

次回の為の予習

タンパク質は有名な栄養素だ。
でもタンパク質は、DNAよりも、RNAよりも、
脂質よりも、糖よりも機能的な物質だ。
いわばナノマシンである。

では、タンパク質はどうして機能的(いろいろな機能を持っている)のだろうか？調べてみよう。



水と生命

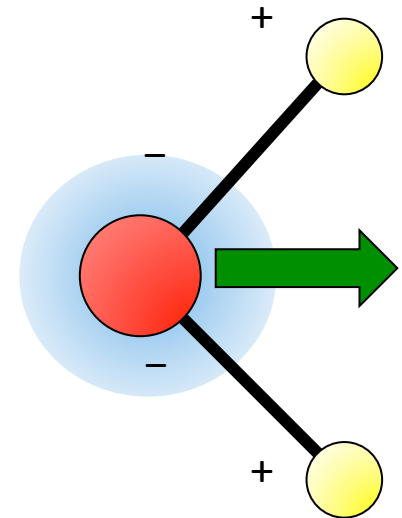
地球上に豊富に存在する水。
その水が無ければヒトは生きていけない。
水は命の源。
そう言われる水は他の液体と何が違うのだろうか？

水の特異な性質

| <u>分子式</u> | 水 H ₂ O | エタノール CH ₃ OH | メタン CH ₄ |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------|
| <u>分子量</u> g/mol | 18.02 | 46.1 | 16.04 |
| <u>密度</u> g/cm ³ | 1.0 | 0.8 | 0.42 |
| <u>融点</u> °C | 0 | -117 | -183 |
| <u>沸点</u> °C | 100 | 78 | -162 |
| <u>比熱</u> cal/g K | 1 | 0.6 | 0.5 |

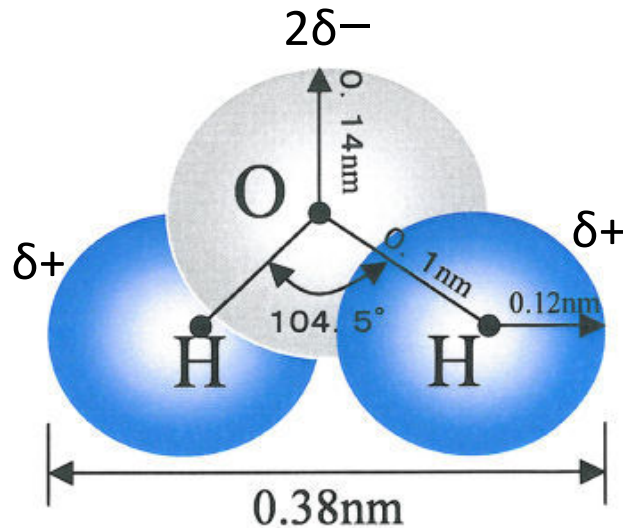
水は生物にとって不可欠な、特殊な液体。
高い**極性**→イオンの電荷を中和して溶解させる
化学反応の活性化エネルギーを下げる→**触媒作用**
疎水的相互作用→生体膜構造
高い誘電率、分子量に比べて高い沸点、高い比熱

低温で体積が増加する。4°Cで最も体積が小さい。



これらの性質は、水分子の**分極**による。

水分子の形と分極



水の分子構造モデル

電子は酸素原子に引きつけられ、水素は残った原子核の電荷で正に帯電し、酸素は負に帯電する。
この電荷の不均一を分極と呼ぶ。

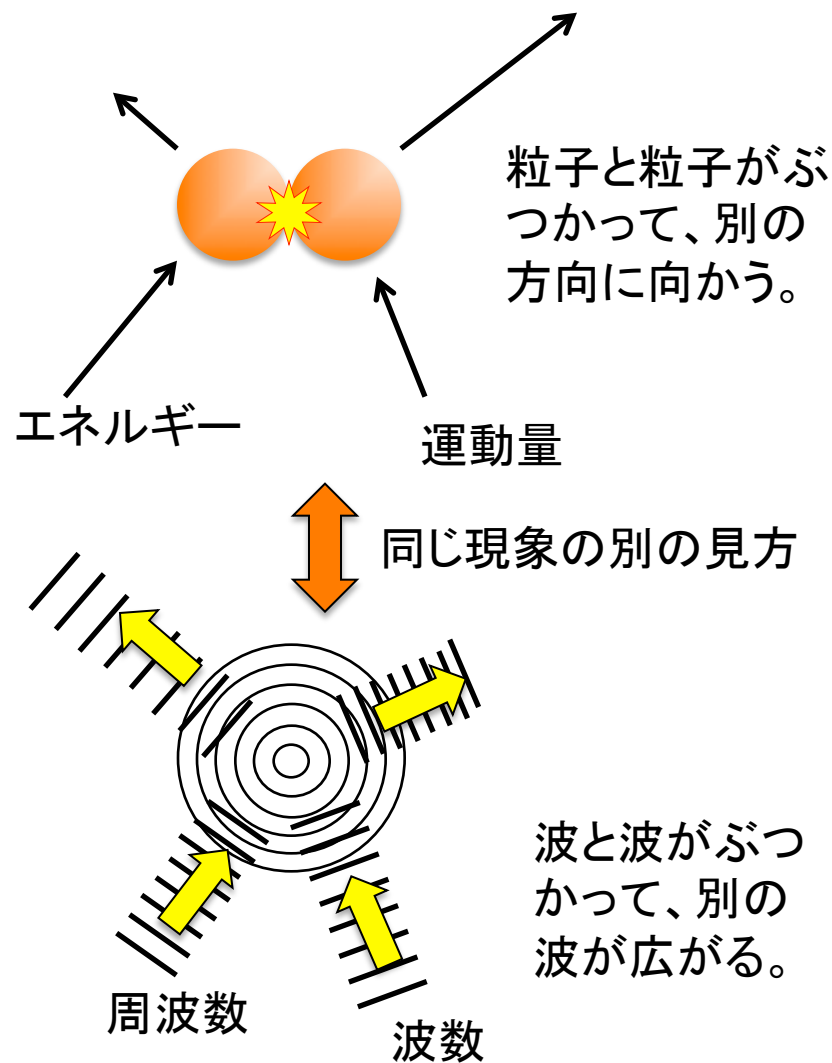
電磁気学的には電荷は打ち消し合うように分布しようとする。
水分子中の電子が偏る理由は量子力学的効果による。

