ポーラログラフイーへのラプラス変換の応用

(Ⅱ) 変換の諸性質と Kinetic Current の理論*

高 橋 玲 爾**

前号においては拡散の法則と、ラプラス変換の拡散の問題への適用例について述べられた。そのなかでラプラス変換についてはその定義と、すでに計算された変換のいくつかを集めた**変換表**とが紹介された。数学者でない我々にとつては、問題を解くためにこの変換表を自由に駆使することがさしあたつての目標である。すなわち具体的に、我々の得た函数を如何にして変換表に記載された形に導いて行くかということである。その意味において、本稿においては先づラプラス変換による演算の特質を演算公式の主要なものについて調べ、その適用例として、有名な Koutecky-Brdicka の Kinetic Current の理論を紹介することにする。なお変換表及び文献に関しては前号を参照されたい。

I. 変換の諸性質と演算公式

ラプラス変換の演算子的特性を、複素変数を含まない主要ないくつかの場合について例と共にあげる。なおラプラス変換においては $F(t)$ は $t > 0$ において定義されており、 $t < 0$ においては零と考えていること、又定義から直ちに解るように結果函数は $s \rightarrow \infty$ により零となることに予め留意されたい。

(a) 線形変換

定義から明らかなようにラプラス変換は、微分や積分のような衆知の変換と同じく線形の変換である。すなわち A, B を定数とすれば

$$L\{AF_1(t) + BF_2(t)\} = ALF_1(t) + BLF_2(t)$$

$$[例] \quad L \sinh t = L \frac{e^t - e^{-t}}{2} = \frac{1}{2}(Le^t - Le^{-t})$$

* Application of Laplace-Transformation to Polarography. II. Fundamental Properties of Transformation and the Theory of Kinetic Current.

** R. Takahashi, Department of Agricultural Chemistry, Kyoto University.

前号の変換表から

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{s-1} - \frac{1}{s+1} \right) = \frac{1}{s^2-1}$$

(b) 導函数の変換

$F(t)$ の導函数 $(dF/dt) \equiv F'(t)$ に変換を施してみる。 $LF(t) = f(s)$ として

$$LF'(t) = \int_0^\infty e^{-st} \cdot F'(t) dt$$

部分積分法によつて

$$\begin{aligned} &= \left[e^{-st} \cdot F(t) \right]_0^\infty + s \int_0^\infty e^{-st} \cdot F(t) dt \\ &= s \cdot f(s) - F(+0) \end{aligned}$$

$F(+0)$ は t が正の値をとりつつ 0 になることを表わしている。一般に n 次の導函数に対してはこの操作を繰返せばよく、次の公式が得られる。

$$\begin{aligned} LF^{(n)}(t) &= s^n \cdot f(s) - s^{n-1} \cdot F^{(n-1)}(+0) \\ &\quad - s^{n-2} \cdot F^{(n-2)}(+0) - \dots - F^{(n-1)}(+0) \end{aligned}$$

[例] 公式を利用して $\sin t$ の変換を求める。

$$\begin{cases} F(t) = \sin t, & F'(t) = \cos t, & F''(t) = -\sin t, \\ LF''(t) = s^2 \cdot f(s) - s \cdot F(+0) - F'(+0) \end{cases}$$

であるから

$$L(-\sin t) = s^2 \cdot L \sin t - 0 - 1$$

$$\text{故に } L \sin t = \frac{1}{s^2+1}$$

(c) 変換の導函数

$F(t)$ の変換 $f(s)$ の導函数を求めてみると、 $(df/ds) \equiv f'(s)$ として

$$f'(s) = \frac{d}{ds} \int_0^\infty e^{-st} \cdot F(t) dt$$

ここで積分と微分との順序を交換することが可能であるので

$$\begin{aligned} &= \int_0^\infty \left(\frac{d}{ds} e^{-st} \right) \cdot F(t) dt \\ &= \int_0^\infty e^{-st} \cdot (-t) \cdot F(t) dt = L\{-t F(t)\} \end{aligned}$$

すなわち、ある函数の変換を微分することは元の函数に $(-t)$ をかけることに対応する。n 次の導函数に関してはこの操作を反復すればよく

$$f^{(n)}(s) = L\{(-t)^n F(t)\}$$

$$〔例〕 \quad L(t e^t) = -\frac{d}{ds} \left(\frac{1}{s-1} \right) = \frac{1}{(s-1)^2}$$

(d) 合成函数*

この項に述べる演算法はラプラス変換の性質のうちで最も重要なものの一つであり、その適用範囲も広い。ラプラス変換の演算子の性格を広いものにするのは、実にこの特質によつてであるといつても過言でないであろう。すなわち、今2つの函数 $F_1(x)$, $F_2(y)$ がそれぞれ変換 $f_1(s)$, $f_2(s)$ を持っているとし、その変換の積について考えてみると

$$\begin{aligned} f_1(s) \cdot f_2(s) &= \\ &= \int_0^\infty e^{-sx} \cdot F_1(x) dx \cdot \int_0^\infty e^{-sy} \cdot F_2(y) dy \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-s(x+y)} \cdot F_1(x) \cdot F_2(y) dx dy \end{aligned}$$

ここで次の2つの二重積分について考える。

$$\begin{aligned} I\left(\frac{a}{2}\right) &= \\ &= \int_0^{\frac{a}{2}} e^{-sx} \cdot F_1(x) dx \cdot \int_0^{\frac{a}{2}} e^{-sy} \cdot F_2(y) dy \\ &= \iint_{OABC} e^{-s(x+y)} \cdot F_1(x) \cdot F_2(y) dx dy \\ I(a) &= \iint_{ODEF} e^{-s(x+y)} \cdot F_1(x) \cdot F_2(y) dx dy \end{aligned}$$

