分子の形を決めている力

部分電荷間の相互作用

 $V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

V	_	$Q_1 Q_2$
V	/ —	$4\pi\epsilon r$

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$$

表11・2 ポ	リペプチドの 部分電荷
原 子	部分電荷(Q/e)
C(=O)	+0.45
C(-CO)	+0.06
H(-C)	+0.02
H(-N)	+0.18
H(-O)	+0.42
N	-0.36
O	-0.38



図 11・24 2 個 の 電 荷 $Q_1 \ge Q_2$ の 間のクーロンポテンシャルエネル ギーとその距離への依存性. 二つの 曲線は相対誘電率の値の違う場合に 対応する (真空では $\varepsilon_r = 1$, 流体で は 3).

簡単な例示

ペプチド鎖のN原子上の部分電荷-0.36(すなわち、 $Q_1 = -0.36e$)と、それから 3.0 nm 離れているカルボニルのC原子上の部分電荷+0.45($Q_2 = +0.45e$)の間の相互作用エネルギーは、その間の媒質を真空としたとき、

 $V = \frac{(-0.36e) \times (0.45e)}{4\pi\epsilon_0 \times (3.0 \text{ nm})}$ 離しすぎではないか = $\frac{-0.36 \times 0.45 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}) \times (3.0 \times 10^{-9} \text{ m})}$

 $= -1.2 \times 10^{-20} \text{ J}$

となる. このエネルギーは(アボガドロ定数を掛けて), -7.5 kJ mol⁻¹に相当す る. しかしながら, 媒質の相対誘電率が"典型的な"値である 3.5 ならば, この相 互作用エネルギーは -2.1 kJ mol⁻¹に減少する. 媒質が水の場合は, 電場に応じ て H₂O 分子は回転できるので, 相互作用エネルギーは 78 分の1に減少して -96 J mol⁻¹となる.

> タンパク質中の誘電率4程度 →解離した残基は単独では存在しにくい →対を形成 Asp-Lys, Glu-Arg など



NOの双極子モーメント 0.07 D: Nが負の電荷、Oが正の電荷 反結合性オービタルに入った電子は電気陰性 度の小さな原子の側の存在する確率が高い。

分子の対称性と双極子モーメント オゾン O3の双極子モーメントは0ではない 二酸化炭素 CO2は0 **表 11・3** 双極子モーメント(μ) と分極率体積(α)

	μ/D	α' / (10 ⁻³⁰ m ³)
Ar	0	1.66
CCl ₄	0	10.5
C ₆ H ₆	0	10.4
H_2	0	0.819
H_2O	1.85	1.48
NH ₃	1.47	2.22
HC1	1.08	2.63
HBr	0.80	3.61
HI	0.42	5.45



双極子モーメントの計算法

大きさ
$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

成分 $\mu_x = \sum_j Q_j x_j$



例題 11・6 ペプチド鎖の双極子モーメントの計算

ペプチド鎖(**5**)について,各原子に与えた部分電荷とpm単位で表した原子の位置を使って,その電気双極子モーメントを計算せよ⁺⁷.

解法 (11・15b)式を使って双極子モーメントの各成分を計算する.次に、その三 つの成分をまとめるのに(11・15a)式を使って、双極子モーメントの大きさを求める. 部分電荷は、基本電荷 $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C を単位とした倍数で表してあることに注意しよう.

解答 μx の式は,

した.

 $\mu_{x} = (-0.36 e) \times (132 \text{ pm}) + (0.45 e) \times (0 \text{ pm}) + (0.18 e) \times (182 \text{ pm}) \\ + (-0.38 e) \times (-62 \text{ pm}) \\ = 8.8 e \text{ pm} = 8.8 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (10^{-12} \text{ m}) = 1.4 \times 10^{-30} \text{ C m} \\ \text{となる. これは} \mu_{x} = + 0.42 \text{ D} \text{ に相当する. } \mu_{y} \text{ の式は,} \\ \mu_{y} = (-0.36 e) \times (0 \text{ pm}) + (0.45 e) \times (0 \text{ pm}) + (0.18 e) \times (-87 \text{ pm}) \\ + (-0.38 e) \times (107 \text{ pm}) \\ = -56 e \text{ pm} = -9.0 \times 10^{-30} \text{ C m} \\ \mathfrak{C} \mu_{y} = -2.7 \text{ D} \text{ が得られる. } \mu_{z} = 0 \text{ である} \text{ から,} \\ \mu = \{(0.42 \text{ D})^{2} + (-2.7 \text{ D})^{2}\}^{1/2} = 2.7 \text{ D} \\ \mathfrak{C} \text{ sad. } \overline{\mathbf{X}} \ \overline{\mathbf{X}$



