

生物量子化学概論

1. ガイダンス
2. NMRの装置概要、歴史、スペクトルの例
3. NMRからわかること、最新の研究例
4. ベクトルモデルを用いた原理説明
5. 量子力学を用いた原理説明
6. パルスとフーリエ変換
7. 化学シフトとJ結合
8. 密度行列
9. 密度行列を用いたパルスNMR法の計算
10. 2次元NMR、3次元NMR
11. タンパク質の3次元構造決定の手順
12. 3次元構造の評価とグラフィックス

物理学における量

大きさと方向の両方によって定められる量： ベクトル

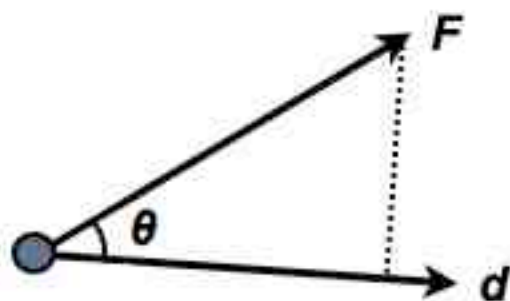
例) 速度、加速度、力、電場、磁場 A, B, \dots

大きさだけによって定められる量： スカラー

例) 質量、エネルギー、電荷量、温度、電気抵抗 a, b, \dots

ベクトルのスカラー積 (内積)

$$A \cdot B = |A| |B| \cos \theta$$

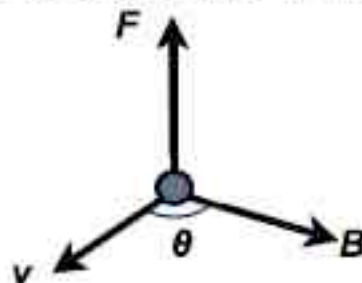


例) 質点に一定の力 F が働いているとき
この質点を d だけ動かすのに力 F が
する仕事量 W : $W = |F| |d| \cos \theta$

ベクトルのベクトル積 (外積)

$$A \times B = |A| |B| \sin \theta c$$

(注. c は C 方向の単位ベクトル)



例) 磁場 B 中を速度 v で動く荷電粒子
(電荷 q) に働く力 (ローレンツ力) F :
 $F = |q| v B \sin \theta$

ベクトルのスカラー積（内積）について、次のことが成り立つ。

1) A と B が直交 ($\theta = \pi/2$) しているとき、 $A \cdot B = 0$ 。

逆に、 $A \cdot B = 0$ ならば A と B は直交している。

2) 交換則 $A \cdot B = B \cdot A$

3) 分配則 $A \cdot (B + C) = A \cdot B + A \cdot C$

4) a をスカラーとして、 $a(A \cdot B) = (aA) \cdot B = A \cdot (aB)$

5) $i \cdot i = j \cdot j = k \cdot k$ (i, j, k は長さが 1 の単位ベクトル)

6) $A = A_x i + A_y j + A_z k$, $B = B_x i + B_y j + B_z k$ ならば、

$$A \cdot B = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z$$

ベクトルのベクトル積（外積）について、次のことが成り立つ。

1) A と B が平行 ($A = B$ 、 $\theta = 0$) のときに、 $A \times B = 0$ 。

逆に、 $A \times B = 0$ ならば A と B は平行である。

2) $A \times B = -B \times A$ (ベクトル積では順序を勝手に変えられないことに注意)

