特集

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CITクリニック 院長

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][3]。

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、波が一巡するまでの横の長さである波長λを使って、$\varphi=A\sin\{2\pi(x/\lambda)\}$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、ちょうど波が一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tが経ったときに右側に平行移動した波の式は$\varphi=A\sin\{2\pi(x/\lambda-\nu t)\}$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」

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**）。

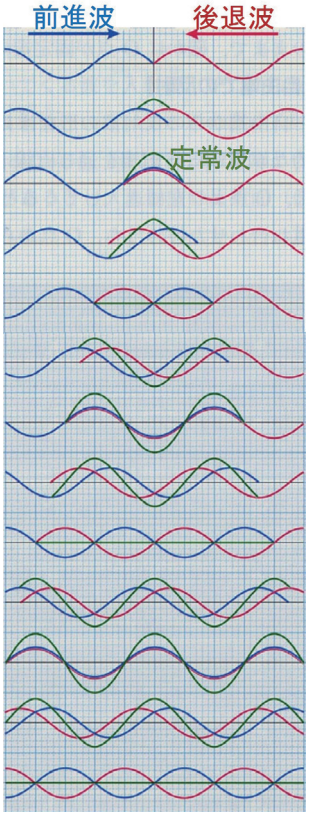


図1　定常波の発生

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 $\phi_1+\phi_2=2A\sin\{(2\pi/\lambda)x\}\cdot\cos\{(2\pi\nu)t\}$ 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**）。

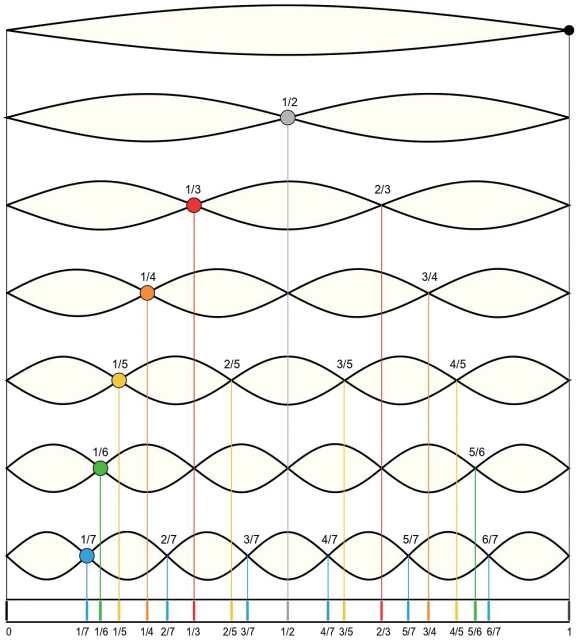


図3　弦の振動

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 $\Psi=2A\sin\{(2\pi/\lambda)x\}$ にのみ注目し、この両辺を x で2回微分した微分方程式 $d^2\Psi/dx^2=-(2\pi/\lambda)^2\Psi$ が、「定常波の波動方程式」ということになります。これは1次元の式なのですが、3次元に拡張すると、$\partial^2\Psi/\partial x^2+\partial^2\Psi/\partial y^2+\partial^2\Psi/\partial z^2=-(2\pi/\lambda)^2\Psi$ という式になります（**図4**）。

