

最新水素研究2022 国際水素医科学研究会

水素療法がなぜ活性酸素に効くのか

—— シュレディンガー方程式から紐解く

水素と活性酸素

藤田成晴 銘煌C-1クリニック院長



① 水素原子とは何か

水素はその還元作用によって、細胞内のミトコンドリアで発生する活性酸素を消去することで、疲弊したリンパ球を再活性化して免疫力を高めてくれることなどがわかっています。現在では水素療法はがんの治療にも用いられており、このことについては既に本誌でも述べさせて頂きました⁽¹⁾。今

回は国際水素医科学研究会第2回セミナーで筆者が発表させて頂いた内容の一部として「なぜ水素療法が活性酸素に効くのか」ということについて、量子力学の世界まで遡って理解を深めたいと思います⁽²⁾。

まず、水素の原子とは何かというところから考えていきたいと思います。古典力学で「波動」という分野があります。水面を伝わっ

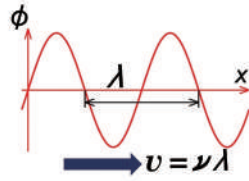
ていく波は「正弦波」と呼ばれ、 \sin という三角関数を使って表現されます。 x という位置における波の基本的な形は、波の1番高い所から1番低いところまでの縦の長さである振幅 A と、波が1巡するまでの横の長さである波長 λ を使って、 $\phi = A \sin(2\pi(x/\lambda))$ という式で表現されます。さらに波は時間が経過すると横に平行移動して伝わっていき、ちょうど波が

1巡するのにかかる周期 T の逆数である周波数 ν (ギリシャ文字「ニュー」) を使って、時間が t が経ったときに右側に平行移動した波の式は $\phi = A \sin(2\pi(\nu t - x/\lambda))$ と書けます。これが最も基本的な古典力学の正弦波の式となります。ところで、もし同じ形の正弦波で、左の発生源から右側へ伝わってくる「前進波」と、右の発生源から左側へ伝わってくる「後退波」

正弦波の式(1次元)

$$\phi(x, t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

波長: λ 周波数: ν



前進波

$$\phi_1(x, t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

後退波

$$\phi_2(x, t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + \nu t \right)$$

前進波と後退波の合成

$$\phi_1(x, t) + \phi_2(x, t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) + A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + \nu t \right)$$

$$\begin{aligned} \text{定常波の式(1次元)} &= 2A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \cdot \cos(2\pi\nu t) \\ &= \psi(x) \cdot T(t) \quad \text{時間に依存しない (変数分離)} \end{aligned}$$

図2 定常波の式

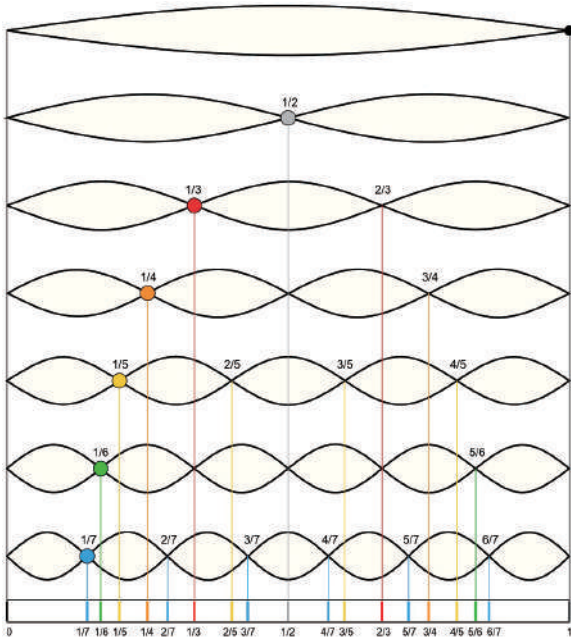


図3 弦の振動

定常波の波動方程式(変数分離形)