3) $A \times (B + C) = A \times B + A \times C$

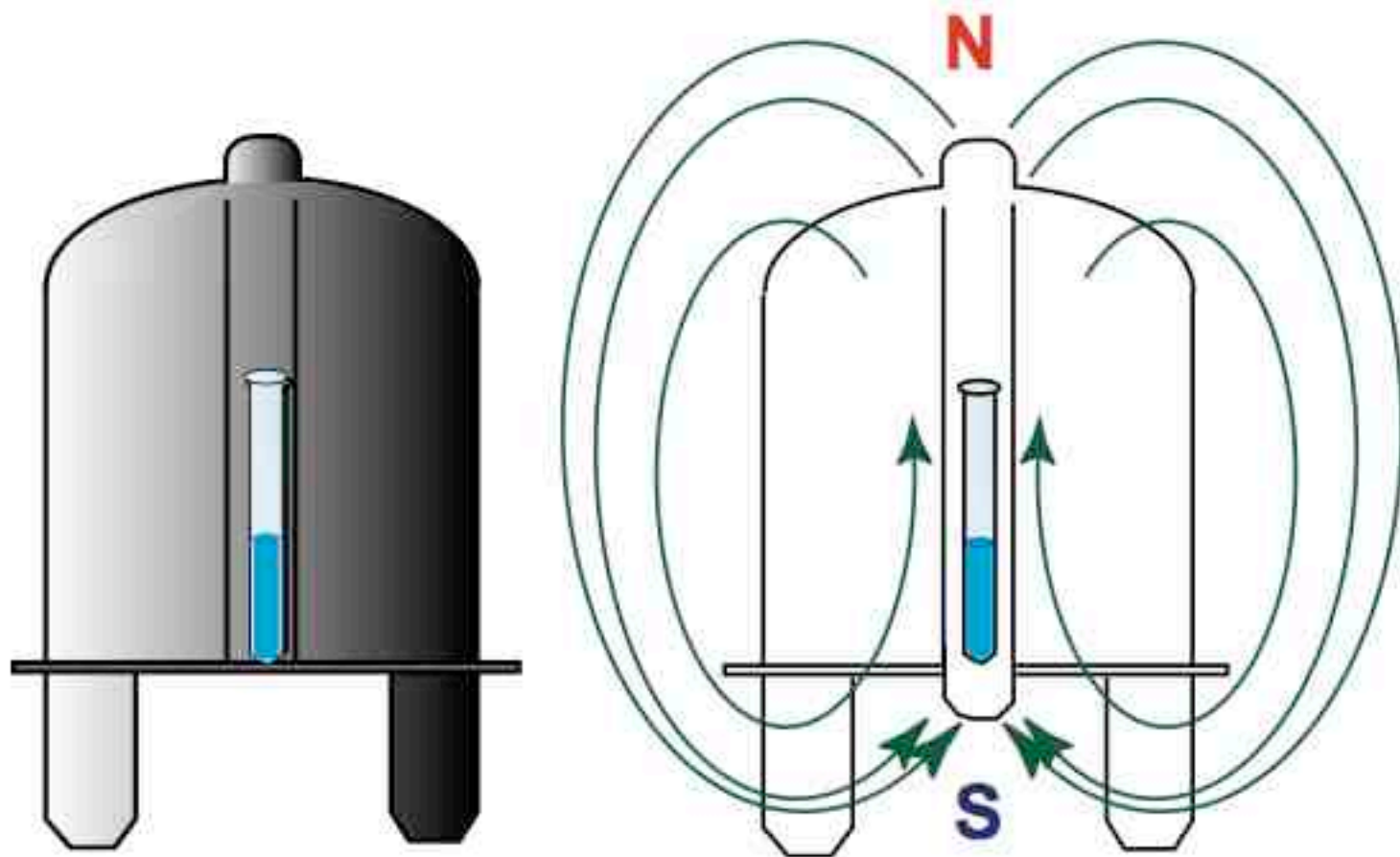
4) a をスカラーとして、 $(aA) \times B = a(A \times B) = A \times (aB)$

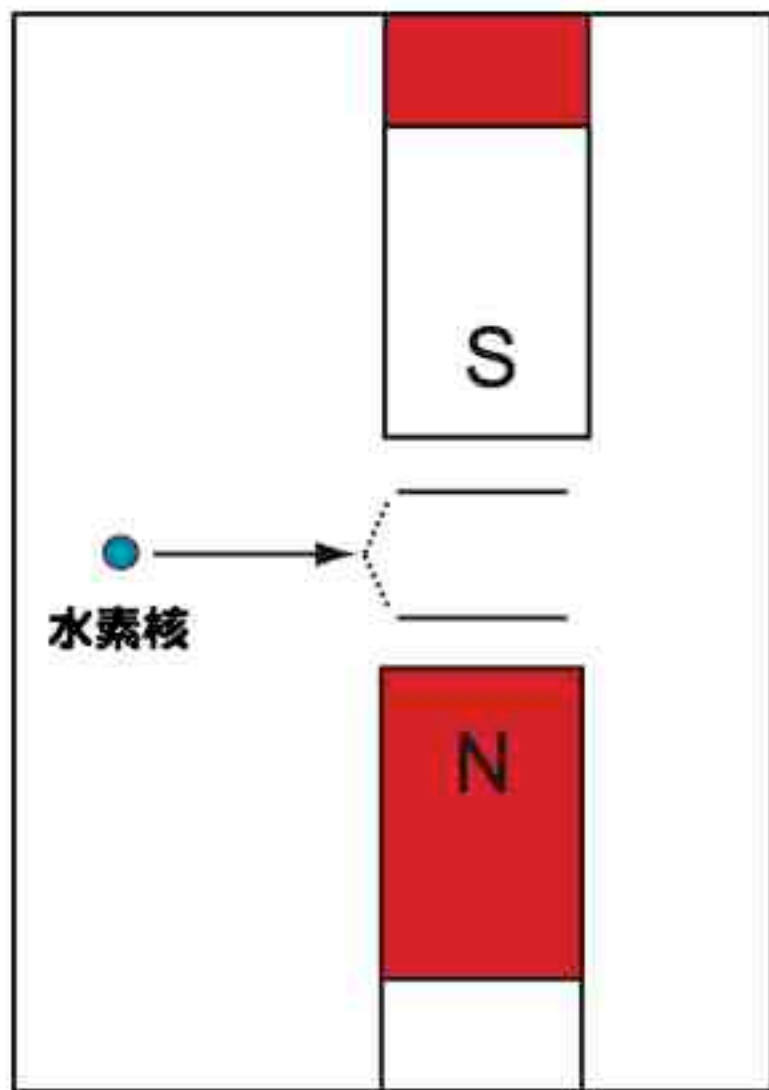
5) $i \times i = j \times j = k \times k = 0$ 、また $i \times j = k$ 、 $j \times k = i$ 、 $k \times i = j$