$I\left(\frac{a}{2}\right)$ の変域は Fig. 1 の正方形 OABC であり、 $I(a)$ の変域は正方形 ODEF であつて、 $a \rightarrow \infty$ の時の極限値は相等しい。

$$\lim_{a \rightarrow \infty} I(a) - \lim_{a \rightarrow \infty} I\left(\frac{a}{2}\right) = 0$$

すなわち、3つの三角形 ABD, CFB, EDF をそれぞれ変域とした時この二重積分の値はいずれも $a \rightarrow \infty$ において零である。そこで三角形

Fig. 1

OFD を変域とする二重積分 $J(a)$ を考え、始の式と考え合わせると

$$\begin{aligned} \lim_{a \rightarrow \infty} I\left(\frac{a}{2}\right) &= \lim_{a \rightarrow \infty} I(a) = \lim_{a \rightarrow \infty} J(a) \\ &= f_1(s) \cdot f_2(s) \end{aligned}$$

ここで次のように変数を変更すると

$$t = x + y, \quad \xi = y$$

$J(a)$ の変域は $x-y$ 平面上で三角形 OFD, すなわち $x > 0$, $y > 0$, $x + y < a$ であつたものが、 $t-\xi$ 平面上の三角形 OHG, すなわち $t > \xi$, $\xi > 0$, $t < a$ に変更される。又面積素片 $dx dy$ は $|J| d\xi dt$ に変更される。ここに J は *Jacobian* を表わし

$$J = \begin{vmatrix} x_t & y_t \\ x_\xi & y_\xi \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

と計算される。故に変数変更の結果

$$\begin{aligned} J(a) &= \int_0^a \int_0^t e^{-st} \cdot F_1(t-\xi) \cdot F_2(\xi) d\xi dt \\ &= \int_0^a e^{-st} \int_0^t F_1(t-\xi) \cdot F_2(\xi) d\xi dt \end{aligned}$$

従つて

$$\begin{aligned} f_1(s) \cdot f_2(s) &= \lim_{a \rightarrow \infty} J(a) \\ &= \int_0^\infty e^{-st} \int_0^t F_1(t-\xi) \cdot F_2(\xi) d\xi dt \\ &= L \left\{ \int_0^t F_1(t-\xi) \cdot F_2(\xi) d\xi \right\} \end{aligned}$$

ここに得られた変換記号内の積分は、2つの函数 F_1 及び F_2 の合成函数 (Convolution) 又は畳重積分 (Faltungsintegral) と呼ばれ、記号的に $\{F_1 * F_2\}$ と表わす。又 F_1 と F_2 は交換可能であるから、最終的な結果は次の如く記される*。

$$f_1(s) \cdot f_2(s) = L\{F_1 * F_2\} = L\{F_2 * F_1\}$$

〔例〕 合成函数を用いて次の逆変換を計算してみる。

* この項の証明はやゝ複雑であるから、これをとばして直接その結果と用例の理解に進まれてもよいであろう。

$$\begin{aligned} L^{-1} \frac{1}{s^2(s-1)} &= L^{-1} \left(\frac{1}{s^2} \times \frac{1}{s-1} \right) \\ &= \int_0^t (t-\xi) \cdot e^{\xi} d\xi \end{aligned}$$

部分積分法によつて

$$\begin{aligned} &= \left[(t-\xi) \cdot e^{\xi} \right]_0^t - \int_0^t (-1) \cdot e^{\xi} d\xi \\ &= -t + \left[e^{\xi} \right]_0^t = -t + e^t - 1 \end{aligned}$$

(e) 積分の変換

前述の合成函数の特別な場合として、積分の変換が求まる。すなわち $F_1(x)=1$, $F_2(y)=F(y)$ とおけば、 $f_1(s)=\frac{1}{s}$, $f_2(s)=f(s)$ となるから

$$L \left\{ \int_0^t F(\xi) d\xi \right\} = \frac{1}{s} f(s)$$

[例] 上の公式を次の逆変換に利用してみる。

$$L^{-1} \frac{1}{s\sqrt{s}} = \int_0^t \frac{1}{\sqrt{\pi\xi}} d\xi$$

こゝで次の如き変数変更を行う。

$$\sqrt{\xi} = \eta, \quad d\xi = 2\eta d\eta, \quad \begin{cases} \xi \rightarrow 0, & \eta \rightarrow 0 \\ \xi \rightarrow t, & \eta \rightarrow \sqrt{t} \end{cases}$$

すると簡単に積分ができて

$$L^{-1} \frac{1}{s\sqrt{s}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} d\eta = 2\sqrt{\frac{t}{\pi}}$$

(f) 変換の積分

$F(t)$ の変換を x を用いて表わすと

$$f(x) = \int_0^\infty e^{-xt} \cdot F(t) dt$$

そこで $f(x)$ の s から b までの積分を計算すると

$$\begin{aligned} \int_s^b f(x) dx &= \int_s^b \int_0^\infty e^{-xt} \cdot F(t) dt dx \\ &= \int_0^\infty F(t) \int_s^b e^{-xt} dx dt \end{aligned}$$

前頁より続く

* 合成函数を微分したものは **Duhamel の積分** と呼ばれ、**Voltammetry** の理論にもよく現われる。これに変換を施すと次のようになる。

$$\begin{aligned} L \left\{ \frac{d}{dt} \int_0^t F_1(t-\xi) \cdot F_2(\xi) d\xi \right\} \\ &= L \left\{ \frac{d}{dt} (F_1 * F_2) \right\} \\ &= s \cdot L \{ F_1 * F_2 \} - \{ F_1 * F_2 \}_{t=0} \\ &= s \cdot f_1(s) \cdot f_2(s) \end{aligned}$$

$$= \int_0^\infty F(t) \left(-\frac{1}{t} \right) (e^{-bt} - e^{-st}) dt$$

ここで $b \rightarrow \infty$ とすれば

$$\int_s^\infty f(x) dx = \int_0^\infty e^{-st} \cdot \frac{F(t)}{t} dt$$

すなわち、ある函数の変換を積分することは元の函数を t で割ることに対応する。

[例] $\frac{\sin t}{t}$ の変換を求める*。 $\sin t$ の変換を x で表わせば、(b) の例から $\frac{1}{x^2+1}$ であるから

$$\begin{aligned} L \frac{\sin t}{t} &= \int_s^\infty \frac{1}{x^2+1} dx = \left[\tan^{-1} x \right]_s^\infty \\ &= \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} s = \cot^{-1} s \quad (s > 0) \end{aligned}$$