1次元

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

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\left[\frac{2\pi}{\lambda}\right]^2 \psi$$

3次元

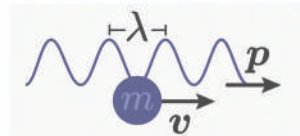
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\left[\frac{2\pi}{\lambda}\right]^2 \psi$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

運動エネルギーと位置エネルギー

図4 波動方程式と物質波の式

de Broglieの物質波の概念



de Broglie波長

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{p^2}{h^2} = \frac{2m(E - V)}{h^2}$$

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + V = \frac{p^2}{2m} + V$$

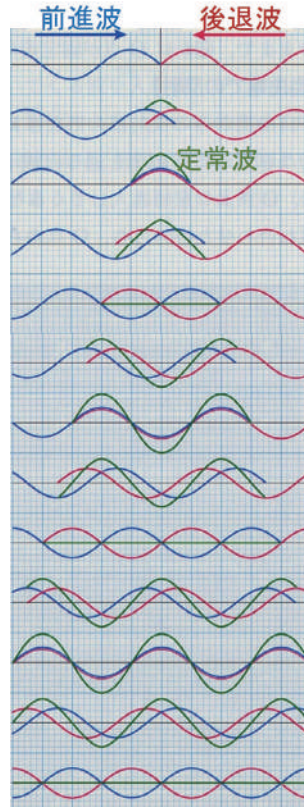


図1 定常波の発生

が、真ん中でぶつかり合ったらどうなるのでしょうか? これはお風呂でも簡単に実験ができます。左手と右手で一定の距離をとって固定し、お風呂の水面を両手の指で触れるようにして、同じリズムで上下し続けてみてください。お

風呂の水面は右手の指から来る波と左手の指から来る波がぶつかりあって、上下に揺れ動きます(図1)。このときに、前進波 $\phi_1 = A \sin\{2\pi(x/\lambda - \nu t)\}$ と後退波 $\phi_2 = A \sin\{2\pi(x/\lambda + \nu t)\}$ が重なり合っ

てできる波は、「定常波」と呼ばれています。定常波の式は $\sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta) = 2 \sin \alpha \cos \beta$ となることから $\phi_1 + \phi_2 = 2A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \cdot \cos(2\pi\nu t)$ となり、 \sin の中身の変数は x のみ、 \cos の中身の変数は t のみとなって、「変数分離」という形になります(図2)。実は定常波は自然現象でもとても身近にみられます。例えば弦をはじくと、弦の全長を整数でぴったり割りきれれる長さのみが「とびとび」に波長として許されるパターンで、定常波が観察されます(図3)。

定常波の式において、時間 t と関係がない x の \sin の形の関数部分 $\psi = 2A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$ にのみ注目し、この両辺を x で2回微分した微分方程式 $\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi$ が、「定常波の波動方程式」ということとなります。これは1次元の式なのですが、3次元に拡張すると、 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi$ という式になります(図4)。

アインシュタインは「光は波と
思われてきたが、実は粒子の性質
も併せ持っている」と考えて、相
対性理論を作り上げました。その
逆の考えで、ド・ブロイは「電子
は粒子と思われてきたが、実は波
の性質も併せ持っている」と考え
て「物質波」という概念を打ち立
てました。ド・ブロイによると、
質量 m 、速度 v で運動している
運動量 p ($=mv$) の粒子は、
波の性質も併せ持ち、その波長
 λ はプランク定数 h を用いて λ
 $=h/p$ と書けるといふものでした
(図4)。