量子力学

物質は波と粒子の両方の性質を持っている。

と言うより、この世の現象は全て波で、そのエネルギーが飛び飛びの値に限定されている。

その理由はまだ分かっていないが、測定の結果、得られた事実なので、信じるしかない。



量子力学という信仰

量子力学を難しいと感じるのは、日常では出会ったことのない現象が起きるからだ。

粒子が波のように干渉しあう。薄い壁を通り抜ける。
そんな現象を説明するために作ったモデルが量子力学だ。
だから、直感的に理解することはできない。ただ信じるだけだ。
理解しようとするとう失敗する。

・直進する粒子の波動関数 $\psi = A \exp j(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ 式1-1

波が指数関数 \exp で表されるのは、オイラーの定理
$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta$$

によって理解される。(考えてみよう。)

直進する粒子は平面波になるが、一般にはもっと複雑な波の形を取る。

運動量と波数、エネルギーと周波数

粒子の波動関数を $\psi = A \exp j(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ とすると、
その運動量 p は波の波数 k の \hbar 倍、
エネルギー E は周波数 ω の \hbar 倍になる。
(\hbar はプランク定数の 2π 分の 1。)

これは、運動量 p と波長 (位置) λ 、エネルギー E と周期 (時間) T が共役な物理量で、その積がプランク定数となることを意味している。

運動量 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = h(1/\lambda_x, 1/\lambda_y, 1/\lambda_z)$ 式1-2 位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 式1-3

エネルギー $E = \hbar \omega = h/T$ 式1-4 時間 t 式1-5

波の速度は光速 c で、 $\omega = c k$ 式1-6 の関係がある。

フーリエ変換で変換し合う、位置と波数、時間と周波数が、物理的な共役変数になっているのは、物理現象が波によって説明されることを端的に表している。

シュレーディンガー方程式

式1-1から運動量とエネルギーが微分演算子で計算できることが分かる。

運動量演算子 $-j\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p_x \psi$ (x,y,zとも同様) 式1-7

エネルギー演算子 $j\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = E\psi$ 式1-8 (自分で計算してみよう😊)

これらを力学の運動エネルギーの式 $E = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m}$ 式1-9
に代入すれば、次の微分方程式が得られる。

$$j\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi \quad \text{式1-10 (Schrödinger Eq.)}$$

特に、状態に時間変化がない場合は時間微分が一定値になる。これはエネルギー一定の状態を示す。(位相変化はあるので0にはならない。)

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi \quad \text{式1-11}$$

波動関数は空間2階微分方程式(ラプラス方程式)から求められる事が分かる。

球座標のラプラス方程式

シュレーディンガー方程式の時間微分項が0の場合、ラプラスの方程式になる。

$$0\psi = -\frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi \quad \text{式1-12}$$

原子の周りの波動関数を計算するには、デカルト座標(x,y,z)よりも球座標(r,θ,φ)の方がやりやすいので、微分演算子を球座標系に書き換える。

$$\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \psi = 0 \quad \text{式1-13}$$

ここで、ψをr,θ,φの関数R,Θ,Φの積と仮定すると、方程式は変数分離で、3つの式に分けられる。式1-14, 式1-15, 式1-16

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi = -m^2 \Phi \quad \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} R \right) = l(l+1)R \quad \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = \left(\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - l(l+1) \right) \Theta$$

式1-14,15の解は簡単で、それぞれ正弦波と指数関数になる。

$$\Phi = A_1 \sin(m\phi) + A_2 \cos(m\phi) \quad R = B_1 r^l + B_2 r^{-(l+1)}$$

それに対して、式1-16を解くのは難しそうだ。しかし、昔の人は偉かった。ちゃんとしたような微分方程式の一般的な解き方を用意してある。

関数Θをcos(θ)に関して多項式展開することで、関数の式を求めることができる。その結果得られた多項式をルジャンドル関数と呼ぶ。

ルジャンドル関数

変数 $z = \cos(\theta)$ として、

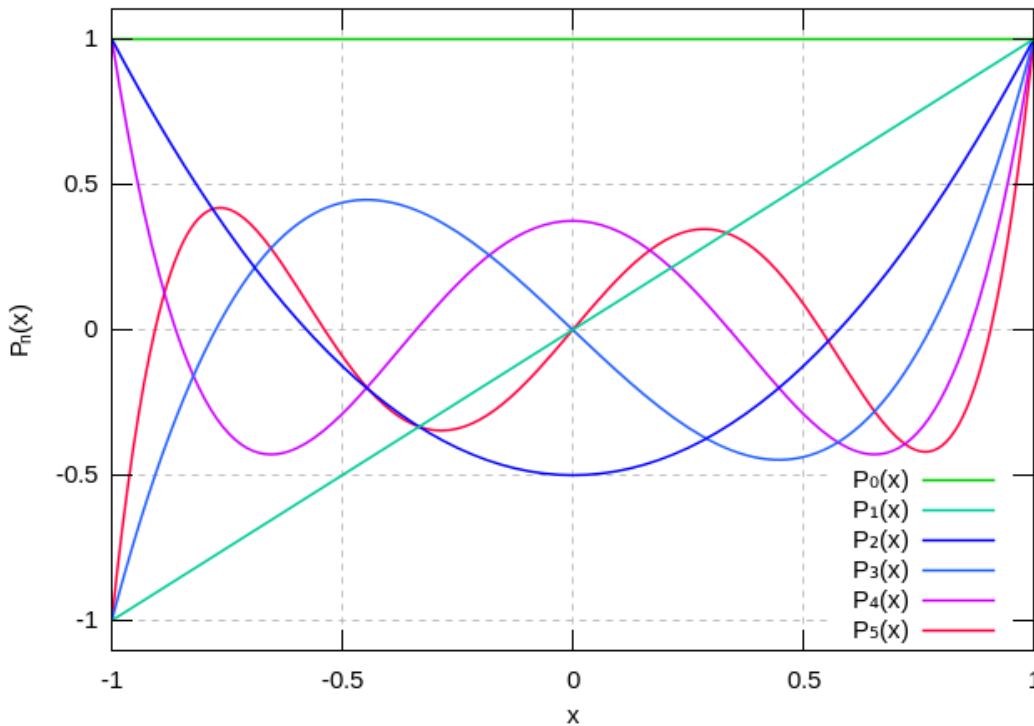
$$P_\ell^m(z) = \frac{(1-z^2)^{\frac{m}{2}}}{2^\ell \ell!} \frac{d^{\ell+m}}{dz} (z^2-1)^\ell$$

