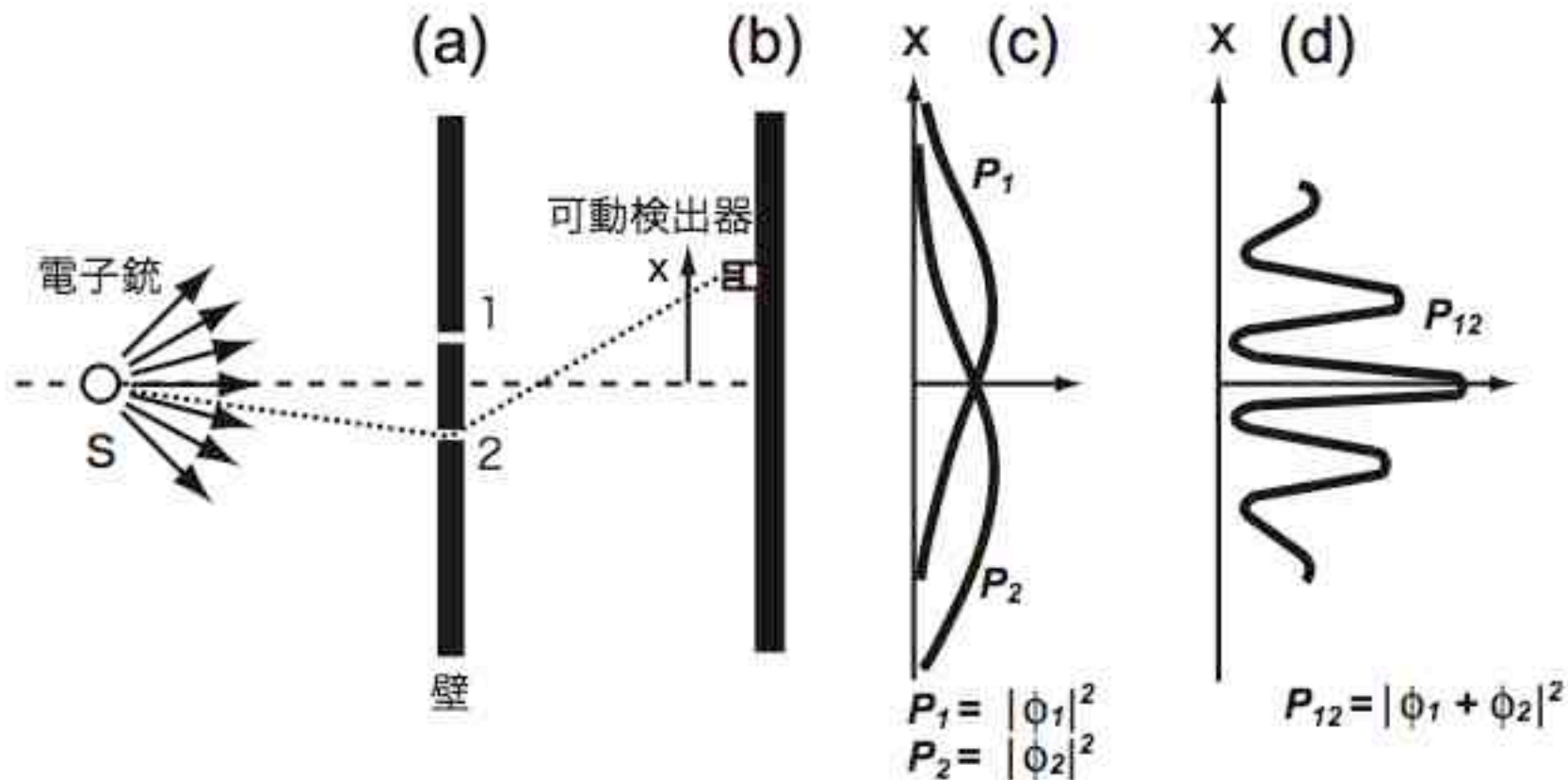


# 生物量子化学概論

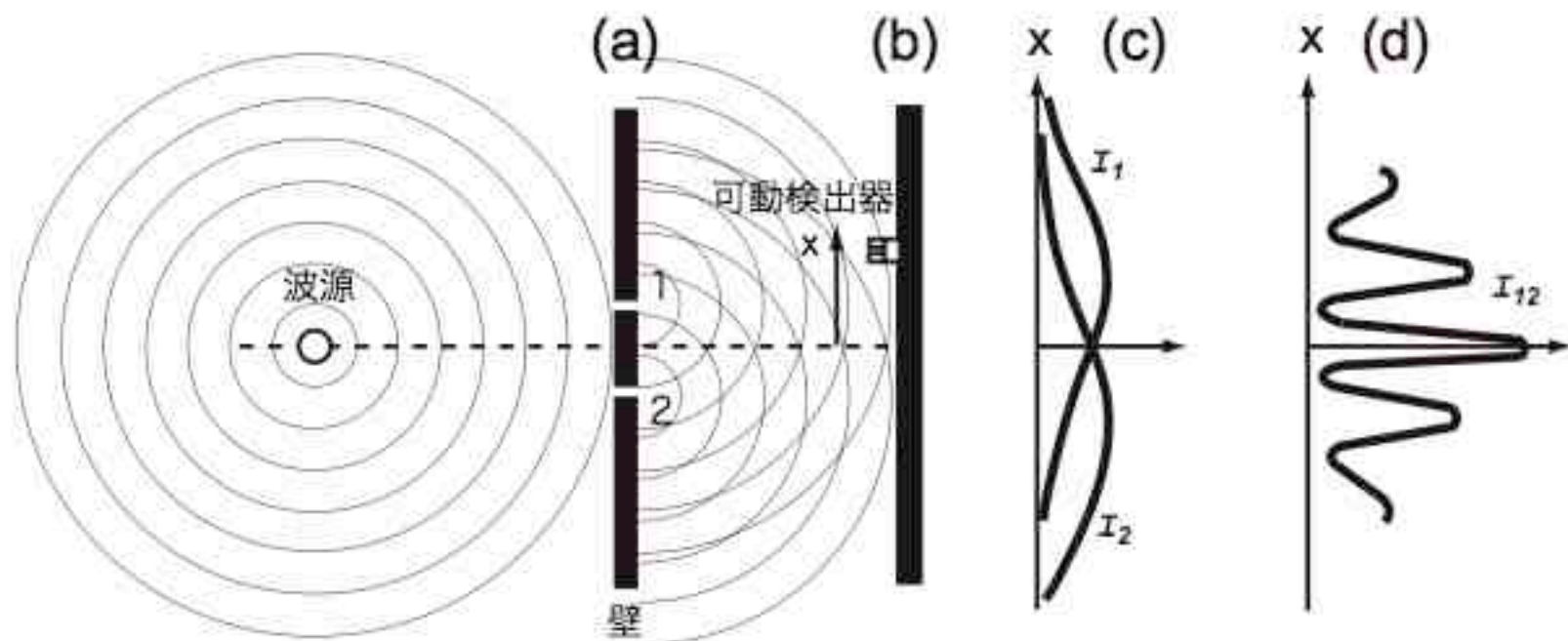
1. ガイダンス
2. NMRの装置概要、歴史、スペクトルの例
3. NMRからわかること、最新の研究例
4. ベクトルモデルを用いた原理説明
5. 量子力学を用いた原理説明 1
6. 量子力学を用いた原理説明 2
7. 量子力学を用いた原理説明 3
8. 密度行列
9. 密度行列を用いたパルスNMR法の計算
10. 2次元NMR、3次元NMR
11. タンパク質の3次元構造決定の手順
12. 3次元構造の評価とグラフィックス