シュレディンガーは、「水素原
子では、原子核(陽子)の周りを
電子が回っているが、電子は波の
性質も併せ持っている、定常波の
状態で安定して存在しているだろ
う」という仮定のもとに、古典力
学の定常波の波動方程式に、ド・
ブロイの物質波の式を組み込みま
した。運動量 p は、古典力学の
エネルギー保存則 $E=(1/2)mv^2+V$
(E は全エネルギー、 $(1/2)mv^2$ は
運動エネルギー、 V は位置エネ
ルギー) から得られる関係式を代
入して消去し、さらに波長 λ を
消去したところ、 $\partial^2\psi/\partial x^2 +$
 $\partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2 + (8\pi^2m/h^2)(E-V)$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\psi = 0$$

Laplace演算子

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\psi = 0$$

Dirac定数とPlanck定数

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

運動エネルギー + 位置エネルギー = 全(力学的)エネルギー



Erwin Schrödinger
Schrödinger方程式
(定常波)

∇^2 という式が導かれました(図
4)。
ここでさらにラプラス演算子
 $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ と、ディラ
ック定数 $\hbar = h/(2\pi)$ を使って簡略
に書き直すと、先程の式は、
 $-\hbar^2/(2m)\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$ という
大変美しい形で表現され、これが
「シュレディンガー方程式」と呼
ばれ、現代の「量子力学」の礎と
なっている式なのです(図5)。

シュレディンガー方程式 の解と周期表

シュレディンガー方程式は、
 x, y, z の直交座標系では扱いに
くいため、動径 r と緯度 θ と経
度 ϕ を用いた球座標系に書き換
えます。ラプラス演算子を直交座
標系から球座標系に変換するとシ
ュレディンガー方程式は $r, \theta,$
 ϕ の式で表現されます(図6)。

これを解いていくことによ
り、原子核の周りを回って
いる電子の「軌道」の姿と
いうものが次々に明らかと
なったのです。

図5 シュレディンガー方程式

シュレディンガー方程式
は、粒子である電子が波の
性質を併せ持つと考えて、
定常波の式に物質波の式を
取り込んで出てきたものな
ので、弦をはじいたときに
できる定常波の波長が弦の
全長を整数で割った“とび
とび”の長さに限られるの
と同じように、この方程式
を解くと、ある整数で規定
される解が“とびとび”に
出てきます。この“とびと
び”となる最小区分単位の
概念は、プランクによって



$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(r)\psi = E\psi$$

運動エネルギー + 位置エネルギー = 全(力学的)エネルギー

球座標におけるLaplace演算子

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

球座標におけるSchrödinger方程式(定常波)

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right] + V(r)\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$$

直交座標におけるLaplace演算子

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

直交座標と球座標

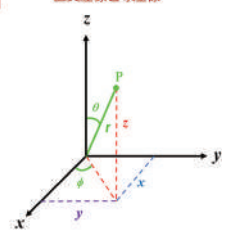


図6 シュレディンガー方程式の球座標表記

「量子(Quantum)」と名付けられ
ました。古典力学ではエネルギ
は連続なものとのみ考えられて理
論的な壁に阻まれ行き詰まってい
たのですが、実はエネルギーは“と
びとび”で不連続なものであると
捉え直す突破口となり、ここに現
代の量子力学が誕生したのです。
“とびとび”で出てくる電子の軌
道ですが、まず「主量子数 n 」
で原子核からの軌道の距離が変わ
り「K殻」「L殻」「M殻」「N殻」
「O殻」「P殻」「Q殻」となって
いきます。次の「方位量子数 l 」
では「s軌道」「p軌道」「d軌道」