5

電荷ー双極子間の相互作用

$$V = -\frac{Q_2 \mu_1}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 (r + \frac{1}{2}l)} - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 (r - \frac{1}{2}l)}$$

$$= \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r (1 + \frac{l}{2r})} - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r (1 - \frac{l}{2r})}$$

$$= \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \left(\frac{1}{1 + \frac{l}{2r}} - \frac{1}{1 - \frac{l}{2r}}\right)$$

$$l/2r \ll 1$$

$$\frac{1}{1 + x} \approx 1 - x \qquad \frac{1}{1 - x} \approx 1 + x$$

$$V = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \left\{ \left(1 - \frac{l}{2r}\right) - \left(1 + \frac{l}{2r}\right) \right\} = -\frac{Q_1 Q_2 l}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$







10

回転が可能な 双極子-双極子間の平均相互作用エネルギー $V = - \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6}$

r⁶に反比例することに注意



図 11・25 双極子-双極子相互作 用. 一対の分子が相対的にあらゆる 方向を等確率でとれるときは、引力 になる配向と反発力になる配向とが 打ち消しあうので、平均の相互作用 は0になる. 実際の流体では引力的 な相互作用がわずかに優勢である.

補遺18·1 双極子--双極子相互作用

2個の双極子 μ_1 , μ_2 が距離(ベクトル)rだけ離れているときの相互作用のポテンシャルエネルギーを計算するのは物理化学の重要な問題である.古典電磁理論によれば、 μ_1 がつくる電場 \mathcal{E}_1 に置かれた μ_2 のポテンシャルエネルギーはつぎのスカラー積で与えられる.

$$V = -\mathcal{E}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \tag{18.46}$$

 E_1 を計算するために原点から x_i, y_i, z_i のところにある点電荷 q_i の分布を考えよう.座標x, y, zの点におけるこの分布から生じるクーロンポテンシャルは,

$$\phi = \sum_{i} \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2\}^{1/2}}$$
(18.47)

である.

コメント 18・10

ある電荷 q_2 の存在によって電荷 q_1 がもつポテンシャルエ ネルギーは $V = q_1 \phi$ と書ける. $\phi = q_2 / 4\pi \epsilon_0 r$ はクーロンポテ ンシャルである. 系に何個もの電荷 q_2, q_3, \cdots があると, 電 荷 q_1 がみる全ポテンシャルは各電荷がつくるポテンシャル の和, $\phi = \phi_1 + \phi_2 + \cdots$ になる. 電場の強さは電気的ポテン シャルの勾配に負号をつけたもの $\mathcal{E} = -\nabla \phi$ である. もっと 詳しい説明は [付録 3] にある.

ここで、rは問題の点の位置、 r_i は電荷 q_i の位置である. 電荷がすべて原点の近くにある(つまり $r_i \ll r$)とすると、 ティラー展開を使って、

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{i} \frac{q_{i}}{4\pi\varepsilon_{0}} \left\{ \frac{1}{r} + \left(\frac{\partial \{ (x - x_{i})^{2} + (y - y_{i})^{2} + (z - z_{i})^{2} \}^{1/2}}{\partial x_{i}} \right)_{x_{i}=0} x_{i} + \cdots \right\} = \sum_{i} \frac{q_{i}}{4\pi\varepsilon_{0}} \left\{ \frac{1}{r} + \frac{xx_{i}}{r^{3}} + \cdots \right\}$$
(18.48)

と書ける. この式で省略した部分には $y_i \ge z_i$ に関する導 関数および高次の導関数が含まれている. 電荷分布が中 性ならば $\sum_i q_i = 0$ なので第1項は消える.次に $\sum_i q_i x_i = \mu_x$ で, $y \ge z$ の成分にも同様な式が書けるから,

$$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3} (\mu_x x + \mu_y y + \mu_z z) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r} \quad (18 \cdot 49)$$

である. 電場の強さは(コメント18・10),

$$\mathcal{E}_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \nabla \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r}}{r^3} = -\frac{\boldsymbol{\mu}_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3} - \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r}}{4\pi\varepsilon_0} \nabla \frac{1}{r^3} \quad (18 \cdot 50)$$

である. (18・46)式と(18・50)式とから,

$$V = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r}) (\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \boldsymbol{r})}{4\pi\varepsilon_0 r^5}$$
(18.51)

が得られる. (13)の配置では $\mu_1 \cdot r = \mu_1 r \cos \theta$, $\mu_2 \cdot r = \mu_2 r \cos \theta$ であるから, (18·51)式は,

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 f(\theta)}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad f(\theta) = 1 - 3\cos^2\theta \qquad (18.52)$$

となる.これはすなわち(18・22)式である.