# シュレーディンガー方程式に対する理解

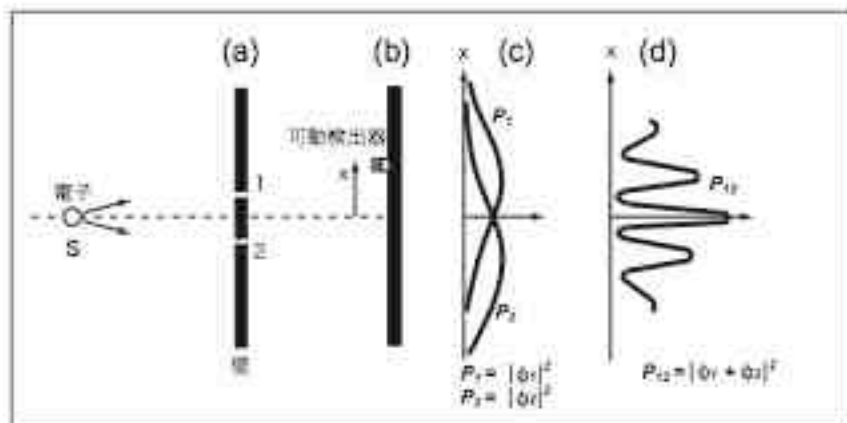
◆ 量子的粒子を記述するための思考実験装置 1



◆ 波の干渉実験の場合



◆ 量子的粒子を記述するための理想的実験



量子力学の3つの原理

- (1) 理想的実験において、ある事象のおきる確率は、確率振幅とよばれる複素数  $\phi$  の絶対値の2乗で与えられる。すなわち、

$$P = \text{確率}$$

$$\phi = \text{振幅または確率振幅}$$

$$P = |\phi|^2$$

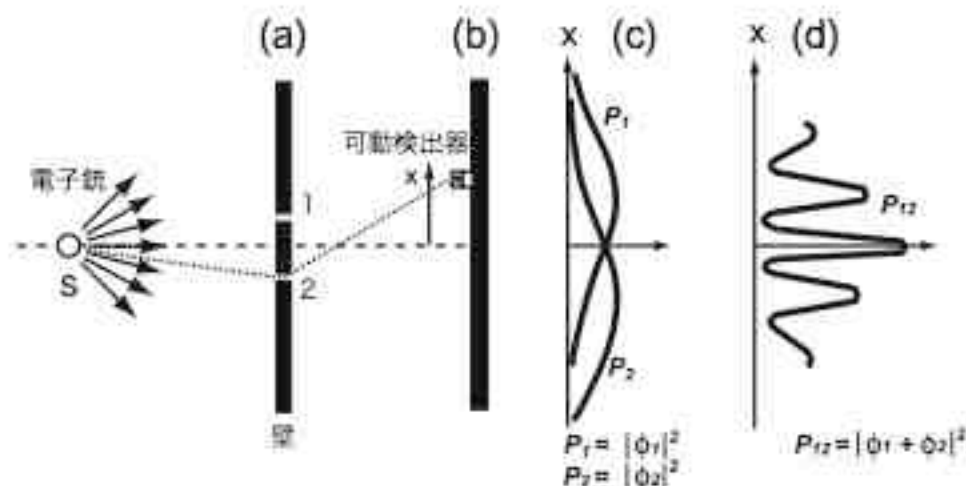
- (2) 一つの事象がいくつかの異なる過程を経て起きるとき、その事象に対する確率振幅は、それぞれの別の過程に対する確率振幅の和である。このとき、干渉が起こる。すなわち、

$$\phi = \phi_1 + \phi_2$$

$$P = |\phi_1 + \phi_2|^2$$

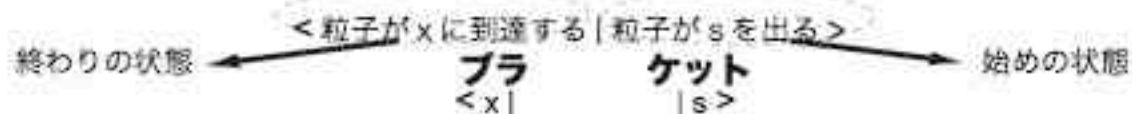
- (3) ある実験を行ったとき、その実験によって、ある過程と別の過程のどちらかを実際にとったかを決定できるとき（壁の裏側に光源カウンター等を用いたとき）には、その事象のおきる確率は、それぞれの過程の起きる確率の和である。このとき干渉は失われる。すなわち、