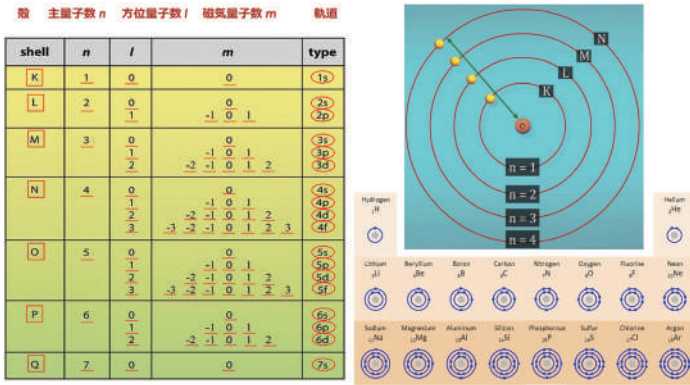


図7 量子数と電子軌道

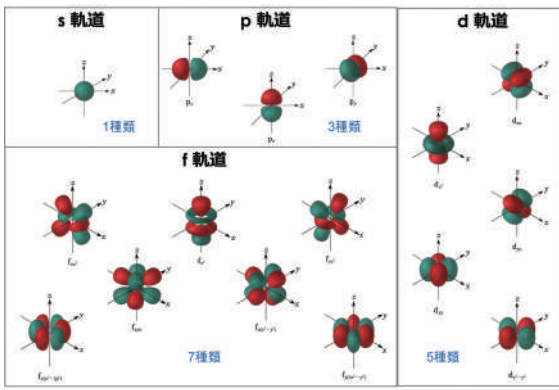


図8 電子軌道の姿

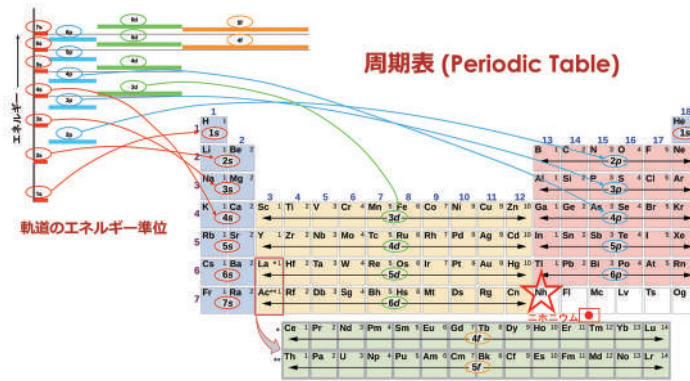


図9 周期表

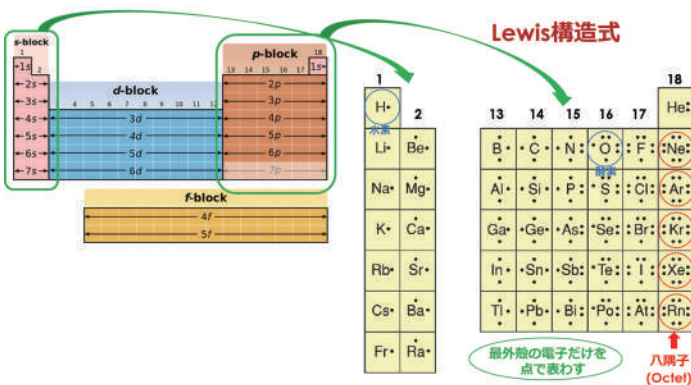


図10 ルイス構造式

「f 軌道」と軌道の種類が分かれていきます。さらに「磁気量子数 m 」というもので s 軌道は 1 種類、p 軌道は 3 種類、d 軌道は 5 種類、f 軌道は 7 種類に細かく軌道の形が分かれていきます(図7・図8)。

順番にみてゆくと、「K 殻」には「1 s 軌道」1 種類があり、「L 殻」には「2 s 軌道」1 種類と「2 p 軌道」3 種類があり、「M 殻」には「3 s 軌道」1 種類と「3 p 軌道」3 種類と「3 d 軌道」5 種類があり、「N 殻」には「4 s 軌道」1 種類と「4 p 軌道」3 種類と「4 d 軌道」5 種類と「4 f 軌道」

7 種類があり、……というふうに続いていきます。このそれぞれの電子軌道に、電子は 2 個まで入れるのですが、エネルギーが低い軌道から順番に 1 個ずつ電子を入れて順番に並べていったのが周期表だったのです(図9)。