6) $A = A_x i + A_y j + A_z k$ 、 $B = B_x i + B_y j + B_z k$ ならば、
 $A \times B = (A_y B_z - A_z B_y) i + (A_z B_x - A_x B_z) j + (A_x B_y - A_y B_x) k$
行列式を用いると、

$$A \times B = \begin{vmatrix} A_y & A_z \\ B_y & B_z \end{vmatrix} i + \begin{vmatrix} A_z & A_x \\ B_z & B_x \end{vmatrix} j + \begin{vmatrix} A_x & A_y \\ B_x & B_y \end{vmatrix} k = \begin{vmatrix} i & j & k \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix}$$

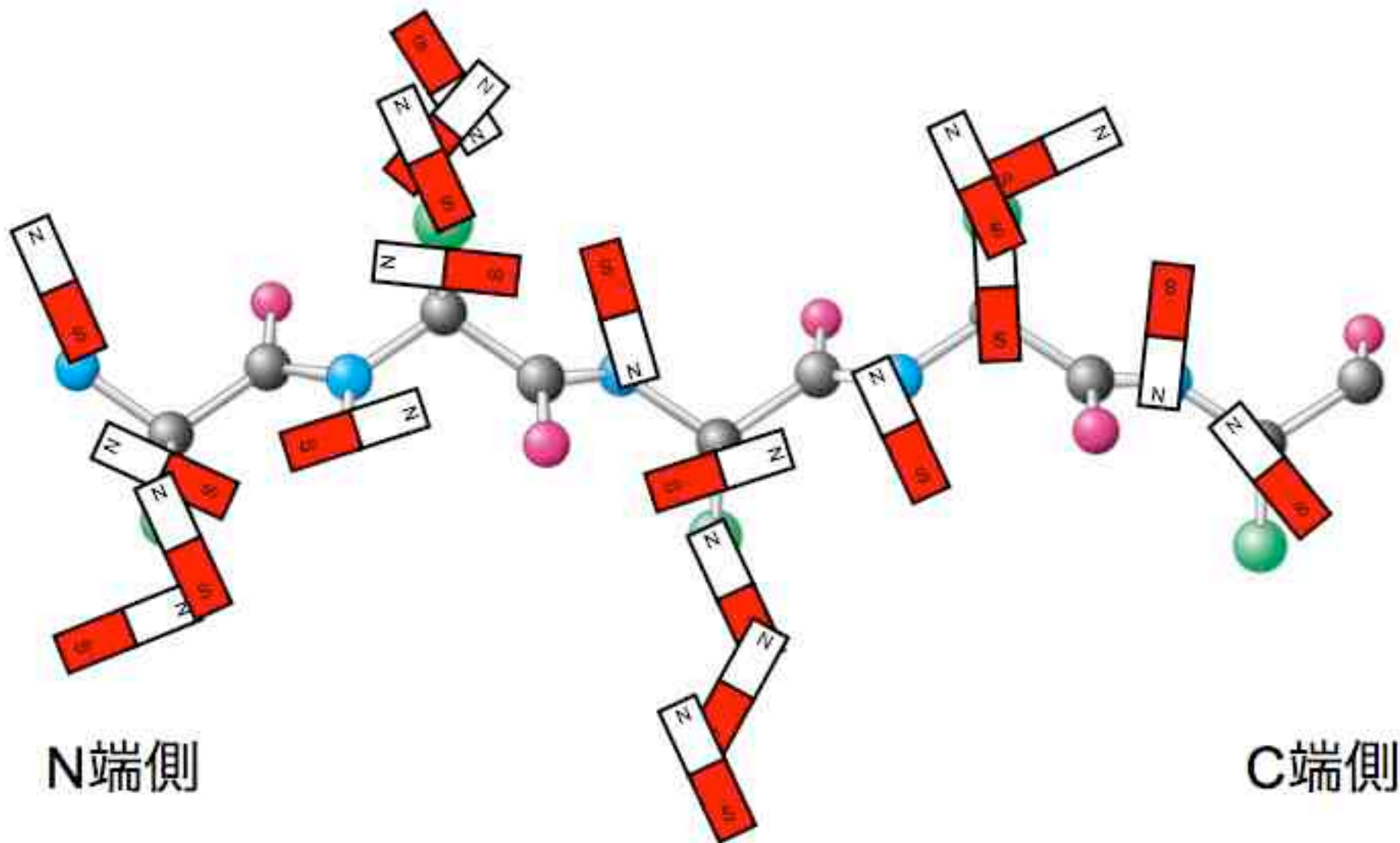