$$P = P_1 + P_2$$



◆ ディラックが発明した記法

理想的実験における確率振幅  $\phi$  を下記のように表す。



このことをより簡単にした表記例は  $\langle x | s \rangle$  となる。これはただの数 (複素数) であることに注意。

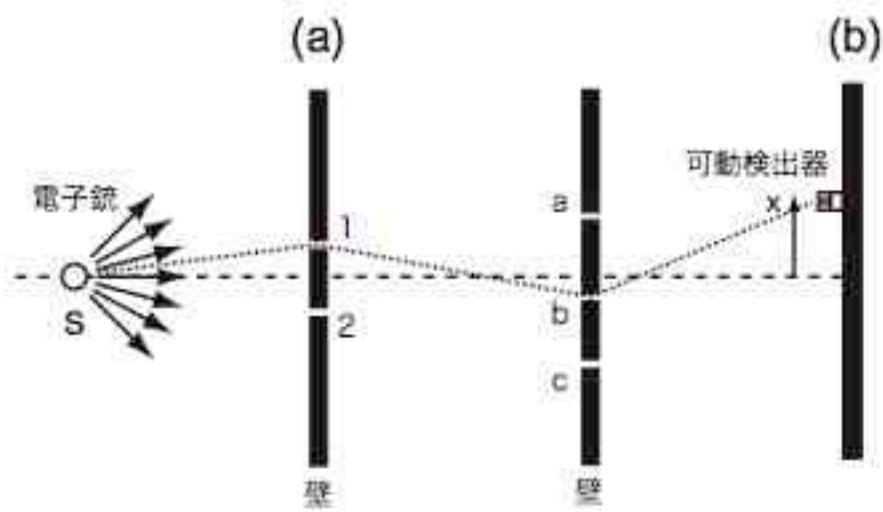
孔1と2を通過する2つの可能な経路を辿った際の全振幅は下記のように表される。

$$\langle x | s \rangle_{\text{両孔を通過}} = \langle x | s \rangle_{\text{孔1を通過}} + \langle x | s \rangle_{\text{孔2を通過}}$$

この式はまた下記のように表される。

$$\langle x | s \rangle_{\text{両孔を通過}} = \underbrace{\langle x | 1 \rangle \langle 1 | s \rangle}_{\substack{\text{電子は } s \text{ から } 1 \text{ に行き、} \\ \text{続いて } 1 \text{ から } x \text{ に行く}}} + \underbrace{\langle x | 2 \rangle \langle 2 | s \rangle}_{\substack{\text{電子は } s \text{ から } 2 \text{ に行き、} \\ \text{続いて } 2 \text{ から } x \text{ に行く}}}$$

右から左へ読む!



もしも、(a) と (b) の間に孔 a, b, c の空いた別のスリット壁を置いた場合には、下記のようなになる。

$$\langle x | s \rangle_{\text{両孔を通過}} = \langle x | a \rangle \langle a | 1 \rangle \langle 1 | s \rangle + \langle x | b \rangle \langle b | 1 \rangle \langle 1 | s \rangle + \dots + \langle x | c \rangle \langle c | 2 \rangle \langle 2 | s \rangle$$

壁 (a) の孔が  $i$  個空いており、(a) と (b) の間に置いた別のスリット壁の孔が  $\alpha$  個空いている場合には下記の一般式で表されることになる。

$$\langle x | s \rangle = \sum_{\substack{i=1,2 \\ \alpha=a,b,c}} \langle x | \alpha \rangle \langle \alpha | i \rangle \langle i | s \rangle$$