$P_\ell^m(z)$ を
ルジャンドルの陪多項式
 $m=0$ の場合の式

$$P_\ell(z) = P_\ell(z)$$

を、ルジャンドル多項式と呼ぶ。これらをまとめてルジャンドル関数と呼んでいる。

legendre polynomials



球座標系の解の形

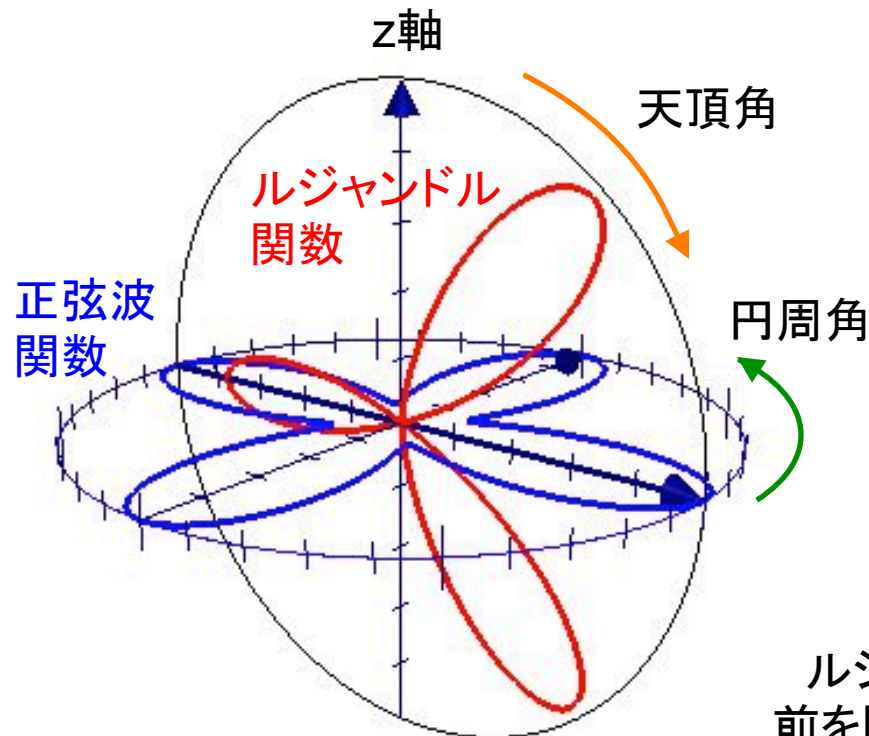
原子核の回りの電子は、球対称な電気ポテンシャルの中で空間2階微分方程式(ラプラスの方程式)の解の波動関数を作っている。

空間2階の微分方程式を球座標系で解くと、円周角回りの正弦波関数 ϕ と天頂角回りのルジャンドル関数 Θ に分解される。

何れも角度座標に対して振動する関数なので、一般に狸の尻尾のようなコブやドーナツが組み合わさった複雑な立体形状になる。

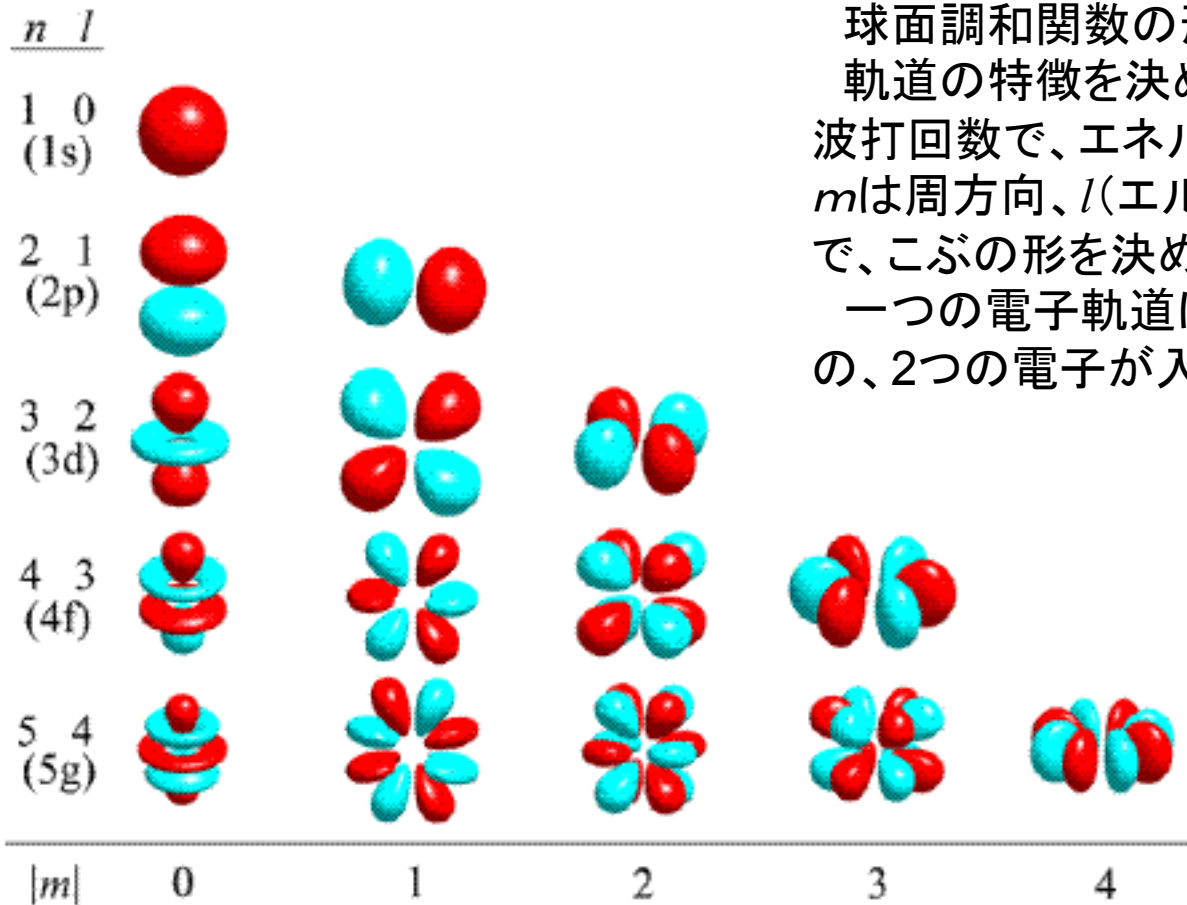
両者をまとめたものを球面調和関数と呼ぶ。

いっぽう、半径方向成分は指数関数の多項式 R となる。



ルジャンドル関数は名前を聞くと一見難しそうだが、実はZ軸に関する多項式展開に過ぎない。

水素原子の電子軌道



球面調和関数の形をいくつか見てみよう。
軌道の特徴を決める変数 n は半径方向の波打回数で、エネルギーの大きさを決める。
 m は周方向、 l (エル)は天頂角方向の波打で、こぶの形を決める。