高磁場中に置くことで、磁石としての原子核の量子的性質を観測する事ができる。





**水素の原子核は
磁束密度B方向
に量子化する。**

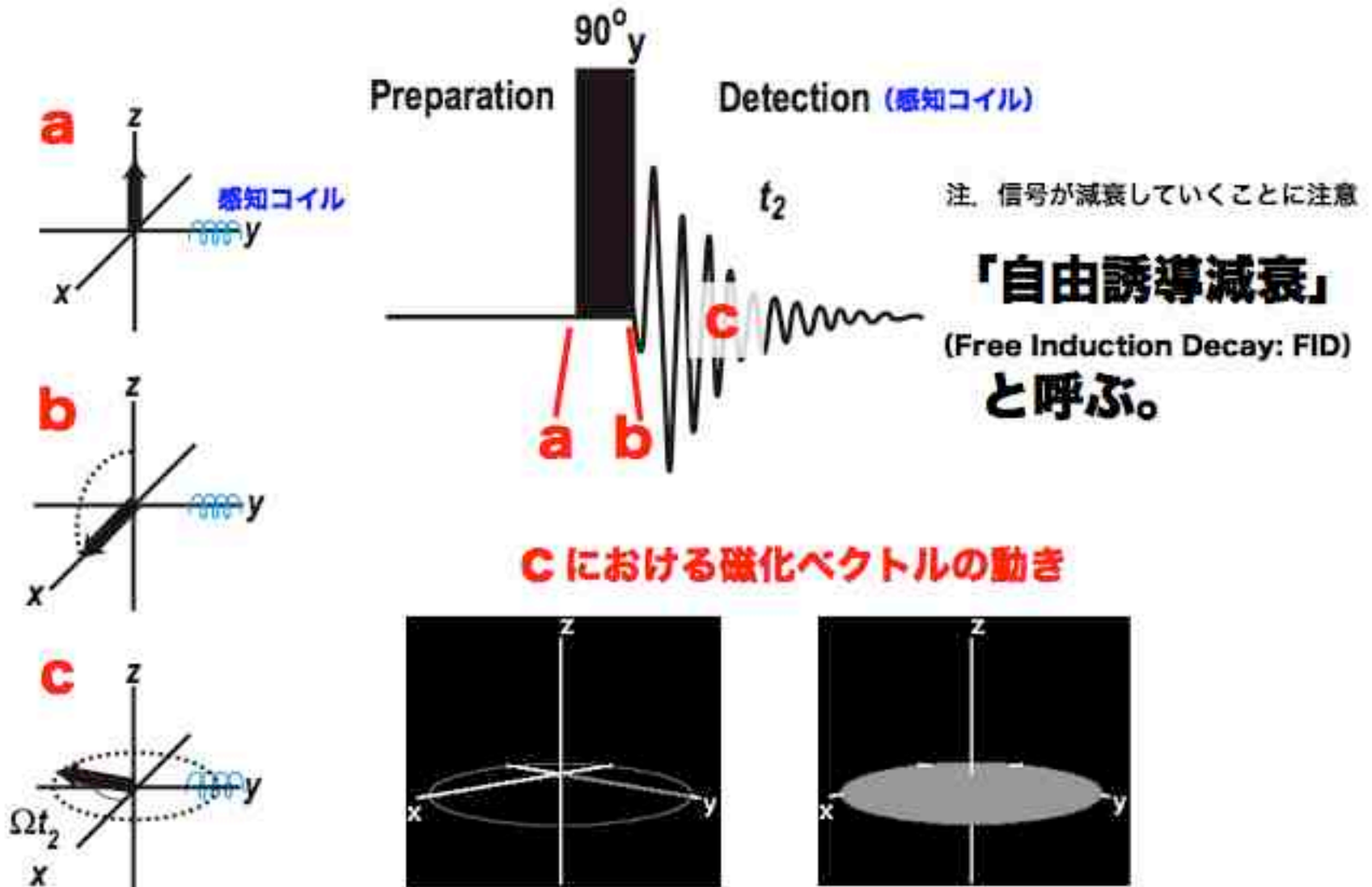
水素原子は磁場中において量子的ふるまいをする



N端側

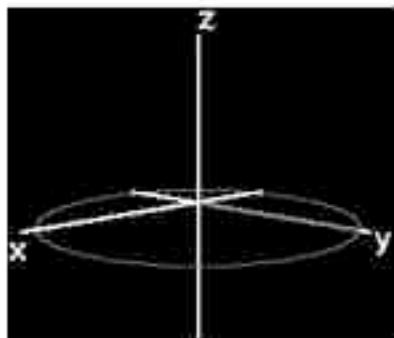
C端側

核磁気共鳴 (NMR) 実験のイメージ

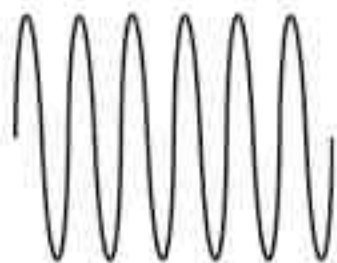


化学シフトに関するイメージ

90°パルス後の磁化ベクトルの動き

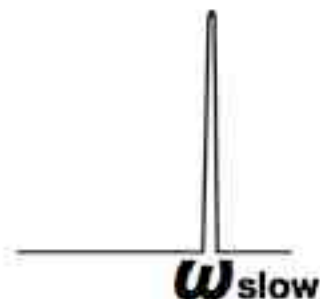


$$\omega = \gamma H_{\text{有効}}$$



FID信号

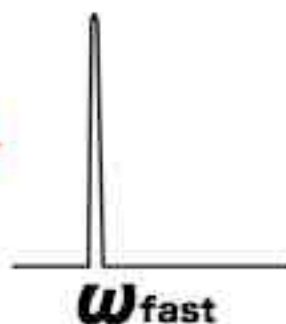
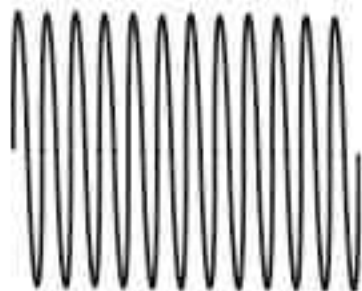
フーリエ変換