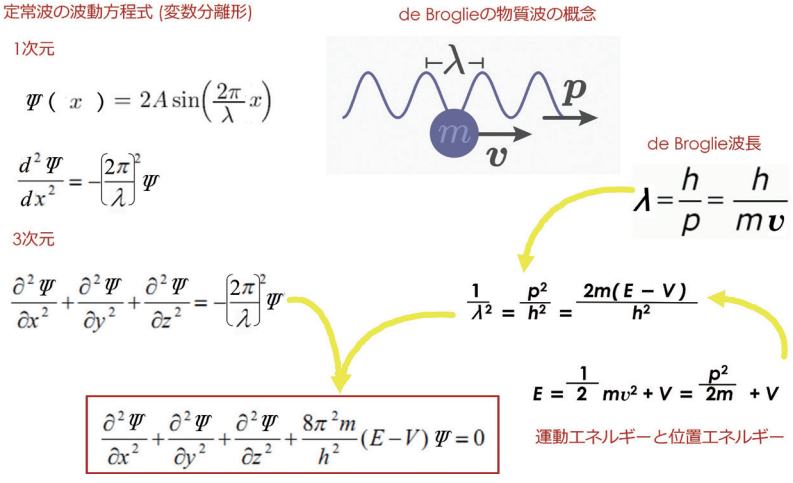


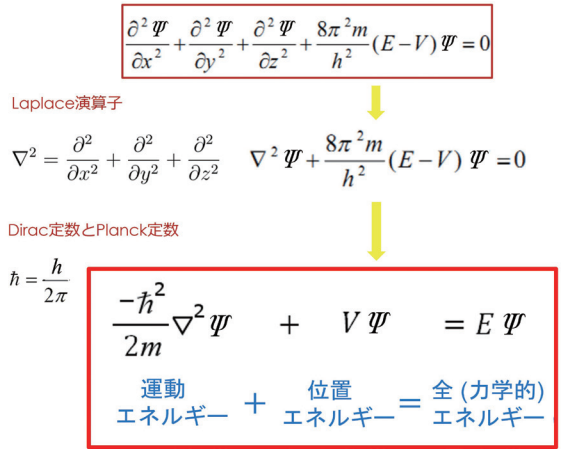
図2　定常波の式

図4　波動方程式と物質波の式

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 $\lambda=h/p$ と書けるというものでした（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て、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、$\partial^2\Psi/\partial x^2+\partial^2\Psi/\partial y^2+\partial^2\Psi/\partial z^2+(8\pi^2m/h^2)(E-V)\Psi=0$ 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）。



Erwin Schrödinger

Schrödinger方程式（定常波）

図5　シュレディンガー方程式

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、θ、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。

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「量子（Quantum）」と名付けられました。古典力学ではエネルギー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」

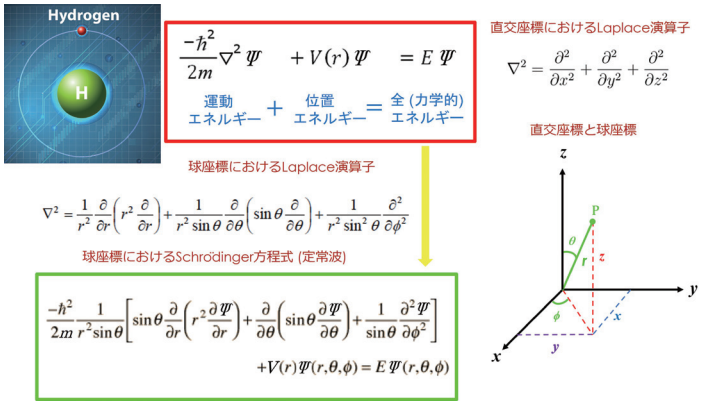


図6　シュレディンガー方程式の球座標表記

「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「1s軌道」1種類があり、「L殻」には「2s軌道」1種類と「2p軌道」3種類があり、「M殻」には「3s軌道」1種類と「3p軌道」3種類と「3d軌道」5種類があり、「N殻」には「4s軌道」1種類と「4p軌道」3種類と「4d軌道」5種類と「4f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**）。