補遺18・2 分子線の基本原理

分子線実験の基本的な装置を図 18・26 に示してある. 線源にある蒸気の圧力を上げていって,出てくるビーム 中の分子の平均自由行程が針穴の直径よりもずっと短く なるようにすると,線源の外でも多数の衝突が起こる. これらの衝突は流体力学的な流れ¹⁾をひき起こすが,そ の正味の効果は,ビームの進む方向へと運動量を移すこ とである.そうすると,ビーム中の分子は,どれも非常 によく似た速さで走るので,流れに沿ってさらに進むと, ほとんど衝突が起こらなくなる.この状態を分子流²⁾と いう.速さのむらが非常に少ないので,分子は非常に並 進温度が低いのと同じ状態にある(図 18・27).並進温度は, 非常に低くて,1Kまで下がることがある.このような

簡単な例示

2個のペプチド鎖の間に働く双極子相互作用を(11·17)式を使って計算すれば、 モル当たりのポテンシャルエネルギーが得られる.2個のペプチド鎖が1本のポリ ペプチド鎖の中で互いに3.0 nm 離れていて θ =180°とすれば、 $\mu_1 = \mu_2 = 2.7 \text{ D}$ (9.0×10⁻³⁰ Cmに相当)として、

$$V = \frac{(9.0 \times 10^{-30} \text{ Cm})^2 \times (-2)}{4\pi \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}) \times (3.0 \times 10^{-9} \text{ m})^3}$$
$$= \frac{(9.0 \times 10^{-30})^2 \times (-2)}{4\pi \times (8.854 \times 10^{-12}) \times (3.0 \times 10^{-9})^3} \frac{\text{C}^2 \text{ m}^2}{\text{J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ m}^3}$$
$$= -5.4 \times 10^{-23} \text{ J}$$

簡単な例示

ペプチド鎖 (µ = 2.7 D) から 1.0 nm 離れた水分子 (µ = 1.85 D) が自由に回転で きるとする. 25 ℃ (298 K) におけるその相互作用エネルギーは,

 $V = -\frac{2 \times (1.85 \times 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m})^2 \times (2.7 \times 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m})^2}{3 \times (4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1})^2 \times (1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times (1.0 \times 10^{-9} \text{ m})^6}$

$$= -4.0 \times 10^{-23} \frac{C^4 m^4}{J^{-2} C^4 m^{-2} J K^{-1} K m^6}$$

 $= -4.0 \times 10^{-23} \text{ J}$

である. この相互作用エネルギーは(アボガドロ定数を掛ければ)-24 J mol⁻¹に 相当する. この温度が体温(37 ℃, 310 K)まで上がると, H₂O 分子はより激しく 回転し, 平均相互作用エネルギーは-23 J mol⁻¹に減少する.

誘起双極子モーメント μ^*

$\mu^* = \alpha E$ c	α:分極率 大きな原子の分極率は大 等方的 CCl ₄ , SF ₆ , C ₆₀ 異方的

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} \qquad$$
分極率体積

双極子ー誘起双極子の相互作用

$$V = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\varepsilon_0 r^6}$$

符号が負であることに注意。常に引力

HCIとベンゼンが0.3 nmの距離にあるとき、0.8 kJ/mol

	μ/D	α' (10 ⁻³⁰ m ³)
Ar	0	1.66
CCl ₄	0	10.5
C ₆ H ₆	0	10.4
H_2	0	0.819
H_2O	1.85	1.48
NH ₃	1.47	2.22
HCl	1.08	2.63
HBr	0.80	3.61
HI	0.42	5.45

表11·3 双極子モーメント(µ)



図 11・26 双極子-誘起双極子の相 互作用.誘起双極子は永久双極子の 向きの変化に追随する.