なお、理研によって発見された 113 番目の元素が 2016 年に「ニホニウム」と命名されました。「ルテニウム」(ロシア)、「ゲルマニウム」(ドイツ)、「ポロニウム」(ポーランド)、「アメリカシウム」(アメリカ)、「フランシウム」(フランス)などの国名を冠した元素がありますが、絶え間ない研究努力により周期表に遂に日本の国名が刻まれたことは誇るべきことで

す。

ところで、原子について電子を全て記載すると大変なので、1 番外側である「最外殻」の電子だけを記載する「ルイス構造式」が考案されました。周期表は、s 軌道の 2 個、p 軌道の 6 個、d 軌道の 10 個、f 軌道の 14 個という並びでブロックになっていますが、特に s 軌道と p 軌道のブロックは縦に性質が似ていて「典型元素」と呼ばれ重要です。ルイス構造式では、水素「H」は電子を 1 個、酸素「O」は電子を 6 個周りに配置した形となります。なお、1 番右の列は電

子が 8 個周りに配置した「オクテット(八隅子)」と呼ばれる形をとり、最も安定化することが知られています(図10)。

量子力学でとらえる水素分子と酸素分子の姿

水素も酸素も、自然界では「原子」ではなく、原子 2 つが結合した「分子」の形で存在しています。水素分子は、「K 殻」の「1 s 軌道」に電子を 1 個持っている 2 つの水素原子同士が相互作用します。球の形をしている「1 s 軌道」には、実は「+」と「-」の極性があり、

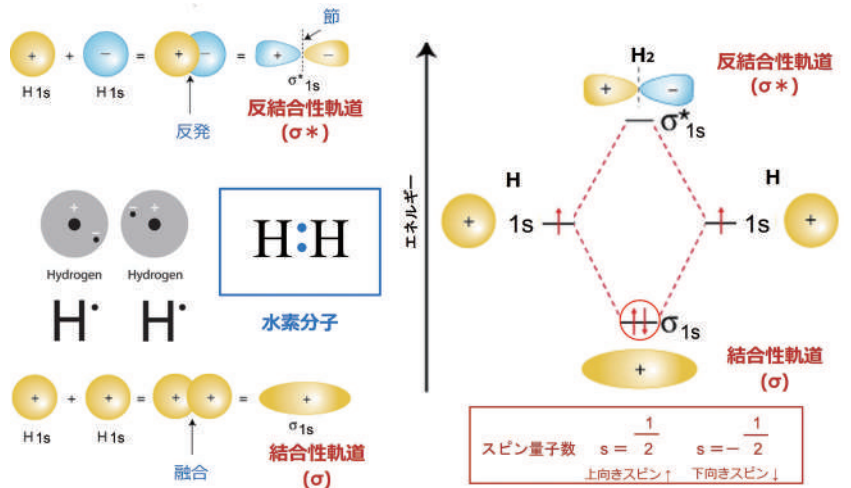


図 11 水素分子の姿

同じ極性同士で2つの球が重なる
と1つのラグビーボールのよう
な形をしていて安定な「σ 1s 結合
性」軌道」を形成し、異なる極性
同士で2つの球が重ると2つの
串団子のような形をしていて不安
定な「σ* 1s (反結合性) 軌道」
を形成します。
電子には「スピン」というもの
があって、「上向きスピン」と「下
向きスピン」の電子が1個ずつ安