◆ ディラック記法による量子的粒子の記述

$$\text{前頁の最後の式 } \langle x|s \rangle = \sum_{\substack{i=1,2 \\ n=a,b,c}} \langle x|\alpha \rangle \langle \alpha|i \rangle \langle i|s \rangle$$

を更に一般化。すなわち、 $\Phi$  と  $\chi$  の2つの状態があって、 $\Phi$  から始まって  $\chi$  に終わる振幅は、 $\Phi$  から基本状態の一つに移る振幅と、その基本状態から  $\chi$  に移る振幅の積の、その基本状態の完全系上の和として書かれる。すなわち、

$$\langle \chi|\Phi \rangle = \sum_{\text{all } i} \langle \chi|i \rangle \langle i|\Phi \rangle \quad (1)$$

ちなみに、この式はベクトル  $A$  と  $B$  のスカラー積の公式に対応している。仮に  $\Phi$  と  $\chi$  が3次元空間のベクトル  $A$  と  $B$  に対応しているとする、上式は下記のように書き表される。

$$A \cdot B = \sum_{\text{all } i} (B \cdot e_i) (e_i \cdot A)$$

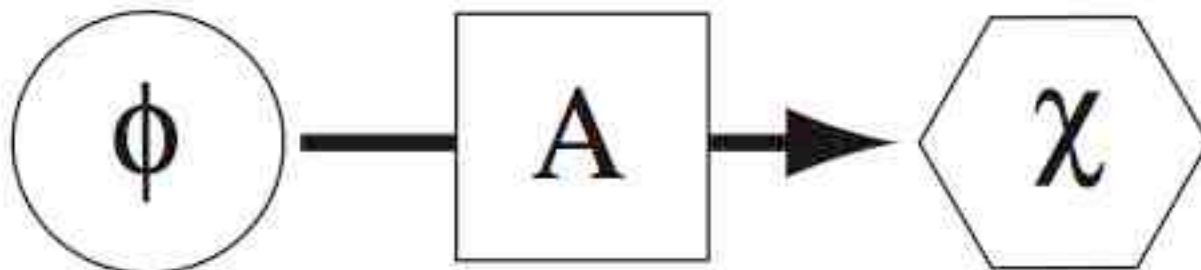
ここで  $e_i$  の記号は  $x, y, z$  方向の単位ベクトルを表す。そうすると、例えば  $B \cdot e_1$  は  $B_x$  と同じ、 $B \cdot e_2$  は  $B_y$  と同じであり、結局、上式の右辺は  $B_x A_x + B_y A_y + B_z A_z$  になり、これはスカラー積  $B \cdot A$  にほかならない。しかし、今注目している量子的粒子の状態を記述する場合には、 $A \cdot B = B \cdot A$  ではなくて、 $\langle \Phi|\chi \rangle = \langle \chi|\Phi \rangle^*$  であることに注意する。

(1) 式を、より単純化した式は以下のように表記される。

$$|\Phi \rangle = \sum_{\text{all } i} |i \rangle \langle i|\Phi \rangle \quad (2)$$

このように表される  $|\Phi \rangle$  ( $\langle \chi|$  など同様) は状態ベクトルと呼ばれる。(2) 式は任意の  $\chi$  に対して成立する式である。逆に言えば、ある  $\chi$  を左から掛けることによって (1) 式と同じ意味をもつ (完成される or 数値が得られる or 観測される) 式であると覚えて置けばよい。

- ◆ “粒子が状態  $\phi$  でスタートし、Aという装置によって、 $\chi$ という状態になる”を以下のように表す。



粒子が状態  $\chi$  にあるか否かの測定結果を表す “振幅” のことを  $\langle \chi | A | \phi \rangle$  と表す。



◆ ディラック記法のバリエーション (演算子Aの記述)

