Y.: *Physica*, **48**, 301 (1970)
- 11) Senō, M., K. Iwamoto and K. Sawada: *J. Theor. Biol.*, in press