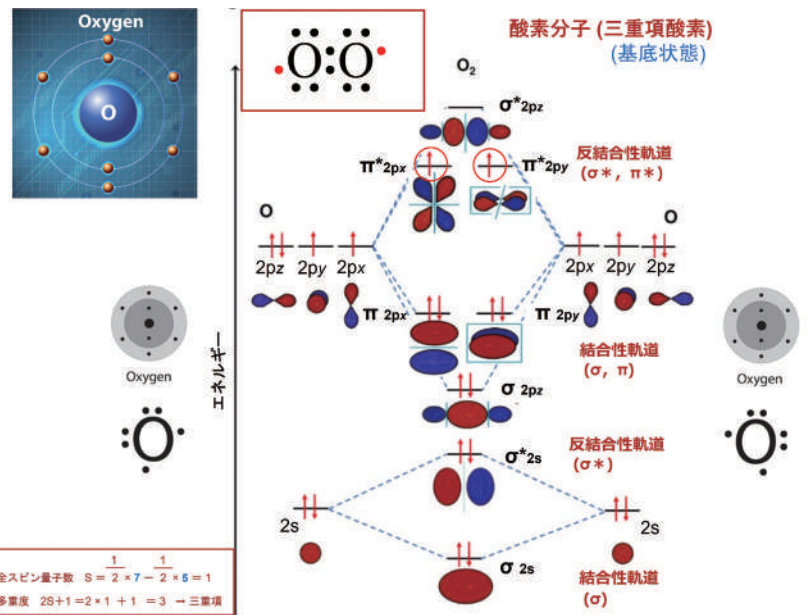


図 12 酸素分子の姿

定なほうの「σ 1s 軌道」に入
ります。これが我々が簡単に「水
素」と呼んでいるものの量子力学
的な世界における実態だったので
す。(図11)。
酸素分子はさらに複雑です。2
つの酸素原子同士が相互作用をし
ますが、最外殻の「L殻」につい
て見ると、まず球の形をした「2
s 軌道」は水素分子と同じように
安定な「σ 2s 軌道」と不安定

な「σ* 2s 軌道」を
形成します。酸素原
子にはさらに x 軸
方向、y 軸方向、z
軸方向に雪だるまの
ような形をした「2
p x、2 p y、2
p z 軌道」の3種
類があるのですが、
このうちの「2 p z
軌道」の雪だるま2
つ同士が z 軸方向
で同じ極性で縦に重
なると3つの串団子
のような形で安定な
「σ 2 p z 軌道」を
形成し、異なる極性
で縦に重ると4つ
の串団子のような形
で不安定な「σ* 2
p z 軌道」を形成し
ます。一方「2 p x
軌道」の雪だるま2
つ同士
が x 軸方向で同じ極性で横に重
なると2つのラグビーボールのよ
うな形で安定な「π 2 p x 軌道」
を形成し、異なる極性で横に重
なると4つ葉のクローバーのよう
な形で不安定な「π* 2 p x 軌道」
を形成します。最後に「2 p y
軌道」についてもこれらとまったく
同様なる形を y 軸方向に90度回

転した「π 2 p y 軌道」「π* 2
p y 軌道」が形成されます。こ
のようなとても複雑な軌道にエネ
ルギーが低い順に電子が2つずつ
埋まっていきます。最後に「π* 2
p x 軌道」「π* 2 p y 軌道」に
電子が1個ずつ入ります。実はこ
の「軌道に電子が1個だけ入る」
というのは非常に不安定な状態
で、「ラジカル」と呼ばれています。
酸素は分子内にラジカルの構造を
2つ併せ持つ「ビラジカル」であ
り、実はもともと反応性が高く
危険な分子だったので(図12)。

活性酸素の発生と水素による消去

細胞のミトコンドリアでは、こ
の危険な酸素を利用して膨大なエ
ネルギーを産み出す代わりに細胞
にダメージを与える「活性酸素」
が一定の割合で発生してしまいま
す。
酸素分子「O₂」は本来はミト
コンドリアで4個の電子を受けて
(4電子還元)、水分子「H₂O」と
なり反応が集結するのですが、時
折電子が1個だけ入ってしまい
(1電子還元)、スーパーオキシド
アニオンラジカル「・O₂」とい
う活性酸素種が発生してしまいま