NMR信号

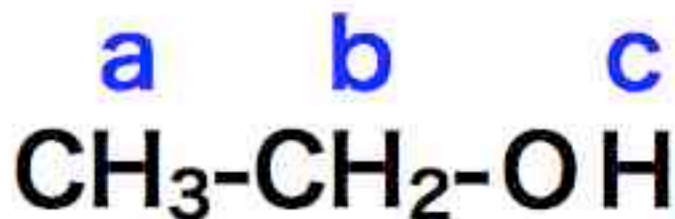
核環境の違いに
依存して、
回転周波数が
変わる。

||



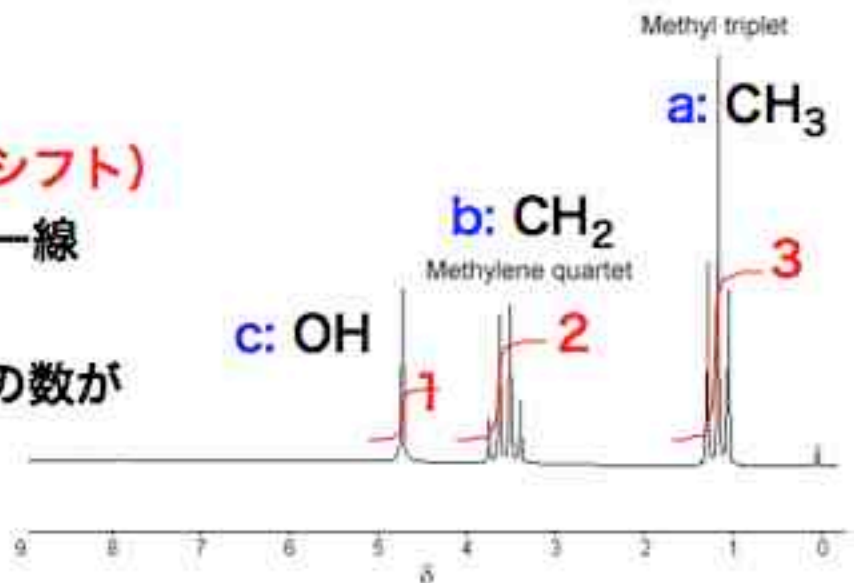
”化学シフト”
と呼ばれる

NMRスペクトルの例 (1)