一つの電子軌道には、スピン $+1/2$ と $-1/2$ の、2つの電子が入ることができる。

電子は n が小さい(エネルギーが低い)軌道から埋まっていく。 n が大きくなるほど軌道に節が増えて細かく分かれる。

電子軌道は、電子のエネルギー固有値に対する固有関数である。

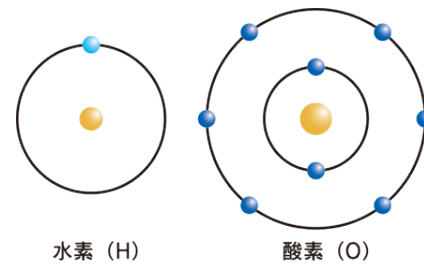
酸素と水素の電子軌道

節が多いと波長が短くなり、振動数が増えてエネルギーが上がる。また、電子はスピン $\pm 1/2$ がペアになることで安定。

水素は電子1個なので、一番エネルギーの低い1s軌道に入り、席が1個分空いていて不安定になる。

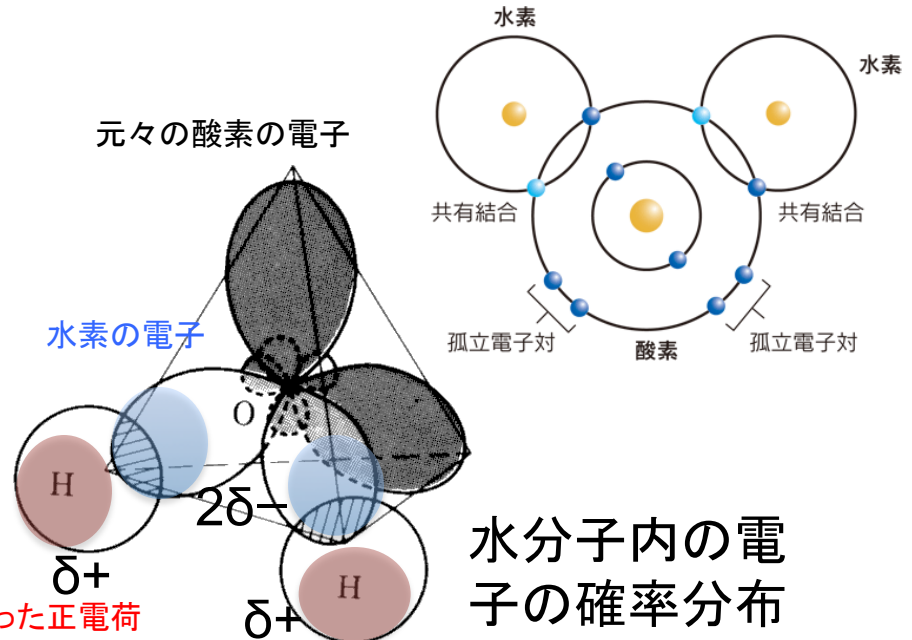
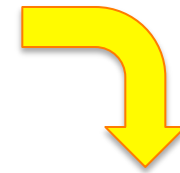
酸素は1sから埋め、2sと2pに6個まで電子が入るが、2個分空いていて電子を欲しがる。そこで水素の電子が酸素側に片寄るが、電子と原子核の間のクーロン力とバランスした位置で安定する。

電子は酸素よりに安定するため、水素原子は正に帯電し、酸素原子は負に帯電する。これを水分子の分極と呼ぶ。



● ● 電子 (負電荷 = マイナスの電荷をもつ)
● 原子核 (正電荷 = プラスの電荷をもつ)

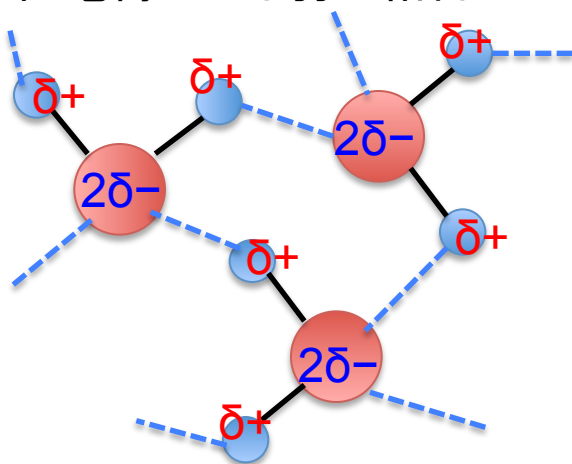
酸素の軌道に水素の電子が引き込まれる。



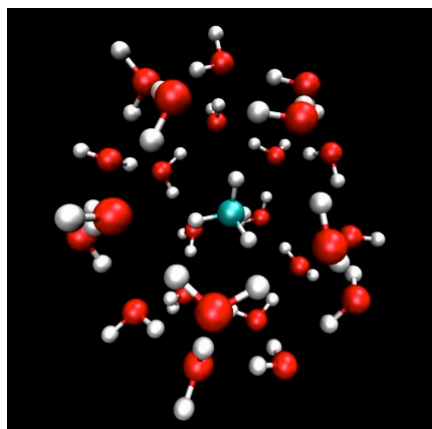
水の構造

水素結合

分極電荷による弱い結合

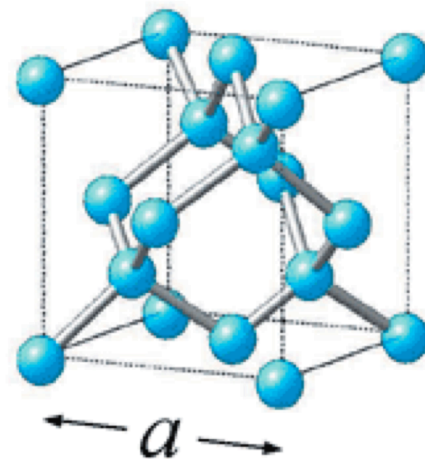


水分子は分極した酸素の負電荷と水素の正電荷の間に水素結合を作る。このため、水は液体でありながら、局所的にダイヤモンド結晶構造をとっている。このことが、水に特殊な性質を与える。