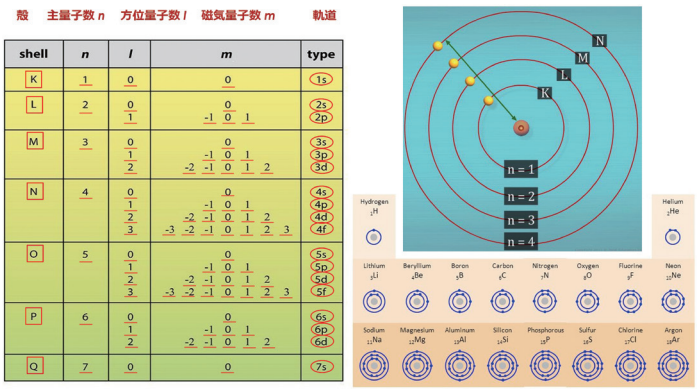


図7　量子数と電子軌道

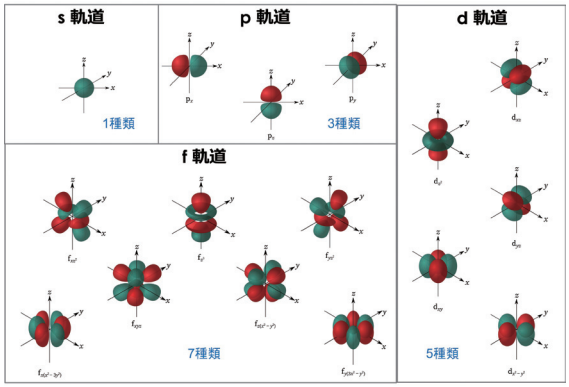


図8　電子軌道の姿

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）、「アメリキシウム」（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**）。

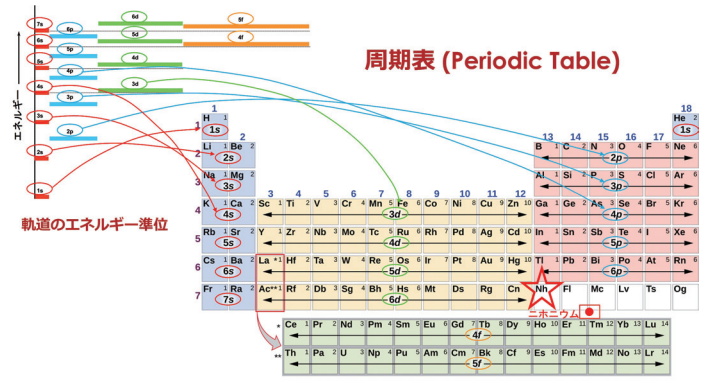


図9　周期表

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「1s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「1s軌道」には実は「＋」と「－」の極性があり、