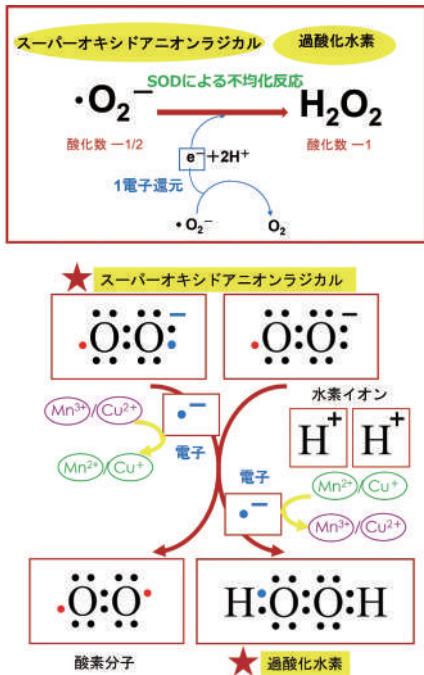


図14 過酸化水素の発生

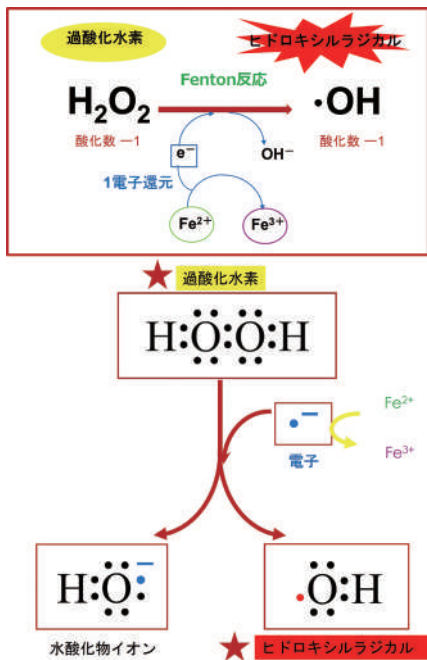


図15 ヒドロキシルラジカルの発生

- 参考文献
- (1) 『統合医療でがんを克つ』 1
59巻(16~20頁)クリピ
ユア刊、2021年9月
- (2) 『初等量子力学』 第2
版、大岩正芳著、化学同人
1988年4月
- (3) 『量子化学』 第11版
原田義也著、裳華房、19
87年8月

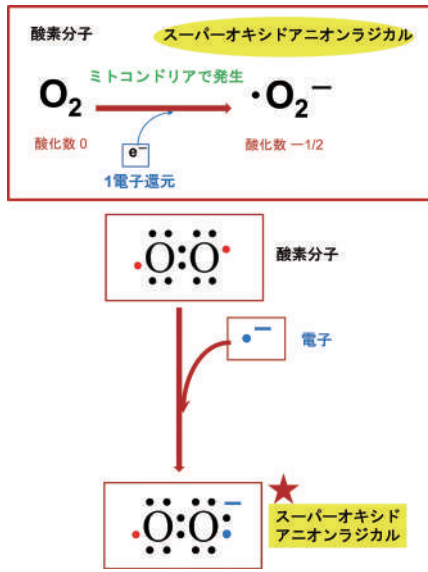


図13 スーパーオキシドアニオンラジカルの発生

この過酸化水素「 H_2O_2 」が1個だけ電子をもらって(1電子還元)2つに分解すると、電子をもらった片割れは無害な水酸化物イオン「 OH^- 」になります。残った片割れはヒドロキシルラジカル「 $\cdot OH$ 」という最強の活性酸素種となってしまう、この反応は「Fenton反応」と呼ばれます(図14)。

この過酸化水素「 H_2O_2 」が1個だけ電子をもらって(1電子還元)2つに分解すると、電子をもらった片割れは無害な水酸化物イオン「 OH^- 」になります。残った片割れはヒドロキシルラジカル「 $\cdot OH$ 」という最強の活性酸素種となってしまう、この反応は「Fenton反応」と呼ばれます(図14)。