量子的粒子をある状態  $\Phi$  でスタートさせ、Aという装置に送り込んだ後に、そのあとで  $\chi$  という状態にあるかどうかを測定すると、その結果は下記のような振幅によって記述される。

$$\langle \chi | A | \Phi \rangle \quad (3)$$

(1) 式から知るように、量子的粒子の実験においては、どんな状態もどんな装置も、ある基本状態から他の基本状態に転移する振幅を使って書き表すことができる。(3) 式においては次のようになる。

$$\langle \chi | A | \Phi \rangle = \sum_j \langle \chi | i \rangle \langle i | A | j \rangle \langle j | \Phi \rangle \quad (4)$$

ここで、状態  $\Phi$  で装置Aに入り、状態  $\Phi$  になってAを出て行く量子的粒子があるという実験は、

$$|\Phi\rangle = \sum_j |j\rangle \langle j | A | \Phi \rangle \quad (5) \quad \text{と書くことができる。}$$

(4) 式は任意の  $\chi$  と  $\Phi$  に対して成立するから、これらを落としてしまった式を書いても別にかまわない。すなわち、 $A = \sum_j |i\rangle \langle i | A | j \rangle \langle j |$ 。この式は  $\chi$  と  $\Phi$  を元に戻した時に値が得られる“未完の式”というわけである。仮にこの式に右から  $|\Phi\rangle$  を掛けると

$$A |\Phi\rangle = \sum_j |i\rangle \langle i | A | j \rangle \langle j | \Phi \rangle \quad \text{となり、}$$

これは (5) 式と同じである。すなわち、 $|\Phi\rangle = A |\Phi\rangle$  である。このようなAが演算子と呼ばれるものであり、振幅でもベクトルでもなく、ある状態に作用して新しい状態をつくり出すものである。

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\phi\rangle = \hat{H} |\phi\rangle \quad (1)$$

上のシュレーディンガー方程式を基本状態で分解した式にするならば

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\phi\rangle = \sum_j \hat{H} |j\rangle \langle j|\phi\rangle \quad (2)$$

とも書ける。あるいはまた

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle i|\phi\rangle = \sum_j \langle i|\hat{H}|j\rangle \langle j|\phi\rangle \quad (3)$$

とも書ける。これら(1)~(3)式はまったく同一のことを意味する。

(1)を解釈すると、「状態 $|\phi\rangle$ の時間微分(の $i\hbar$ 倍したもの)は、状態ベクトル $|\phi\rangle$ にハミルトニアン $\hat{H}$ を作用させた時に得られるものに等しい。」と述べていることになる。

(2)を解釈すると、「状態 $|\phi\rangle$ の時間微分は、各基本状態にハミルトニアン $\hat{H}$ を作用させ、それに $\phi$ が状態 $j$ に存在する振幅を掛けて、すべての $j$ についての和をとったものに等しい。」と述べていることになる。

基本状態  $|i\rangle$ 、 $|j\rangle$ 、 $|k\rangle$  は時間的に変化することはない。しかし、振幅  $\langle i|\phi\rangle$  は時間と共に変化する。

$$|\phi\rangle = \sum_{\text{all } i} |i\rangle \langle i|\phi\rangle$$

であったが、その時間微分は

$$\frac{d}{dt} |\phi\rangle = \frac{d}{dt} \sum_i |i\rangle \langle i|\phi\rangle$$

したがって、

$$\frac{d}{dt} |\phi\rangle = \sum_i |i\rangle \frac{d}{dt} \langle i|\phi\rangle$$

と書いて良いことになる。

(3)を使うと、
$$\frac{d}{dt} |\phi\rangle = -\frac{i}{\hbar} \sum_i |i\rangle \langle i|H|j\rangle \langle j|\phi\rangle$$

とも書ける。

つまりハミルトニアン(例えば)は、係数  $H_{ij}$  を数の集まりと見ることもできるし、振幅  $\langle i|H|j\rangle$  とみなすこともできるし、行列と考えることも、演算子  $H$  と見ることもできる。これらはどれも同じことを表している。