(g) 移動した函数の変換

$F(x)$ の変換を $f(s)$ とし、これに e^{-sk} をかける。 k は正の定数である。

$$\begin{aligned} e^{-sk} \cdot f(s) &= e^{-sk} \int_0^\infty e^{-sx} \cdot F(x) dx \\ &= \int_0^\infty e^{-s(x+k)} \cdot F(x) dx \end{aligned}$$

変数を変更して

$$x+k=t, \quad dx=dt, \quad \begin{cases} x \rightarrow 0, & t \rightarrow k \\ x \rightarrow \infty, & t \rightarrow \infty \end{cases}$$

すなわち

$$\begin{aligned} e^{-sk} \cdot f(s) &= \int_k^\infty e^{-st} \cdot F(t-k) dt \\ &= \int_0^\infty e^{-st} \cdot F(t-k) dt \\ &\quad - \int_k^0 e^{-st} \cdot F(t-k) dt \end{aligned}$$

前に指摘した如く、 $x < 0$ の時 $F(x)=0$ となるから上式で $t < k$ の時 $F(t-k)=0$ 、すなわち右配の第2項は零である。よつて

$$e^{-sk} \cdot f(s) = L F(t-k) \quad (t > k)$$

この公式は $F(t)$ を t 軸に沿うて k だけ平行移動させた函数の変換を与える (Fig. 2)。

* この結果と (c) の公式を組合わせると、有名な **正弦積分函数** $\text{Si}(t)$ (sine-integral function) の変換が求まる。結果だけ記すと

$$L \{ \text{Si}(t) \} = L \left\{ \int_0^t \frac{\sin \xi}{\xi} d\xi \right\} = \frac{1}{s} \cot^{-1} s, \quad (s > 0)$$

Fig. 2

〔例〕 次の如き函数

$$F(t) = \begin{cases} A & (t > 0) \\ 0 & (t < 0) \end{cases}$$

を t 軸に沿うて k だけ平行移動させた函数*の変換は

$$LF(t-k) = e^{-sk} \cdot LA = A \frac{e^{-sk}}{s} \quad (t > k)$$

(h) 変数 t を at で置換した場合

$$LF(at) = \int_0^\infty e^{-st} \cdot F(at) dt, \quad (a: \text{定数} > 0)$$

変数を次の如く変更する.

$$x = at, \quad dx = a dt, \quad \begin{cases} x \rightarrow 0, & t \rightarrow 0 \\ x \rightarrow \infty, & t \rightarrow \infty \end{cases}$$

すなわち

$$LF(at) = \int_0^\infty \frac{1}{a} e^{-\left(\frac{s}{a}\right)x} \cdot F(x) dx = \frac{1}{a} \cdot f\left(\frac{s}{a}\right)$$

又 a の代りに $\frac{1}{a}$ を入れると

$$LF\left(\frac{t}{a}\right) = a \cdot f(as)$$

〔例〕 今までに現われた 2, 3 の変換について見れば

$$L e^{at} = \frac{1}{a} \times \frac{1}{\frac{s}{a} - 1} = \frac{1}{s-a}$$

同じようにして

$$L \sinh(at) = \frac{a}{s^2 - a^2}, \quad L \sin(at) = \frac{a}{s^2 + a^2}$$

(i) 変数 s を $(s-b)$ で置換した場合

$$\begin{aligned} f(s-b) &= \int_0^\infty e^{-(s-b)t} \cdot F(t) dt \\ &= L\{e^{bt} \cdot F(t)\}, \quad (b: \text{定数}) \end{aligned}$$

* このような函数は電気回路に直流電圧 A をかける時などに問題となり, その回路を閉じる時間を k だけ遅らせた場合の変換に相当する. 特に $A=1$ の場合 $F(t)$ は単位の変化を表わすのに用いられ, 単位函数 (unit function) 或は跳躍函数 (Sprungfunktion) と呼ばれ記号的には $F(t)=1$ と記される.

〔例〕 次の逆変換を計算する.

$$\begin{aligned} L^{-1} \frac{a}{s(s-2a)} &= L^{-1} \frac{a}{(s-a)^2 - a^2} \\ &= e^{at} \cdot \sinh(at) = \frac{1}{2} (e^{3at} - 1) \end{aligned}$$

(h) (i) を組合わせると次の公式が得られる.

$$f(as-b) = L \left\{ \frac{1}{a} e^{\frac{bt}{a}} F\left(\frac{t}{a}\right) \right\}, \quad (a > 0)$$

(j) Heaviside の部分分数展開

$F(t)$ の変換 $f(s)$ が 2 つの多項式 $p(s)$, $q(s)$ の商で表わされるとし, 更に分母の $q(s)$ がすべて線形で相異なるいくつかの因子に分解されうる場合, $f(s)$ は部分分数に展開され, 容易に逆変換される. すなわち

$$\begin{aligned} f(s) &= \frac{p(s)}{q(s)} \\ q(s) &\equiv (s-a_1)(s-a_2) \cdots (s-a_m) \\ &\quad (\text{もちろん } q(s) \text{ の次数は } p(s) \text{ のそれより高い}) \end{aligned}$$

$a_1, a_2, \dots, a_m$ は相異なる定数である. 部分分数の理論より, $A_1, A_2, \dots, A_m$ を定数とすれば

$$\begin{aligned} \frac{p(s)}{q(s)} &\equiv \frac{A_1}{s-a_1} + \frac{A_2}{s-a_2} + \\ &\quad \cdots + \frac{A_n}{s-a_n} + \cdots + \frac{A_m}{s-a_m} \end{aligned}$$