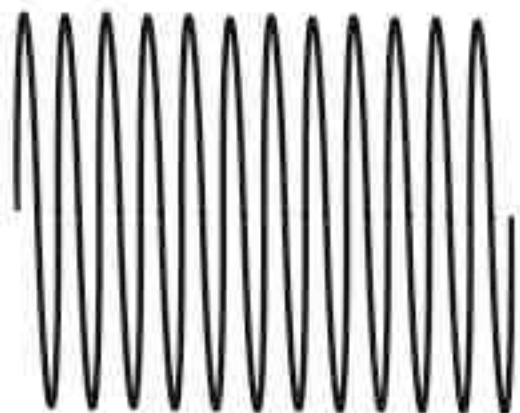
ピーク面積比
a : b : c = 3 : 2 : 1

1. 3種類の異なる水素がある (化学シフト)
2. aは3重線、bは4重線、cは単一線 (スピン結合)
3. 各ピークの積分比から、水素原子の数が分かる。



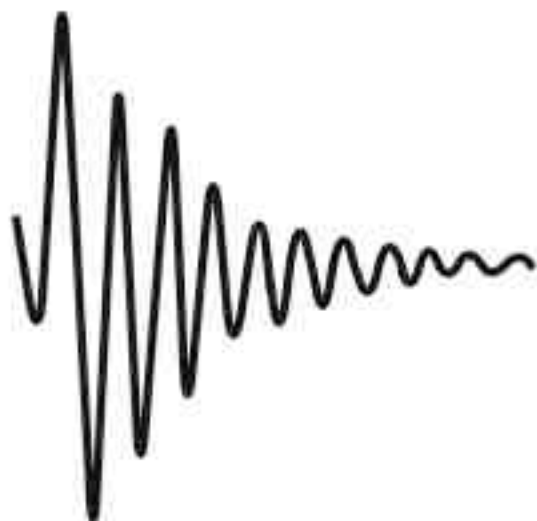
エタノールの¹H-NMRスペクトル

“緩和時間（分子運動）とNMRの関係” についてのイメージ



周波数は同じとする

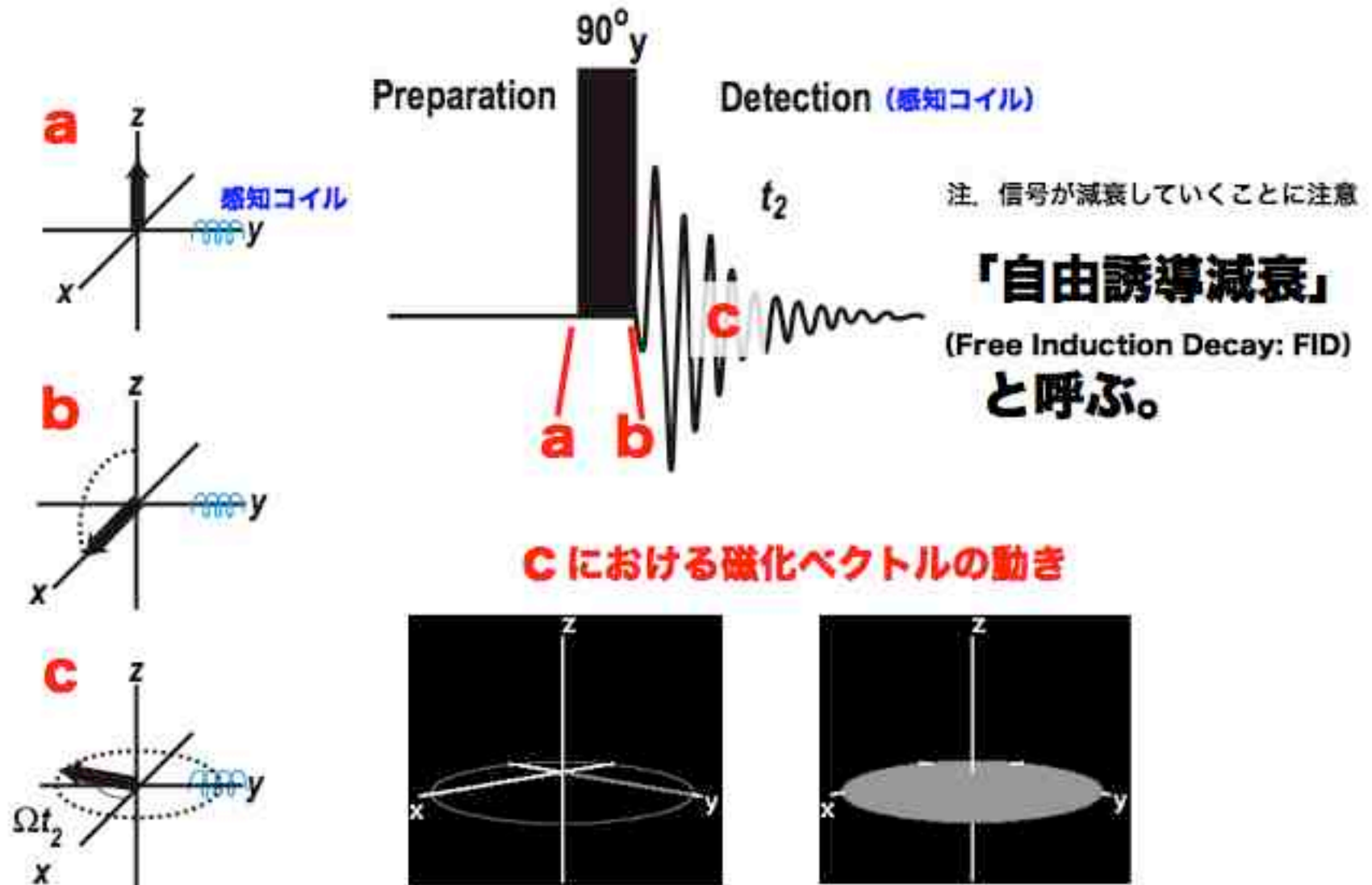
フーリエ変換



フーリエ変換



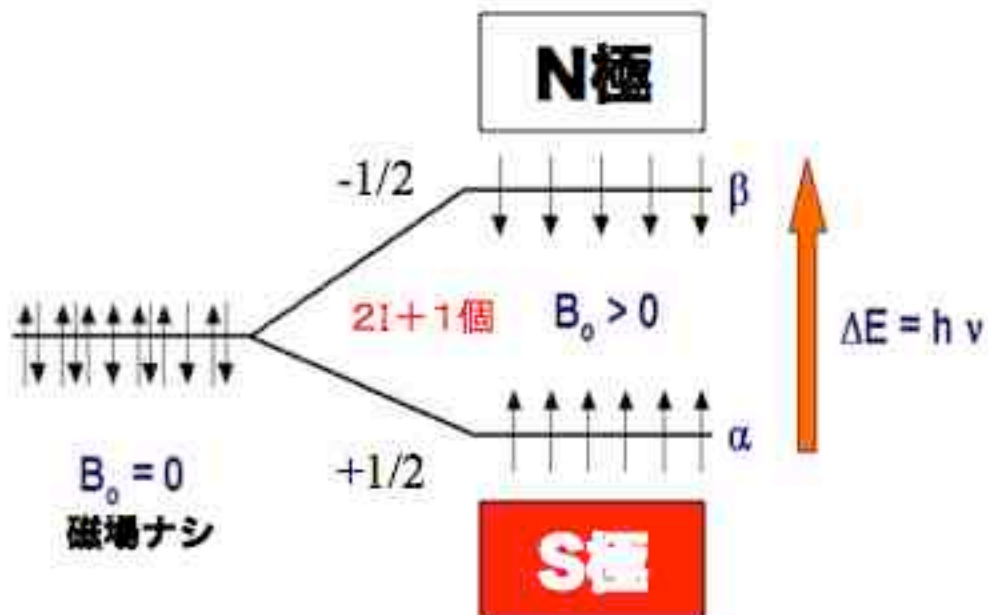
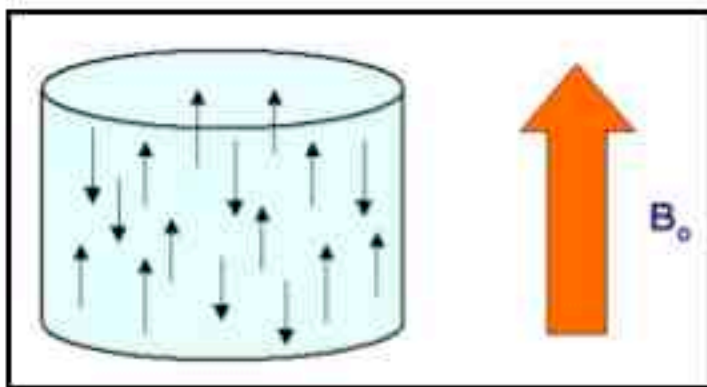
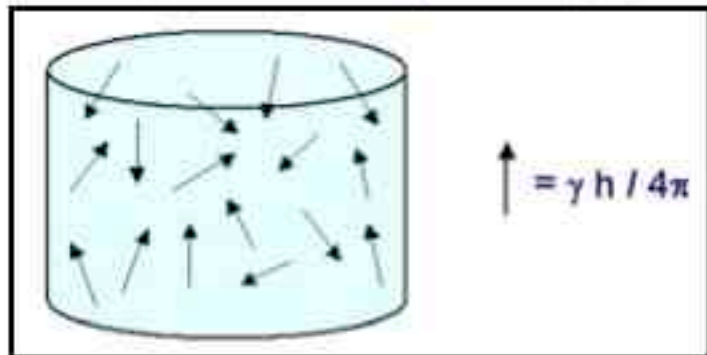
核磁気共鳴 (NMR) 実験のイメージ