この過酸化水素「 H_2O_2 」が1個だけ電子をもらって(1電子還元)2つに分解すると、電子をもらった片割れは無害な水酸化物イオン「 OH^- 」になります。残った片割れはヒドロキシルラジカル「 $\cdot OH$ 」という最強の活性酸素種となってしまう、この反応は「Fenton反応」と呼ばれます(図14)。

この過酸化水素「 H_2O_2 」が1個だけ電子をもらって(1電子還元)2つに分解すると、電子をもらった片割れは無害な水酸化物イオン「 OH^- 」になります。残った片割れはヒドロキシルラジカル「 $\cdot OH$ 」という最強の活性酸素種となってしまう、この反応は「Fenton反応」と呼ばれます(図14)。

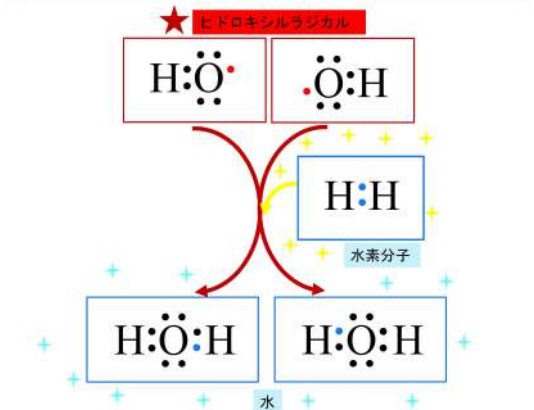
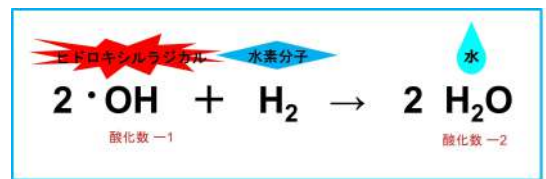


図16 水素によるヒドロキシルラジカルの除去

す。1個だけの電子があり不安定な「ラジカル」の形になっています(図13)。

この無害化のために「スーパーオキシドデイスムターゼ(SOD)」という酵素がスーパーオキシドアニオンラジカル「 $\cdot O_2^-$ 」同士で電子のやりとりの反応を起こさせ、電子をあげたほうは酸素分子「 O_2 」に戻り、電子をもら

ったほうが過酸化水素「 H_2O_2 」となります。過酸化水素はラジカルではないものの反応性が高く活性酸素種に含まれます。同じ分子同士が反応して複数種の分子が生じるこの反応は「不均化反応」と呼ばれます(図14)。

この過酸化水素「 H_2O_2 」が1個だけ電子をもらって(1電子還元)2つに分解すると、電子をもら

った片割れは無害な水酸化物イオン「 OH^- 」になります。残った片割れはヒドロキシルラジカル「 $\cdot OH$ 」という最強の活性酸素種となってしまう、この反応は「Fenton反応」と呼ばれます(図14)。

この過酸化水素「 H_2O_2 」が1個だけ電子をもらって(1電子還元)2つに分解すると、電子をもらった片割れは無害な水酸化物イオン「 OH^- 」になります。残った片割れはヒドロキシルラジカル「 $\cdot OH$ 」という最強の活性酸素種となってしまう、この反応は「Fenton反応」と呼ばれます(図14)。

この過酸化水素「 H_2O_2 」が1個だけ電子をもらって(1電子還元)2つに分解すると、電子をもらった片割れは無害な水酸化物イオン「 OH^- 」になります。残った片割れはヒドロキシルラジカル「 $\cdot OH$ 」という最強の活性酸素種となってしまう、この反応は「Fenton反応」と呼ばれます(図14)。

を辿ってきましたが、水素療法が生体に有用な効果を発揮することが間違いないことを、これでご納得いただけたのではないかと思います。