両辺に $(s-a_n)$ をかけ, 次いで $s \rightarrow a_n$ にすると第 n 項を除いて他の項はすべて消え

$$\lim_{s \rightarrow a_n} \left(\frac{s-a_n}{q(s)} p(s) \right) = A_n$$

ここで $s \rightarrow a_n$ に従い $p(s) \rightarrow p(a_n)$ であり, $\frac{s-a_n}{q(s)}$ は L' Hospital の法則から分母を s について微分して

$$\lim_{s \rightarrow a_n} \frac{s-a_n}{q(s)} = \lim_{s \rightarrow a_n} \frac{1}{q'(s)} = \frac{1}{q'(a_n)}$$

となるから

$$A_n = \frac{p(a_n)}{q'(a_n)}$$

従つて

$$\frac{p(s)}{q(s)} = \sum_{n=1}^m \frac{p(a_n)}{q'(a_n)} \cdot \frac{1}{s-a_n}$$

逆変換すれば

$$L^{-1} \frac{p(s)}{q(s)} = \sum_{n=1}^m \frac{p(a_n)}{q'(a_n)} \cdot e^{a_n t} = F(t)$$

この公式は a_n のどれかが虚数であつても同じように成立する。

【例】 この公式を用いて次の逆変換を求めてみよう。

$$\begin{aligned} L^{-1} \frac{s^2+1}{s^3-s^2-2s} &= L^{-1} \frac{p(s)}{q(s)} \\ \begin{cases} q(s) = s(s+1)(s-2) \\ q'(s) = 3s^2-2s-2 \\ q'(0) = -2, q'(-1) = 3, q'(2) = 6 \end{cases} \\ \begin{cases} p(s) = s^2+1 \\ p(0) = 1, p(-1) = 2, p(2) = 5 \end{cases} \\ L^{-1} \frac{p(s)}{q(s)} &= \frac{p(0)}{q'(0)} e^0 + \frac{p(-1)}{q'(-1)} e^{-t} + \frac{p(2)}{q'(2)} e^{2t} \\ &= -\frac{1}{2} + \frac{2}{3} e^{-t} + \frac{5}{6} e^{2t} \end{aligned}$$

以上、ラプラス変換の主要な性質を演算公式の導出という形を借りて述べて来たが、更に詳しくは前号に紹介された成書に依らねたい。例えば Churchill には、週期函数、部分分数展開に関してなお数個の演算公式が記されている。とにかく、かくして得られた種々の演算法を適当に用いて、複雑な函数をも変換表記載の基本形のいくつかの組合わせとして、容易に変換し、演算し、又逆変換することが可能となる。

II. Koutecky-Brdicka の Kinetic Current の理論*

ポーラログラフイーに初めてラプラス変換による数式の取扱いが導入されたのは、弱酸の還元の際に観察される Kinetic Current に関して提出された Koutecky-Brdicka の理論においてである。今それをやや進んだラプラス変換の適用例としてとりあげ、少し変えてその数学的取扱を中心に詳しく紹介する。

衆知の如く弱酸の還元波は非解離分子 HA の還元による第 1 波と、酸根イオン A^- の還元による第 2 波との 2 段波になる。今第 1 波のみが生じるような電位において考えると、電極近傍では HA のみが消費されるため、酸の解離平衡が破れ H^+ と A^- との再結合反応が起り、こ

こに再生される HA の還元によつて電流は再結合反応がないと仮定した時のいわゆる拡散電流に比べて大きい値となる。明らかにこの時の電流値は、非解離分子の溶液内部よりの拡散の速度と、電極近傍での再結合反応の速度とに規制され、ここに Kinetic Current の現象が生じる (Fig. 3)。

(a) 運動方程式の導出

溶液内の酸の解離平衡を次の如く考える。

$v_1, v_2; k_1, k_2$ はそれぞれ再結合反応、解離反応の速度及び速度定数、 K_a は平衡定数、 C はそれぞれの濃度を表わす。

電極における物質の消費によつて惹起される溶液内の濃度変化は、先ず拡散によつて

$$D_{HA} \frac{\partial^2 C_{HA}}{\partial x^2}, D_{A^-} \frac{\partial^2 C_{A^-}}{\partial x^2}$$

化学変化によつて、再生される HA は

$$\begin{aligned} v_1 - v_2 &= k_1 C_{H^+} C_{A^-} - k_2 C_{HA} \\ &= k_1 C_{H^+} \left(C_{A^-} - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_{HA}}{C_{H^+}} \right) \\ &= \rho (C_{A^-} - \sigma C_{HA}) \end{aligned}$$

消費される A^- は

$$-(v_1 - v_2) = -\rho (C_{A^-} - \sigma C_{HA})$$

ここに $\rho = k_1 C_{H^+}$, $\sigma = \frac{K_a}{C_{H^+}}$ で充分緩衝された溶液では定数となる。

そこで静止平面電極を想定すれば、濃度の時間的变化は上の 2 つの原因に基く変化の和として表わされ、次の連立偏微分方程式が得られる。すなわち $D_{HA} = D_{A^-} = D$ とすれば

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\partial C_{HA}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{HA}}{\partial x^2} + \rho (C_{A^-} - \sigma C_{HA}) \\ \frac{\partial C_{A^-}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{A^-}}{\partial x^2} - \rho (C_{A^-} - \sigma C_{HA}) \end{cases}$$

これを次の 2 条件について解けば、濃度を位置と時間の函数として表わすことができ、電極

* J. Koutecky and R. Brdicka, Collection 12 (1947) 337.