分散相互作用(ロンドン相互作用)

極性の有る無しにかかわらず、あらゆる原子・分子間に働く引力。電子の相関運動から生じる量子力学的な力

$$V = -\frac{3}{2} \times \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} \times \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$



ポリペプチドの中で、二つのフェニルアラニン残基が 3.0 nm だけ離れているとき、このフェニル基の間に働く分散相互作用は、 $\alpha'_1 = \alpha'_2 = \alpha'$ および $I_1 = I_2 = I$ とおいて (11・22) 式から計算することができる.

$$V=-rac{3}{4} imesrac{{lpha'_1}^2}{r^6} imes I$$

ここで、フェニル基を分極率体積 $1.0 \times 10^{-29} \,\mathrm{m}^3$ のベンゼン環として扱えば、

$$V = -\frac{3}{4} \times \frac{(1.0 \times 10^{-29} \,\mathrm{m}^3)^2}{(3.0 \times 10^{-9} \,\mathrm{m})^6} \times I = -1.0 \times 10^{-7} \times I$$

フェニル基のイオン化エネルギーが約 $5 \text{ eV}(500 \text{ kJ mol}^{-1})$ とすれば、このエネル ギーは約 -50 mJ mol^{-1} である.



図 11・27 分散相互作用では,一方 の分子の瞬間的な双極子が他方の分 子に双極子を誘起し,この二つの双 極子が相互作用してエネルギーを下 げる.この二つの一時的な双極子の 向きには相関があり,瞬間瞬間で違 う向きになるが,相互作用は平均し ても0にならない.



 $X - H \cdot \cdot \cdot Y \quad (X, Y = N \text{ or } O)$ $\delta - X - H^{\delta +} \cdot \cdot \cdot Y^{\delta -}$ $X - H + : Y \rightarrow X - H:Y$

20 kJ/mol程度



図 11・28 水素結合で、O-Hと :Oの間の角度が変化したときの相 互作用エネルギーの変化(静電モデル). $\psi = c_1 \psi_X + c_2 \psi_H + c_3 \psi_Y$



図11・29 X, H, Yのオービタルか らつくられる分子オービタルで, X-H…Y水素結合を生じるものの 模式図.最低エネルギーの一次結合 は完全に結合性,その次は非結合性, 最高エネルギーのものは反結合性で ある.反結合性のオービタルには X-H結合と:Yの孤立電子対から の電子は入らない.したがって,こ こに示した配置から,ある場合には (すなわち,X,Y原子がN,O,Fの 場合)正味のエネルギー低下が生じ る.

全相互作用

相互作用のタイプ	ポテンシャルエネルギー の距離依存性	代表的なエネルギー/(kJ	mol ⁻¹) 注
イオン-イオン 水素結合	1/ <i>r</i>	250 20	イオンとイオンの間のみ X-H…Yの形で (X, Y= N, O, F)
イオン-双極子 双極子-双極子	$\frac{1/r^2}{1/r^3}$ $\frac{1}{r^6}$	15 2 0.6	静止した有極性分子の間 回転する有極性分子の間
ロンドン(分散力)	$1/r^6$	TERUSO 200	あらゆる分子の間
$V = -\frac{C}{r^6}$	分散力 双極子一双極子 双極子一誘起双極	ポテンシャルエネルギー, V(1)	反発力 合 計
$V = +\frac{C^*}{r^n}$	パウリの排他原理 から生じる反発力	0	引力 距離, r
		図 11・	30 分子間のポテンシャルエ

表11・4 相互作用のポテンシャルエネルギー

図 11・30 分子間のボテンシャルエ ネルギー曲線の一般形(2個の閉殻 分子の間の距離が変わったときのポ テンシャルエネルギーのグラフ). 引力の寄与(負)は長距離力に相当 するが、反発力の寄与(正)は分子 が接触するほどになると急速に増大 する.