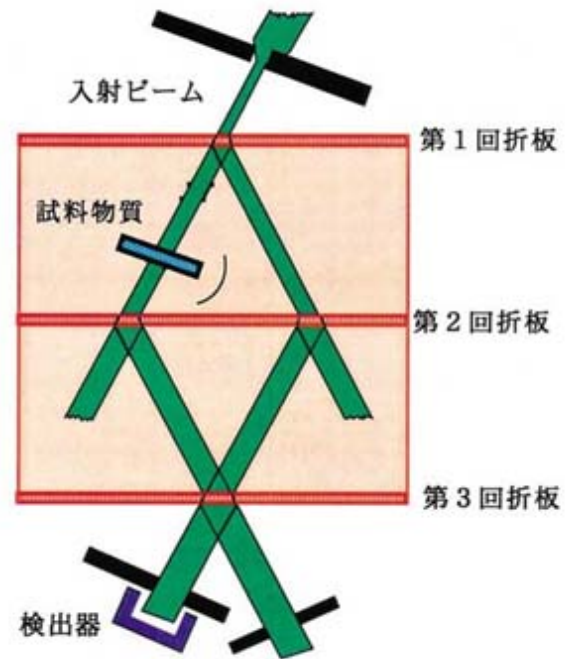
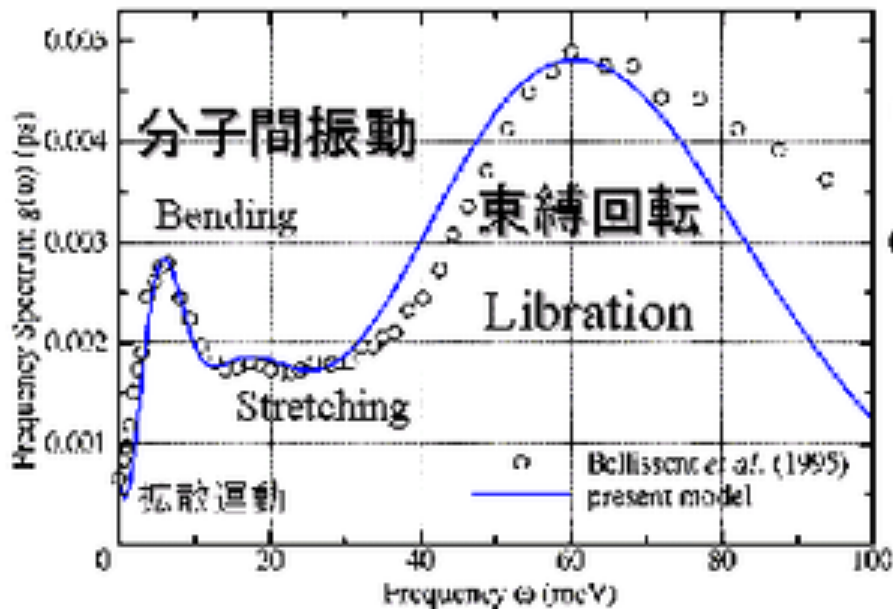
メタンハイドレート

水のカゴがメタンを取り囲んだ、メタンハイドレート。
 0°C 以上でも固体化する。



ダイヤモンド結晶

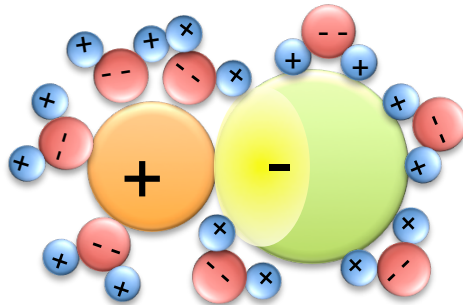
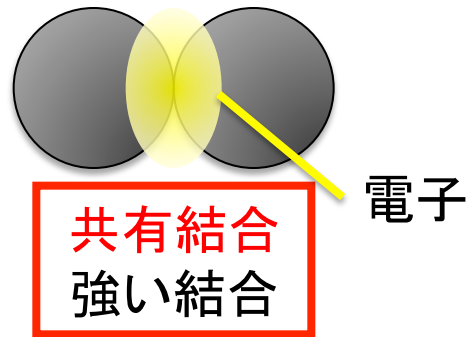
中性子回折による構造解析



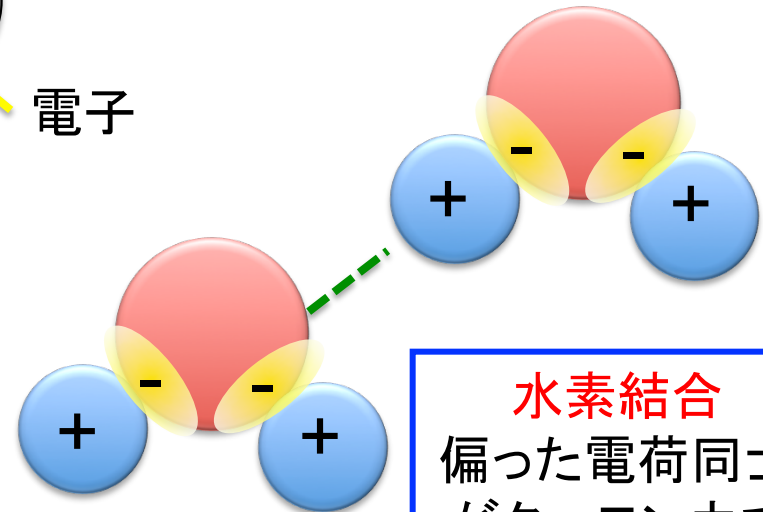
http://www.ne.t.kyoto-u.ac.jp/ja/research/introduction/laboratory/neutron_t