界面 ($x=0$) における *flux* が計算できて電流値が求められる。すなわち、電解前溶液中で平衡を保っている HA , A^- の濃度を $^*\text{C}_{\text{HA}}$, $^*\text{C}_{\text{A}^-}$ とし、溶液が充分緩衝されているとすれば

初期条件 ($t=0$)

$$(2) \begin{cases} 0 \leq x \leq \infty, \text{C}_{\text{HA}} = ^*\text{C}_{\text{HA}}, \text{C}_{\text{A}^-} = ^*\text{C}_{\text{A}^-} \\ \text{平衡の条件 } (v_1 = v_2) \text{ から} \\ ^*\text{C}_{\text{A}^-} = \sigma ^*\text{C}_{\text{HA}} \end{cases}$$

HA の限界電流が生じるような電位で考えると A^- は電解されないから

境界条件 ($t > 0$)

$$(3) \begin{cases} x=0, \text{C}_{\text{HA}}=0, \frac{\partial \text{C}_{\text{A}^-}}{\partial x}=0 \\ x \rightarrow \infty, \text{C}_{\text{HA}} \rightarrow ^*\text{C}_{\text{HA}}, \text{C}_{\text{A}^-} \rightarrow ^*\text{C}_{\text{A}^-} \end{cases}$$

Fig. 3

(b) 運動方程式の解

運動方程式 (1) はそのままでは解き難いので、次のような巧妙な函数変更を行う。

$$(4) \quad \psi = \text{C}_{\text{A}^-} + \text{C}_{\text{HA}}, \quad \varphi = \text{C}_{\text{A}^-} - \sigma \text{C}_{\text{HA}}$$

すなわち

$$(5) \quad \text{C}_{\text{HA}} = \frac{\psi - \varphi}{1 + \sigma}, \quad \text{C}_{\text{A}^-} = \frac{\sigma \psi + \varphi}{1 + \sigma}$$

これらを (1) に代入し、得られる偏微分方程式を ψ を含むものと φ を含むものとに分けると

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{\partial \psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - l\varphi \end{cases}$$

ただし $l = \rho(1 + \sigma)$ で定数である。(2), (3) にも (5) を代入して ψ , φ について整理すると

初期条件 ($t=0$)

$$(7) \quad \begin{cases} 0 \leq x \leq \infty, \psi = ^*\text{C}_{\text{A}^-} + ^*\text{C}_{\text{HA}} = ^*\psi, \\ \varphi = ^*\text{C}_{\text{A}^-} - \sigma ^*\text{C}_{\text{HA}} = 0 \end{cases}$$

境界条件 ($t > 0$)

$$(8) \quad \begin{cases} x=0, \psi - \varphi = 0, \\ \sigma \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \text{C}_{\text{HA}}}{\partial x} \\ x \rightarrow \infty, \psi \rightarrow ^*\psi, \varphi \rightarrow 0 \end{cases}$$

すなわち、(1) を (2), (3) の条件によつて解くことは (6) を (7), (8) の条件によつて解くことに変更された。

そこで (6) にラプラス変換を施し $\text{L}\psi(x, t) = \bar{\psi}(x, s)$, $\text{L}\varphi(x, t) = \bar{\varphi}(x, s)$ と表わせば前号 III. (15) と同じ様にして、パラメーター s を含む連立常微分方程式が得られる。

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{s}{D} \bar{\psi} - \frac{^*\psi}{s} = \frac{d^2 \bar{\psi}}{dx^2} & (9a) \\ \frac{s+l}{D} \bar{\varphi} = \frac{d^2 \bar{\varphi}}{dx^2} & (9b) \end{cases}$$

更に (9) の x について変換を施し $\text{L}\bar{\psi}(x, s) = \bar{\bar{\psi}}(r, s)$ とすれば、本稿 I.(b) の演算公式と前号変換表の 1 を用いて (9a) から

$$\frac{s}{D} \bar{\bar{\psi}} - \frac{^*\psi}{Dr} = r^2 \bar{\bar{\psi}} - r(\bar{\bar{\psi}})_{x=0} - \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \right)_{x=0}$$

$\bar{\bar{\psi}}$ を求めると

$$\begin{aligned} \bar{\bar{\psi}} &= (\bar{\bar{\psi}})_{x=0} \frac{r}{r^2 - \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \right)^2} + \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \right)_{x=0} \\ &\quad \times \frac{1}{r^2 - \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \right)^2} - \frac{^*\psi}{D} \frac{1}{r} \frac{1}{r^2 - \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \right)^2} \end{aligned}$$

r について逆変換して $\bar{\psi}$ を求めると、本稿 I.

(a) (h) の例、(c) の演算公式、前号変換表の 7 などを参照して

$$(10) \quad \begin{cases} \bar{\psi} = (\bar{\bar{\psi}})_{x=0} \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) \\ \quad + \sqrt{\frac{D}{s}} \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \right)_{x=0} \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) \\ \quad - \frac{^*\psi}{\sqrt{Ds}} \int_0^t \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \xi\right) d\xi \end{cases}$$

ここに

$$\cosh \lambda = \frac{1}{2}(e^\lambda + e^{-\lambda}),$$

$$\sinh \lambda = \frac{1}{2}(e^\lambda - e^{-\lambda})$$

である。(10) の右辺第 3 項は簡単に積分できて

$$\int_0^t \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \xi\right) d\xi = \frac{\sqrt{D}}{2\sqrt{s}} \times \left\{ \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} t\right) + \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} t\right) - 2 \right\}$$

従つて (10) を書直して

$$(11) \left\{ \begin{aligned} & \bar{\psi} = \frac{1}{2} \left\{ \langle \bar{\psi} \rangle_{x=0} - \frac{* \phi}{s} + \sqrt{\frac{D}{s}} \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \right)_{x=0} \right\} \\ & \times \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) + \frac{1}{2} \left\{ \langle \bar{\psi} \rangle_{x=0} - \frac{* \phi}{s} \right. \\ & \left. - \sqrt{\frac{D}{s}} \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \right)_{x=0} \right\} \\ & \times \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) + \frac{* \phi}{s} \end{aligned} \right.$$