レナード・ジョーンズ(12.6)ポテンシャル

$$V = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$

ε: 井戸の深さ、σ: 極小の位置

表11・5 対するレ パラメー	表 11・5 (12,6)ポテンシャル 対するレナード-ジョーンズ パラメーター		
3-30 (Q) .	$\varepsilon/(kJ mol^{-1})$	σ/pm	
Ar	128	342	
Br_2	536	427	
C_6H_6	454	527	
Cl_2	368	412	
H_2	34	297	
He	11	258	
Xe	236	406	

分子間に働く力

$$F = -\frac{dV}{dr} = \frac{24\varepsilon}{\sigma} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{7} \right\}$$



図 11・31 レナード-ジョーンズの ポテンシャルは真の分子間ポテン シャルエネルギー曲線に対するもう 一つの近似である.このモデルで は、引力成分は1/r⁶に比例する寄 与で表し、反発力成分は1/r¹²に比 例する寄与で表す.このように選ん だものをレナード-ジョーンズの (12,6)ポテンシャルという.引力の 部分については妥当な理論的根拠が あるが、曲線の反発エネルギーの部 分1/r¹²は非常に貧弱な近似にすぎ ないとする証拠がたくさんある.

生物学と薬理学における分子認識



分子間相互作用(水素結合エネルギー)の計算

分子Aと分子Bから錯体A/Bが生成する反応のエネルギー変化△Eは、

 $\Delta E = E(A/B) - (E(A) + E(B))$

で与えられる。核酸塩基間に働く水素結合エネルギーを計算し、実験の会合定数Kと比 較してみよう。これは生体中で頻繁に見られる分子認識反応の一例である。 まず、以下に示す6つのモノマー(ヘテロ環状塩基)のエネルギーを求めよ。ついで、錯 体1~6のエネルギーを求め、表3を完成せよ。ΔEをInKに対してプロットし相関を調べよ。

K / M⁻¹

3.2

 1.3×10^{2}

3.1

 $\frac{5 \times 10^3}{5 \times 10^4}$

 1.7×10^4





model 1

ΔG= - RTlnK (R: 気体定数、T: 温度)

 $\Delta E = - RT lnK$









model 6



走査プローブ顕微鏡 (scanning probe microscope: SPM)

Atomic force microscope: AFM



図 9・18 原子間力顕微鏡では,探針が表面に ある原子に引っ張られたり反発されたりする ときのその位置のわずかな変化をレーザー ビームを使って観察する.



図 9・19 雲母表面上の細菌 DNA プラスミドの AFM 像(Veeco Instruments 提供).

Scanning tunneling microscope: STM



図 9・16 走査トンネル顕微鏡は、表面と針の 間をトンネルする電子の電流を利用する.こ の電流は、表面から針までの距離に非常に敏 感である.



図 9·17 ヒ化ガリウム表面上のセシウム原子の STM 像.

原子間力顕微鏡(AFM/コンタクトモードAFM)

原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)は探針と試料に作用する原子間力を検出するタイ プの顕微鏡です。広義ではSPMと同義ですが、コンタクトモードやコンタクトAFMと呼ばれることもあ ります。AFM探針は、片持ちバネ(カンチレバー)の先端に取り付けられています。この探針と試料表 面を微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間距離(Z)をフィ ードバック制御しながら水平(X、Y)に走査することで、表面形状を画像化します。コンタクトAFMモ ードは多機能型SPMの基本になる測定モードで、カンチレバー種類や信号検出の方法を変えることによ り様々な物性測定が可能となります。

カンチレバーの押し付け力(たわみ信号)は「光てこ方式」により検出されます。下図の様に半導体レーザーをカンチレバー背面に照射し、反射したレーザー光を上下で2分割または上下左右に4分割された位置センサーで検出します。AFMでは、たわみ量が常に一定になるようにスキャナの伸び縮みを制御(Z電圧フィードバック)しながら試料表面上で水平(X、Y)に移動させることで試料表面の形状を得ることができます。

試料種類を問わず絶縁物でも測定可能であり、探針も半導体プロセスで製造され、安価に大量供給 されているため広く普及しています。主に窒化シリコン製やシリコン製のカンチレバーが市販されて います。





http://www.hitachi-hightech.com/hhs/products/tech/em/spm/principle/b_2_afm.html

高速原子間力顕微鏡

NanoExplorer^{*} (NEX) -Ando model- は、<u>金沢大学教授・安藤敏夫先</u> 生により開発された装置です。 従来型AFM^{**}の最大の欠点である"走査 速度の遅さ"を克服したことで、溶液中で しか起こり得ない反応や構造変化のリア ルタイム動画観察を実現しました。

短時間で画像取得が出来るため、試料 の揺らぎや振動に強く、基板への強固な アンカリングが不要になります。 このため、生体試料の反応性を損なうこ となく観察できます。



http://www.ribm.co.jp/equipment/sub_nex_jp.html







http://www.natureasia.com/ja-jp/nature/interview/contents/7