日本原子力研究所 先端基礎研究センター 超低温中性子散乱研究グループ 富満 廣

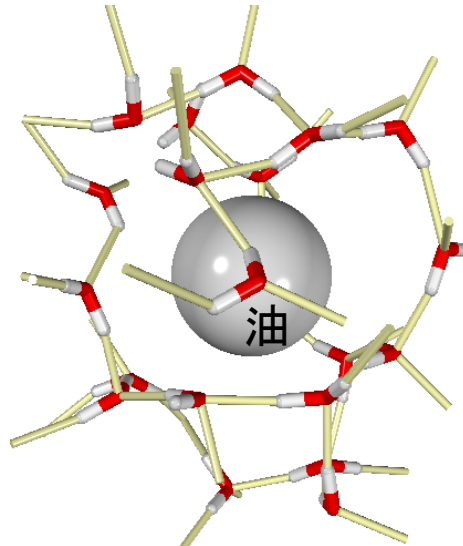
その他の弱い結合



イオン結合
電子が偏り、
水中では結合
が切れる。



水素結合
偏った電荷同士
がクーロン力で
引き合う



疎水性相互作用
水素結合によって引き合
う水から、油がはじき出さ
れることでくっつき合う。

弱い結合のエネルギー

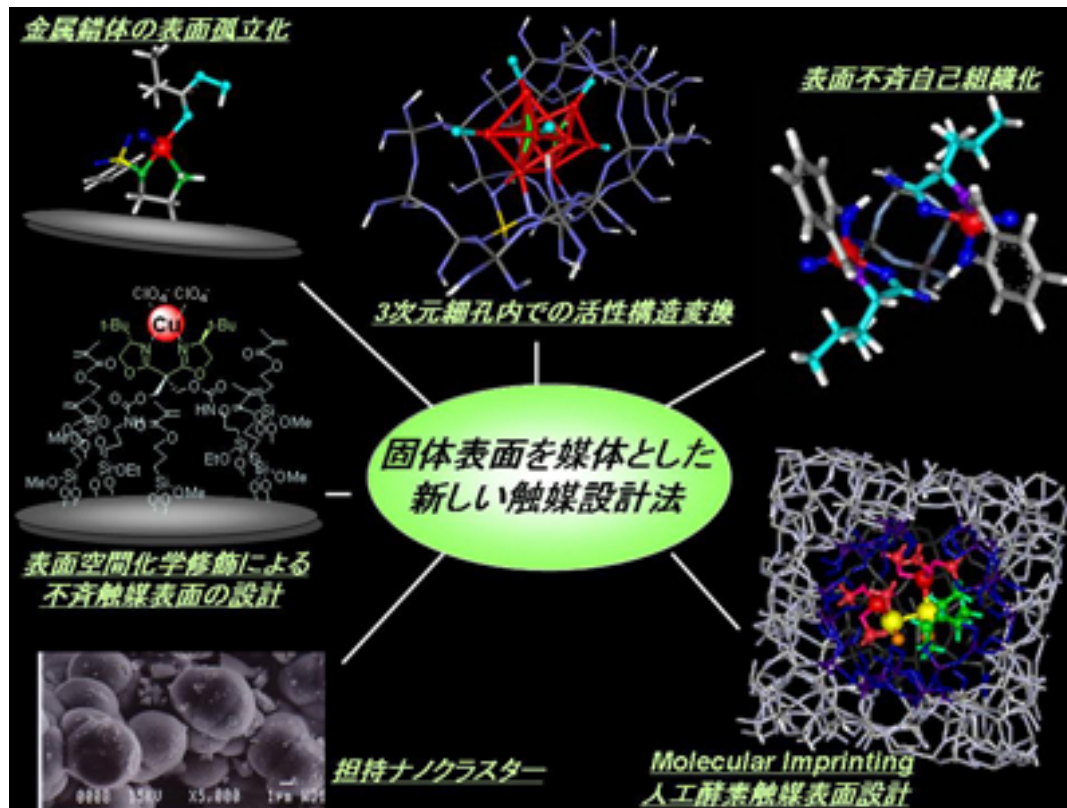
水素結合に由来する弱い結合

| 結合 | エネルギー/mol | 分子の1つのエネルギー |
|---------|-----------|-------------|
| 共有結合 | 400kJ/mol | 4eV |
| 水素結合 | <10kJ/mol | 100m eV |
| イオン結合 | <10kJ/mol | 100m eV |
| 疎水性相互作用 | <10kJ/mol | 100m eV |
| SS結合 | 400kJ/mol | 4eV |
| 熱運動 | 2.5kJ/mol | 25m eV |

生物は、水素結合に由来する弱い結合を利用して、熱振動でいどの低いエネルギーで化学構造を変えていくことができる。

触媒効果

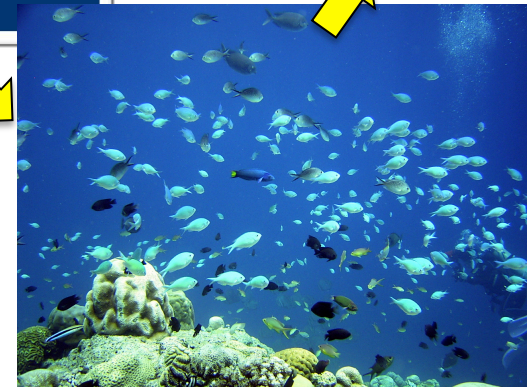
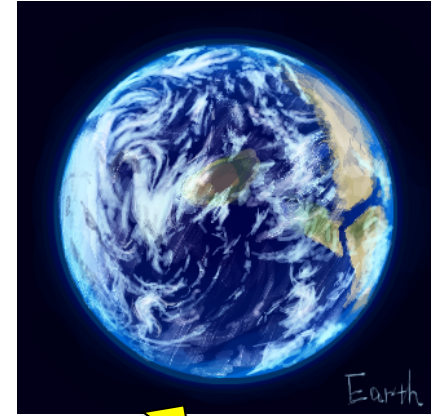
弱い結合を組み
合わせることで、
化学結合を切る
だけの電子の変
化を引き起こす。



表面の電子構造との相互作用で化学反応が進む

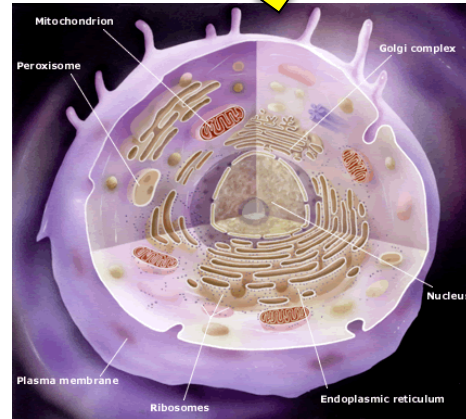
水のお陰で...

地球の環境は水の比熱のお陰で温和になる。



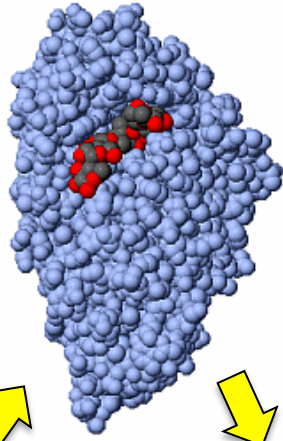
生物は水の中で/水を飲んで生きている。

細胞は体液の中で酸素と栄養を供給される。

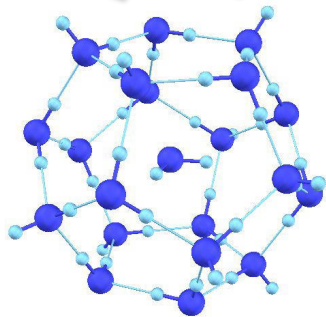
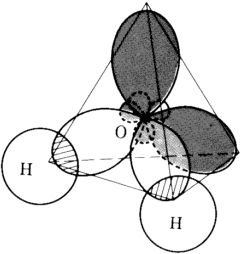