しかるに (8) から $\langle \bar{\psi} \rangle_{x \rightarrow \infty} = \frac{* \phi}{s}$, そのためには (11) の右辺第 1 項は零でなければならない. すなわち

$$(12a) \quad \langle \bar{\psi} \rangle_{x=0} - \frac{* \phi}{s} + \sqrt{\frac{D}{s}} \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \right)_{x=0} = 0$$

故に (12a) の関係を (11) に代入すれば

$$(13a) \left\{ \begin{aligned} & \bar{\psi} = \left\{ \langle \bar{\psi} \rangle_{x=0} - \frac{* \phi}{s} \right\} \\ & \times \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) + \frac{* \phi}{s} \end{aligned} \right.$$

(9b) について以上と同様な操作を行えば

$$(12b) \quad \langle \bar{\psi} \rangle_{x=0} + \sqrt{\frac{D}{s+l}} \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \right)_{x=0} = 0$$

$$(13b) \quad \bar{\varphi} = \langle \bar{\varphi} \rangle_{x=0} \exp\left(-\sqrt{\frac{s+l}{D}} x\right)$$

が得られる. 一方, 条件 (8) を変換すると

$$(14) \left\{ \begin{aligned} & \langle \bar{\psi} \rangle_{x=0} = \langle \bar{\varphi} \rangle_{x=0}, \quad \sigma \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \right)_{x=0} = - \left(\frac{d\bar{\varphi}}{dx} \right)_{x=0}, \\ & \left(\frac{d\bar{\varphi}}{dx} \right)_{x=0} = \left(\frac{d\bar{C}_{HA}}{dx} \right)_{x=0} \end{aligned} \right.$$

(14) の前 2 つの関係をを用いると (12a), (12b) から $\langle \bar{\psi} \rangle_{x=0}$, $\langle \bar{\varphi} \rangle_{x=0}$ が求まり, (13a) 及び (13b) はそれぞれ次の如くなる.

$$(15) \left\{ \begin{aligned} & \bar{\psi} = \frac{* \phi}{s} - \frac{* \phi \sqrt{s+l}}{s(\sigma \sqrt{s} + \sqrt{s+l})} \\ & \times \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) \\ & \bar{\varphi} = \frac{\sigma * \phi}{\sqrt{s}(\sigma \sqrt{s} + \sqrt{s+l})} \\ & \times \exp\left(-\sqrt{\frac{s+l}{D}} x\right) \end{aligned} \right.$$

この (15) を逆変換し (4) の関係を用いれば $C_{HA}(x, t)$, $C_A(x, t)$ が求められるわけであるが, 我々は電流値を求めることが目的であり, この電流値はそれらの計算を遂行してからでなくとも得られるので, 直接に電流値を求める方向に計算を進めることにする.

すなわち電流値は電極表面積を q として

$$(16) \quad i = nFqD \left(\frac{\partial C_{HA}}{\partial x} \right)_{x=0}$$

であるから, まず $(\partial C_{HA} / \partial x)_{x=0}$ を求めなければならない. そこで (14) の最後の関係を用いて (12a), (12b) を書直すと

$$(17a) \quad \langle \bar{\psi} \rangle_{x=0} - \frac{* \phi}{s} + \sqrt{\frac{D}{s}} \left(\frac{d\bar{C}_{HA}}{dx} \right)_{x=0} = 0$$

$$(17b) \quad \langle \bar{\varphi} \rangle_{x=0} - \sigma \sqrt{\frac{D}{s+l}} \left(\frac{d\bar{C}_{HA}}{dx} \right)_{x=0} = 0$$

この 2 つの式を (14) の最初の関係を用いて解けば

$$(18) \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{d\bar{C}_{HA}}{dx} \right)_{x=0} = \\ & = \frac{* \phi}{\sqrt{D}} \frac{\sqrt{s+l}}{\sqrt{s}(\sigma \sqrt{s} + \sqrt{s+l})} \end{aligned} \right.$$

これを逆変換すれば

$$L^{-1} \left(\frac{d\bar{C}_{HA}}{dx} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial C_{HA}}{\partial x} \right)_{x=0}$$

となるのであるから, (18) の右辺を逆変換し易いように変形する. 先ず分母を有理化し次いで $(\sigma^2 - 1)^{-1}$ をくくり出す.

$$\begin{aligned} & \frac{* \phi}{\sqrt{D}} \frac{\sqrt{s+l}}{\sqrt{s}(\sigma \sqrt{s} + \sqrt{s+l})} \\ & = \frac{* \phi}{\sqrt{D}} \frac{\sigma s \sqrt{s+l} - \sqrt{s}(s+l)}{s\{\sigma^2 s - (s+l)\}} \\ & = \frac{* \phi}{\sqrt{D}(\sigma^2 - 1)} \frac{\sigma \sqrt{s+l} - \frac{s+l}{\sqrt{s}}}{s - \frac{l}{\sigma^2 - 1}} \end{aligned}$$

すなわち

$$(19) \quad \left(\frac{d\bar{C}_{HA}}{dx} \right)_{x=0} = \frac{* \phi}{\sqrt{D}(\sigma^2 - 1)} \times \left\{ \sigma \frac{\sqrt{s+l}}{s-m} - \frac{\sqrt{s}}{s-m} - l \frac{1}{\sqrt{s}(s-m)} \right\}$$

ここに $m = l(\sigma^2 - 1)^{-1}$, 従つて $l = \rho(1 + \sigma)$ を用いると $m = \rho(\sigma - 1)^{-1}$ で定数である.