NMR信号の正体

核磁気モーメント μ をもつ核が磁場中にあると、そのモーメントは固有のエネルギー準位に分裂する

核スピン $I=1/2$ の場合



核磁気モーメント μ は核スピンの比例

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma h}{2\pi} \mathbf{I}$$

$$\bar{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\frac{\gamma h}{2\pi} B_0 I_z$$

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 = \frac{\mu}{I} B_0 = h\nu$$

γ は磁気回転比 (gyromagnetic ratio)

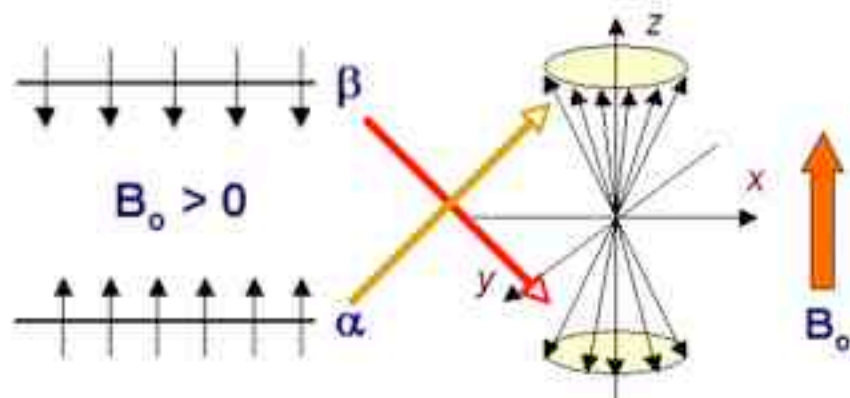
共鳴

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 = h\nu_0$$

の関係から、
NMRの共鳴条件は

$$2\pi\nu_0 = \omega_0 = \gamma B_0 .$$

γ は核種に依存するので
核によって共鳴周波数は
異なる。



感度

α と β スピンの数の比が感度になる。
スピンはBoltzman分布に従うので
それぞれの数を N_α 、 N_β とすると

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) .$$

上式をTaylor展開すると、

$$\begin{aligned} \frac{N_\alpha}{N_\beta} &\approx 1 + \frac{h\nu}{kT} \\ &= 1 + \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 500 \times 10^6}{1.381 \times 10^{-23} \times 300} \\ &= 1 + \frac{3.313 \times 10^{-25}}{4.143 \times 10^{-21}} = 1 + 8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

10万個に8個だけ α が多く存在する。

核種による感度の違い

例えば、 ^{13}C と ^1H の感度の違いは？

感度は、

- (1) 磁気モーメント μ の大きさ
- (2) 平衡状態のスピン分布の差($N_\alpha - N_\beta$)
- (3) コイルの感受性に依存する。



ほぼ γ の3乗に比例する

$$\gamma_{^1\text{H}} = 2.675 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$\gamma_{^{13}\text{C}} = 0.673 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

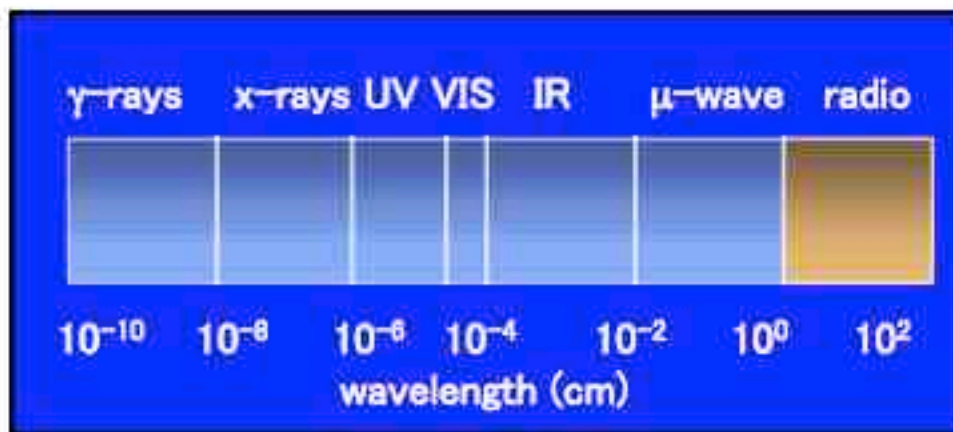
(1) ^{13}C の γ^3 は、 ^1H の γ^3 の約1/64になる。