酵素反応が組み合わさって細胞が機能する。

弱い結合のお陰で酵素反応が実現する。



量子効果で水ができる。



水分子の極性が水素結合と弱い結合を可能にする。

今日はここまで



結局、なんで水は生命
にとって大切なのか、
みんなわかったか
ニャー？

波の式

正弦波はその名の通り、正弦波関数SINを使って表すことができる。
周期 T 、波長 λ の正弦波が時間 t につれて x 方向に進む場合、波の関数 ψ は

$$\psi = \sin\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)\right)$$

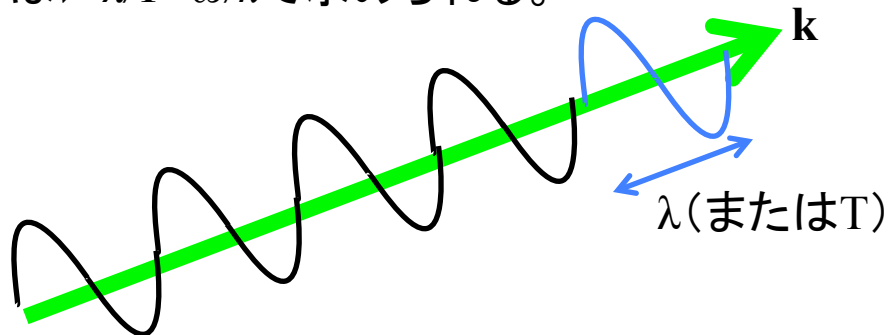
で表せる。つまり周期 T ごと、また波長 λ ごとに位相が 2π 進むのである。
ここで角周波数 $\omega=2\pi/T$ 、角波数 $k=2\pi/\lambda$ を定義すると、波の関数は

$$\psi = \sin(\omega t - kx)$$

と書き直せる。さらに一般化して3次元の波は、位置ベクトル $\mathbf{r}=(x,y,z)$ 、波数ベクトル $\mathbf{k}=(k_x, k_y, k_z)$ を定義すると、 \mathbf{k} ベクトル方向に進行する波として

$$\psi = \sin(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

で表される。波の速度 v の大きさは $v=\lambda/T=\omega/k$ で求められる。



複素数の波

実数の波はSINで表すことができた。しかし、量子論における物質波や電磁波、交流回路の電圧・電流の波は実数と虚数の成分を持つ複素数量として表される。(虚数振幅は物理的には意味はないが、計算上便利。)複素量の波を表すためには指数関数EXPを用いる。オイラーの公式によれば、虚数を変数とする指数関数は複素平面の単位円上を回転する。

$$\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\sin(\theta)$$

ただし、 j は虚数単位を表す。 θ は回転角を表す変数である。時間 t と共に角周波数 ω で回転する関数 ψ は、 t 軸上を進行すると螺旋を描く。

$$\psi = \exp(j\omega t) = \cos(\omega t) + j\sin(\omega t)$$

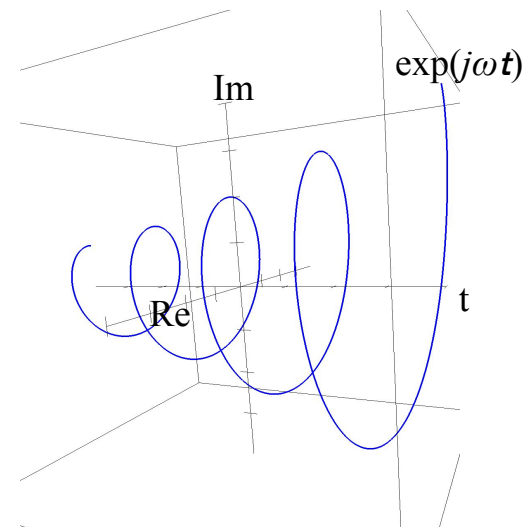
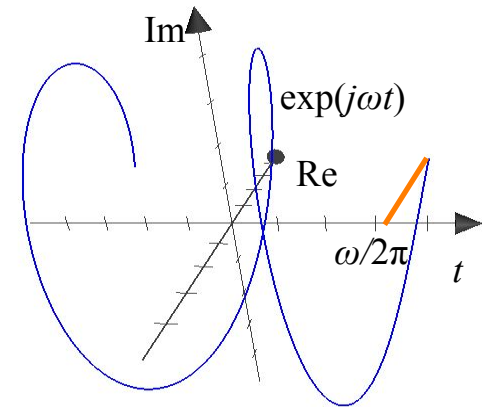
ここまで角周波数 ω は実数と考えてきたが、一般に複素数とすることもできる。 α 、 β を実数として、

$$\omega = \alpha + j\beta$$

と置き直すと、関数 ψ は指数関数と螺旋の積になる。

$$\psi = \exp(j\alpha t - \beta t) = \exp(j\alpha t)\exp(-\beta t)$$

関数の形はだんだん広がって行くか(β が負)だんだん狭まっていく螺旋になる。



解析力学的表記

ニュートンの運動方程式は3次元の直線直交座標で考えるために作られた。だから一般の非直線座標系を考えることは難しい。

一般化された座標 q_i で運動方程式を考える際には、運動方程式はラグランジアン L を最小にする位置 q 、運動量 p の組み合わせで決まる。

$$L = T - V \text{ (運動エネルギー } T \text{ と位置エネルギー } V \text{ の差)}$$

この式の L は**作用**の次元を持つ。**作用**は、波動関数の位相の進行量。プランク定数 h の次元。共役な座標と運動量の積。様々な意味をもつが、**物理現象の進行の程度を表す量**、と考えてはどうだろうか？

また、エネルギーの演算子ハミルトニアン $H=T+V$ を使うと、

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

の形で運動方程式を表せる。

なぜそうなるか、知りたい人には解析力学の教科書を読んでもらうとして、運動方程式はキレイな連立1階の微分方程式になってしまう。

しかし、本当に重要なことは、式が座標系に依存しないこと。と、運動が L と H の2つの演算子で決定できることだ。

共役な物理量

何でラグランジアンやハミルトニアンなんて面倒なモノを使うのか？
実は、共役な座標 q と運動量 p は、波動関数の座標 r と波数 k に相当する。

$$q=r \quad p=\hbar k$$

これは偶然ではなく、逆に我々が波の波数を運動量として認識しているだけである。そして、時間も座標の一つなので共役量が存在する。

$$t=t \quad E=\hbar\omega$$

時間 t の共役量はエネルギー E で、波数に当たるのは角周波数 ω である。

時間でも空間でも、座標と共役量(周波数・波数)の積は位相を表す量になる。それにプランク定数を掛けると、まさに「作用」の大きさを表す。

実は、世の中の物理現象は波動関数の位相変化＝作用によって、進行している。ラグランジアンによる表記はこのような直感的イメージにつながる面もある。

物理現象には作用以外にもエネルギーなど様々な保存量があり、それらの組み合わせが世の物理現象の進行を決めている。

全ての現象は波である。

電場などの、力を伝える【場】は波を発生させ、伝えることができる。そして全ての物質も波の性質を持つ。つまり、全ての物理現象は波の形を取っている。

だとすれば、波の性質を数学的に理解すれば、あらゆる物理現象を波として考え、説明することができるはずだ！実際に、シュレーディンガーはあらゆる現象を波動関数で表す方程式を作り出した。