ここで (19) の右辺の s 関数の逆変換を求める。
 先ず本稿 I. (d) の合成関数及び前号変換表の 4
 と 7 とから

$$\begin{aligned} L^{-1} \frac{1}{\sqrt{s(s-m)}} &= L^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{s}} \times \frac{1}{s-m} \right) \\ &= \int_0^t \frac{1}{\sqrt{\pi \xi}} e^{m(t-\xi)} d\xi \\ &= \frac{e^{mt}}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{\xi}} e^{-m\xi} d\xi \end{aligned}$$

ここで前号 II. (3) と同じ様な変数変更を行う
 と, $m > 0$ ($\sigma > 1$) として

$$\begin{aligned} \sqrt{m\xi} &= \eta, \quad \frac{1}{2} \sqrt{m} \frac{1}{\sqrt{\xi}} d\xi = d\eta, \\ \begin{cases} \xi \rightarrow 0, & \eta \rightarrow 0 \\ \xi \rightarrow t, & \eta \rightarrow \sqrt{mt} \end{cases} \end{aligned}$$

すると

$$\begin{aligned} L^{-1} \frac{1}{\sqrt{s(s-m)}} &= \frac{e^{mt}}{\sqrt{m}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{mt}} e^{-\eta^2} d\eta \\ &= \frac{e^{mt}}{\sqrt{m}} \operatorname{erf}(\sqrt{mt}) \quad (m > 0) \end{aligned}$$

次に上の結果を用いて

$$\begin{aligned} L^{-1} \frac{\sqrt{s}}{s-m} &= L^{-1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{s}} + \frac{m}{\sqrt{s(s-m)}} \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi t}} + \sqrt{m} e^{mt} \operatorname{erf}(\sqrt{mt}) \\ &\quad (m > 0) \end{aligned}$$

又上の結果と本稿 I. (i) の公式を用いると

$$\begin{aligned} L^{-1} \frac{\sqrt{s+l}}{s-m} &= L^{-1} \frac{\sqrt{s+l}}{(s+l) - (l+m)} \\ &= e^{-lt} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi t}} + \sqrt{l+m} e^{(l+m)t} \right. \\ &\quad \left. \times \operatorname{erf}(\sqrt{(l+m)t}) \right\}, \quad (l+m > 0) \end{aligned}$$

これらの結果を用いて (19) を逆変換し, $l = \rho(1 + \sigma)$, $m = \rho(\sigma - 1)^{-1}$ を入れて整頓すると

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial C_{\text{HA}}}{\partial x} \right)_{x=0} &= \frac{* \phi}{\sqrt{\pi D t}} \frac{1}{\sigma^2 - 1} \\ &\times \left[\left\{ \sigma \exp[-\rho(1 + \sigma)t] - 1 \right\} \right. \\ &+ \sigma^2 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\rho - 1}} t \exp\left(\frac{\rho}{\sigma - 1} t\right) \\ &\times \left. \left\{ \operatorname{erf}\left(\sigma \sqrt{\frac{\rho}{\sigma - 1}} t\right) \right\} \right] \end{aligned} \right.$$

$$\left[-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\rho}{\sigma - 1}} t\right) \right] = \frac{i}{n F q D} \quad (\sigma > 1)$$

これで瞬間電流値 i についての解が得られたわけであるが, 次にこの式 (20) に少し検討を加えて見よう。

(c) 解の検討

先ず用いて来た定数について考えて見よう。
 速度定数については

$$v_1 = k_1 C_{\text{H}^+} C_{\text{A}^-}, \quad v_2 = k_2 C_{\text{HA}}$$

において v は単位時間中の濃度の変化であるから
 次元は $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}]$, C は $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}]$,
 従つて

$$k_1 [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}], \quad k_2 [\text{sec}^{-1}]$$

この相異は k_1 が二次反応, k_2 が一次反応の速度定数であるからである。よつて平衡定数の次元は

$$K_a = \frac{k_2}{k_1} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}]$$

次に演算のため導入した 2 つの定数は

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{K_a}{C_{\text{H}^+}} = \frac{k_2}{k_1 C_{\text{H}^+}} [0] \\ \rho &= k_1 C_{\text{H}^+} [\text{sec}^{-1}] \end{aligned}$$

すなわち, ρ は k_2 と次元が等しい。これは溶液がよく緩衝されていて C_{H^+} が一定である時は再結合反応が一次反応と見なし得ることを示しており, その場合 ρ が**みかけの速度定数**, σ が**みかけの平衡定数**となる。

さて (20) を見ると右辺括弧内の量はすべて次元が $[0]$ であることが簡単に解る。そこで次元 $[0]$ の量を比べながら式を検討すると次の如くになる。

先ず溶液が強酸性である場合, 弱酸 HA は殆ど解離せず $k_1 C_{\text{H}^+} t \gg k_2 t$ ($k_1 C_{\text{H}^+} \gg k_2$) の関係が成立つから

$$(21) \quad \sigma = 0$$

この時又 $*C_{\text{HA}} \doteq 0$ と考えられるから (20) は

$$(22) \quad \left(\frac{\partial C_{\text{HA}}}{\partial x} \right)_{x=0} \doteq \frac{*C_{\text{HA}}}{\sqrt{\pi D t}}$$

となり純拡散の場合と一致する。

酸性の強くない溶液では HA の解離が行われるから、この時 Kinetic Current の現象が生じる。かなり解離が行われ $k_1 C_{H^+} t \ll k_2 t$ ($k_1 C_{H^+} \ll k_2$) である時は

$$(23) \quad \sigma \gg 1$$

特に解離反応が充分速く、 t があまり小さい場合には $1 \ll k_2 t$ が成立つから、この時

$$(24) \quad \rho \sigma t \gg 1$$

(22) (23) の条件が同時に成立つならば (20) は

$$(25) \quad \left(\frac{\partial C_{HA}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{* \phi}{\sqrt{Dt}} \sqrt{\frac{\rho}{\sigma} t} \\ \times \exp\left(\frac{\rho}{\sigma} t\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\rho}{\sigma} t}\right)$$

ただし、 $\exp(-\rho \sigma t) \doteq 0$, $\operatorname{erf}(\rho \sigma t) \doteq 1$ とし、 $1 - \operatorname{erf}(\lambda) \equiv \operatorname{erfc}(\lambda)$ である。