(2) さらに ^{13}C の天然存在比は1.1%である。

この為、実際の ^{13}C の感度は ^1H の1/6400になる。

NMRの共鳴周波数とエネルギー

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \frac{2.675 \times 10^8 \times 11.7}{2\pi}$$
$$\approx 500\text{MHz} \Rightarrow \lambda = 60\text{cm} \leftarrow \frac{c}{\nu}$$



通常分光法に比して
4~10桁も低エネルギー

巨視的磁化（スピンの集合）の運動方程式（Bloch方程式）

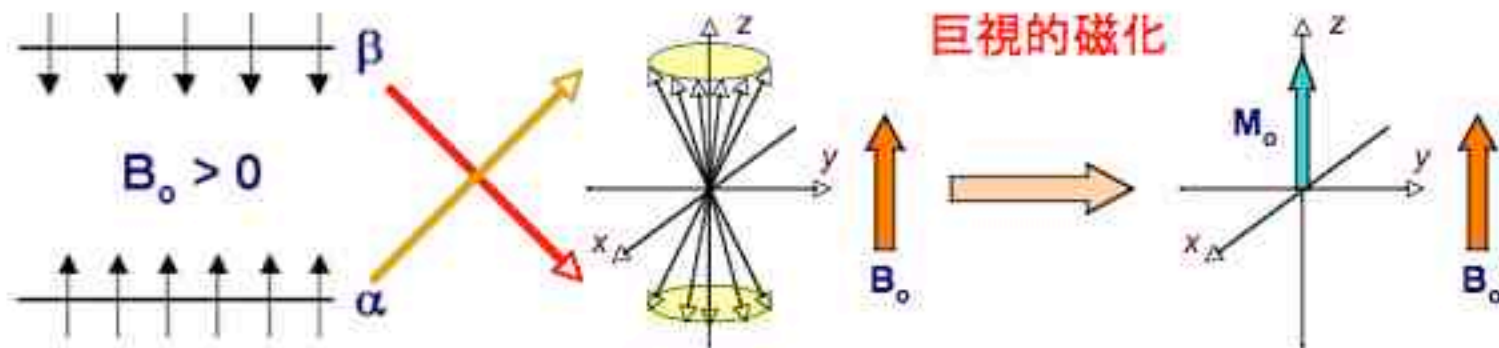
$$\sum \bar{\mu} = M_0 \quad \text{と} \quad \text{考えて} \quad \frac{d\bar{\mu}}{dt} = \gamma \bar{\mu} \times \bar{B}_0 \quad \text{を} M_0 \text{で表す。}$$

ゆえに、

$$\frac{dM_0}{dt} = \gamma M_0 \times B_0$$

ここで、太字はベクトルを表す。

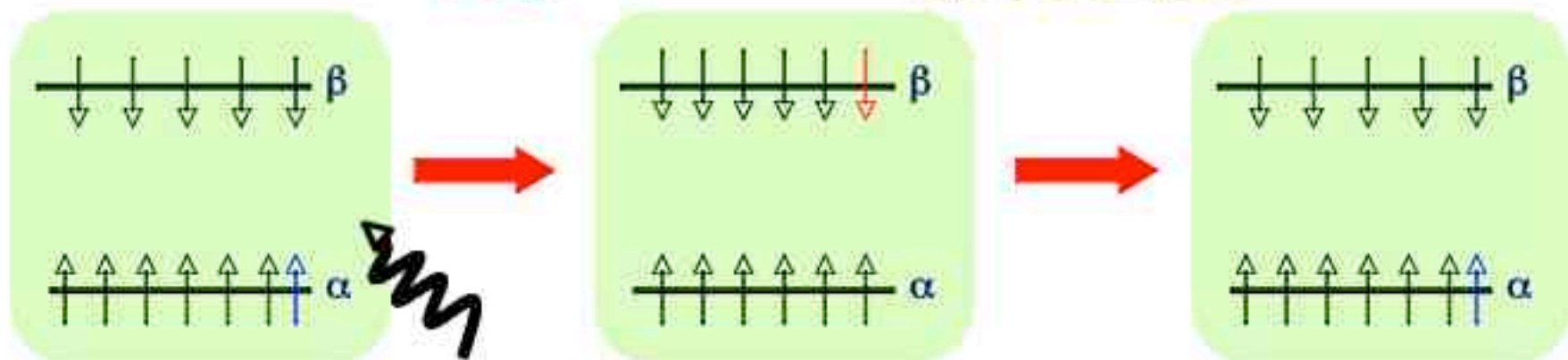
スピン分布と巨視的磁化との対応（共鳴現象の視覚化）



スピン分布と巨視的磁化との対応（共鳴現象の視覚化）

共鳴

熱平衡に戻る



$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 = h\nu_0 = \hbar\omega_0$$