波を道具として使うとき、重要な数学的概念がフーリエ変換だ。

電子の波

電子も当然波動の性質をもつので、波の方程式である2階の空間微分であるラプラスの方程式(またはその変形)に従う。これを一般に解くと、座標系によって異なる波動関数に分解される。

直線直交座標系(カルテシアン・コーディネート)では x, y, z 3方向の平面波。

円筒座標系(シリンダリカル・コーディネート)では平面波、円周方向の波、とベッセル関数。

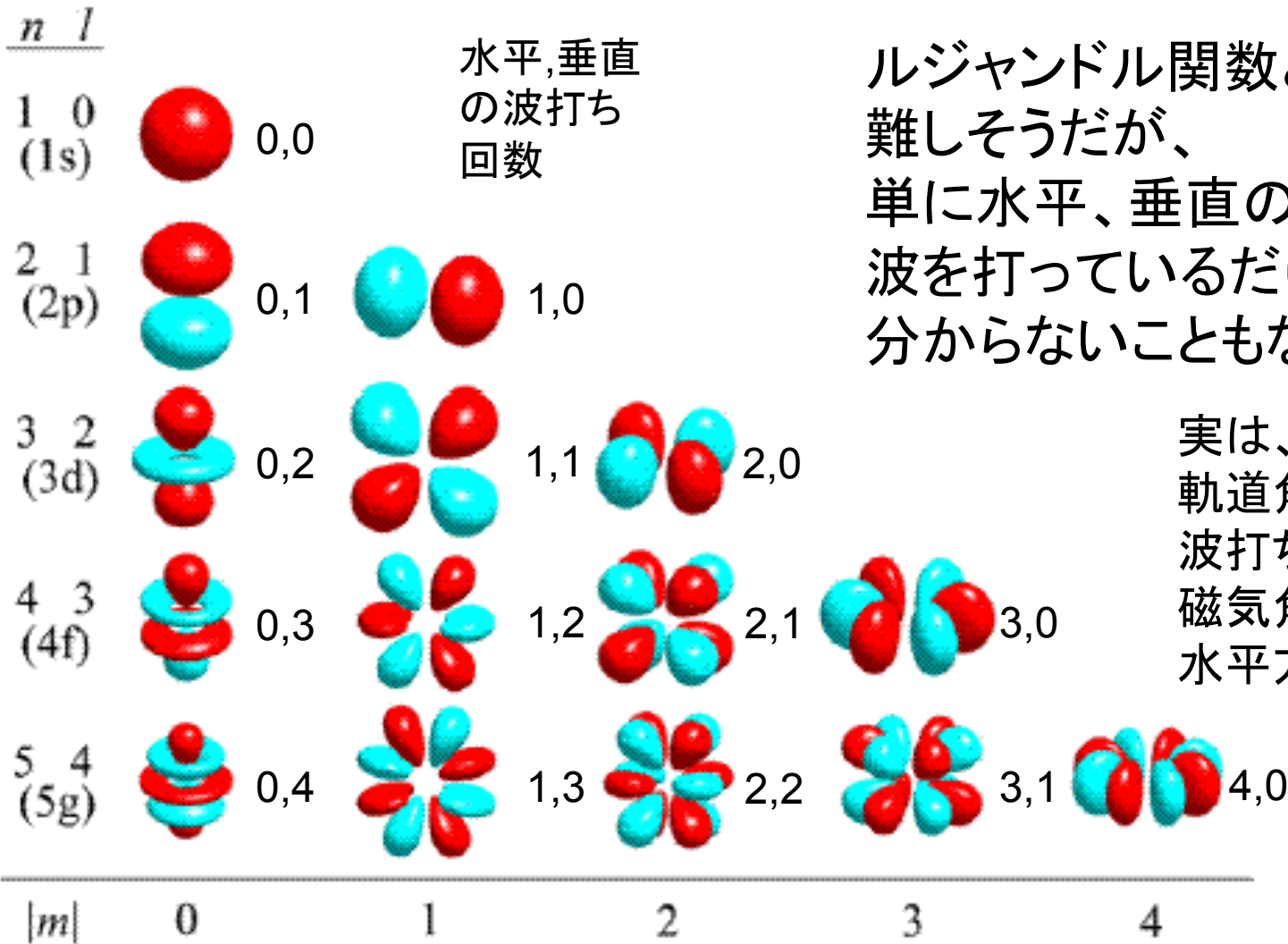
球座標系(スフェリカル・コーディネート)では振動する指数関数と円周方向の波、ルジャンドル関数。

原子の周りの電子は球対称な電気ポテンシャル中で運動するので、球座標系の関数に展開される。特に個々の電子軌道は、動径関数 $R(r)$ と、円周方向の波 $\Phi(\varphi)$ ・ルジャンドル関数 $\Theta(\theta)$ の積、 $R\Phi\Theta$ が作る固有関数である。その形はしばしば電子雲として紹介される。特に $\Phi\Theta$ は球関数と呼ばれる。

球座標で求めた軌道はあまり空間的対称性が良くない。本当は金平糖の様に、全ての方向に均等に振動する方が安定なはずだ。しかし、球関数は円周 φ 方向の波と θ 方向の波の積で、空間的に均等にはならない。実際の電子軌道計算では複数の球関数を組み合わせることで、均等な波を作ることができる。



電子軌道の形



水平,垂直
の波打ち
回数

ルジャンドル関数と聞くと
難しそうだが、
単に水平、垂直の円周方向に
波を打っているだけ、と見れば
分からないこともない？

実は、
軌道角運動量 l は
波打ち数の総和
磁気角運動量 m は
水平方向の波打ち数
になっている。

波の数=波数が
運動量になって
いる。

今日の課題

水は強い極性を持った分子である。その極性の強さが、生物現象にどのように関わり、役立っているのかを、説明せよ。

関連キーワード

- ・物質の溶解
- ・触媒作用
- ・水素結合(弱い結合)