解離反応が極めて速く ($k_1 C_{H^+} t^2 \ll k_2$) が成立つ時は

$$(26) \quad \frac{\rho}{\sigma} t = \frac{(k_1 C_{H^+})^2}{k_2} t \ll 1$$

したがって (23) (24) と共に (26) の条件も成立つ時は (25) は更に

$$(27) \quad \left(\frac{\partial C_{HA}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{* \phi}{\sqrt{Dt}} \sqrt{\frac{\rho}{\sigma} t}$$

ただし、 $\exp\left(\frac{\rho}{\sigma} t\right) \doteq 1$, $\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\rho}{\sigma} t}\right) \doteq 1$ とした。

再結合反応の速度もかなりの大きさを持ち ($k_1 C_{H^+} t^2 > k_2 t$ ($k_1 C_{H^+} t^2 > k_2$) ならば

$$(28) \quad \frac{\rho}{\sigma} t > 1$$

である。

(23) (24) と共に (28) の条件が同時に成立つ時は、次の漸近級数*

$$\exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \sim$$

$$\sim \frac{1}{\sqrt{\pi} \lambda} \left\{ 1 - \frac{1}{2\lambda^2} + \frac{1 \times 3}{(2\lambda^2)^2} - \dots \right\}$$

において、 $\lambda = \sqrt{\frac{\rho}{\sigma} t}$ を入れ第 2 項以下を無視

すれば (25) は次の如くなる。

$$(29) \quad \left(\frac{\partial C_{HA}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{* \phi}{\sqrt{\pi Dt}}$$

これは (20) において、 k_1 従つて ρ を無限大、従つて σ を零、つまり再結合反応の速度を無限大とした場合に一致する。一方、ふつうの大きさの速度で再結合反応が起る場合は (25) で表わされる。そこで平均電流 I について考えると

$$I = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau i \, dt = \frac{0.85 m^{\frac{2}{3}} n F D}{\tau} \\ \times \int_0^\tau t^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\partial C_{HA}}{\partial x} \right)_{x=0} dt$$

ただし i は瞬間電流、 τ は滴下時間、電極表面積 q は単位時間に流出する水銀量を m グラムとすれば $q = 0.85 m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{2}{3}}$ で表わされる。

再結合反応の速度がふつうの大きさである時は (25) から

$$(30) \quad I = \frac{0.85 m^{\frac{2}{3}} n F \sqrt{D} * \phi}{\tau \left(\frac{\rho}{\sigma} \right)^{\frac{1}{6}}} \\ \times \int_0^\tau \left(\frac{\rho}{\sigma} t \right)^{\frac{2}{3}} \exp\left(\frac{\rho}{\sigma} t\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\rho}{\sigma} t}\right) dt$$

再結合反応の速度が無限大の時は (29) から

$$(31) \quad I_\infty = \frac{0.85 m^{\frac{2}{3}} n F \sqrt{D} * \phi}{\tau \sqrt{\pi}} \int_0^\tau t^{\frac{2}{3}} dt \\ = \frac{0.85 m^{\frac{2}{3}} n F \sqrt{D} * \phi}{\tau \sqrt{\pi}} \frac{6}{7} \tau^{\frac{7}{6}}$$

これらから再結合反応の速度定数 k_1 を求めることが可能となる。すなわち、(30), (31) の比をとり変数変更を行つて $f(Y)$ とすれば

$$(32) \quad f(Y) = \frac{I}{I_\infty} = \frac{7 \sqrt{\pi}}{6 Y^{\frac{7}{6}}} \int_0^Y F(y) dy \\ \begin{cases} F(y) = y^{\frac{2}{3}} \exp(y) \operatorname{erfc}(\sqrt{y}) \\ y = \frac{\rho}{\sigma} t, \quad dy = \frac{\rho}{\sigma} dt, \quad Y = \frac{\rho}{\sigma} \tau \end{cases}$$

数値計算によつて $f(Y)$ を求めておき、 I , I_∞ の実測値をこれに代入すれば Y が得られるから、 τ の実測値と、他の方法による K_a , C_{H^+} の実測値を用いれば、次の関係から k_1 が求められる。

$$\frac{Y}{\tau} = \frac{\rho}{\sigma} = \frac{C_{H^+}^2}{K_a} k_1$$

* 部分積分法を反覆すれば得られる。この級数は収斂しないが λ の大きな値に対してはよい近似値が得られる (semi-convergent series)

(附記)

文献及び変換表については前号参照のこと。

なおラプラス変換のより進んだ応用例について
次号に紹介されるであろう。

[1956-9-1 受理]

会 告

ポーラログラフイーの術語について

ポーラログラフイーに於いてよく用いられる術語について、各方面より種々の御意見を聞きますので、次の事項について会員各位の御意見を募集します。投稿原稿は整理の上、集談会又は委員会での討論の材料とする計画です。

(1) 定義を明確にすべき邦文の術語、(2) 欧文術語の邦訳、(3) 記号、(4) その他

ポ ー ラ ロ グ ラ フ 討 論 会

主 催 日本化学会関東支部、電気化学協会、日本分析化学会

期 日 11月20日(火) — 22日(木)

会 場 東京工業大学

詳細なプログラムは次号に掲載の予定です。多数御来会を希望します。

正 誤 表

ポ ー ラ ロ グ ラ フ イ ー 第4巻 1号 P.19

守 永 健 一 「金属錯塩のポーラログラフイー」

頁	行	誤	正
20 左	上9	$[MX_{p-1}^{n+}]$	$[MX_{p-1}^{n+}]$
20 右	上9	$[MX_p^{n+}]$	$[MX_p^{n+}]_o$
21 右	上18	ポーラログラム	ポーラログラム
22 左	下16	$1 + [H] \cdot K_{M'HY}^H$	$(1 + [H] \cdot K_{M'HY}^H)$
	下12	$\frac{(1 + [H]K_{M'HY}^H)}{(1 + [H]K_{M'HY}^H)}$	$\frac{(1 + [H]K_{M'HY}^H)}{(1 + [H]K_{M'HY}^H)}$
23 右	下11	フランク	プランク
26 右	上3	5223	5323