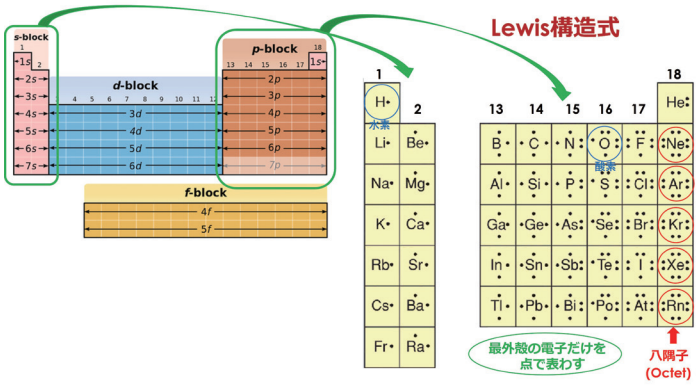


図10　ルイス構造式

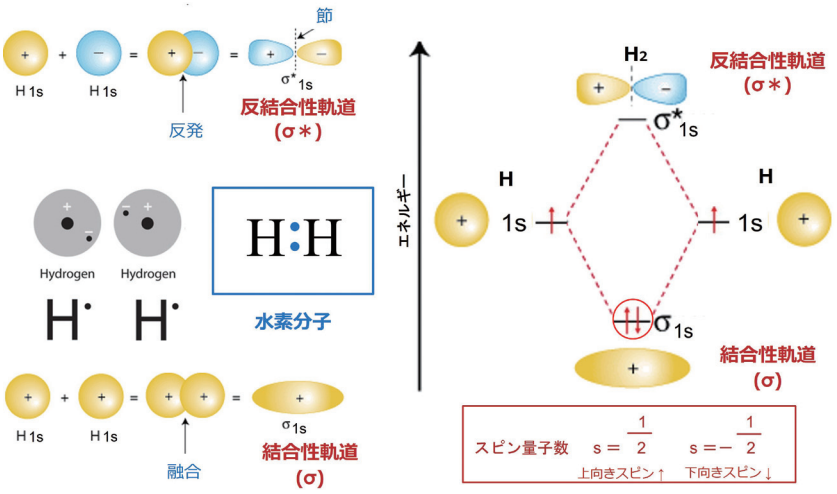


図 11　水素分子の姿

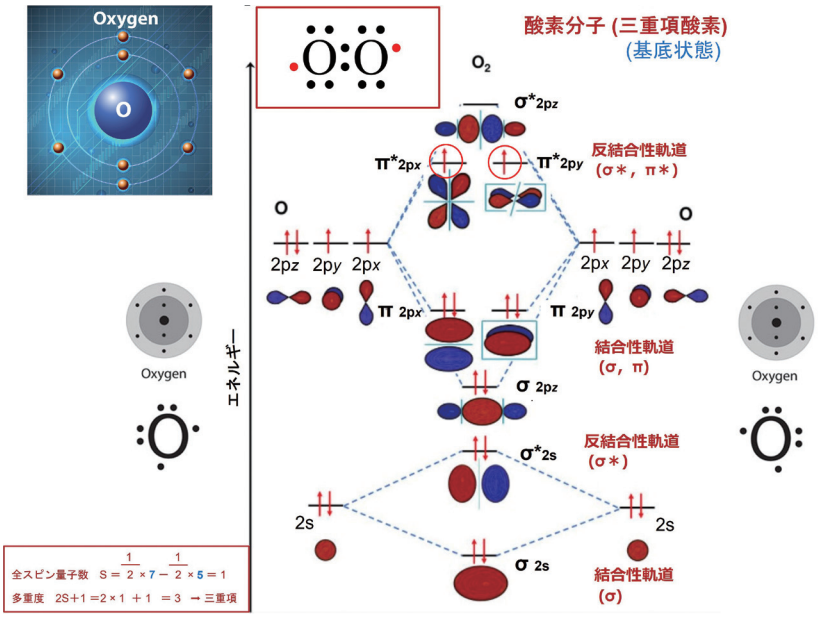


図 12　酸素分子の姿

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「σ1s結合性）軌道」を形成し、異なる極性同士で2つの球が重なると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個ずつ安定なほうの「σ1s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「2s軌道」は水素分子と同じように安定な「σ2s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「2px、2py、2pz軌道」の3種類があるのですが、このうちの「2pz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「σ2pz軌道」を形成し、異なる極性で縦に重なると4つの串団子のような形で不安定な「σ*2pz軌道」を形成します。一方「2px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「π2px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*2px軌道」を形成します。最後に「2py軌道」についてもこれらとまったく同様な形をy軸方向に90度回転した「π2py軌道」「π*2py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*2px軌道」「π*2py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て危険な分子だったのです（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「O_2」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「H_2O」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「$\cdot O_2^-$」という活性酸素種が発生してしまいま

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ィスムターゼ（SOD）」という酵素がスーパーオキシドアニオンラジカル「・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^-」になりますが、残った片割れはヒドロキシルラジカル「・OH」という最強の活性酸素種となってしまい、この反応は「Fenton反応」と呼ばれています（図15）。

このヒドロキシルラジカル「・OH」が最も破壊力が大きく細胞にダメージを与えるためなんとかしなければならないのですが、ここに水素分子「H_2」がくると、見事にラジカルを消して、水分子「H_2O」として完全に無害化してくれることがよくわかります（図16）。

ミトコンドリアで発生する最も危険なヒドロキシルラジカルを、水素がこのように消去して生体を守ってくれます。量子力学のシュレディンガー方程式から長い道程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。

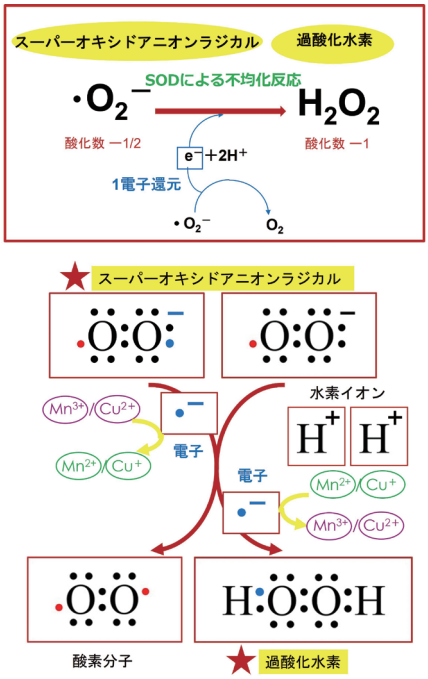


図14　過酸化水素の発生

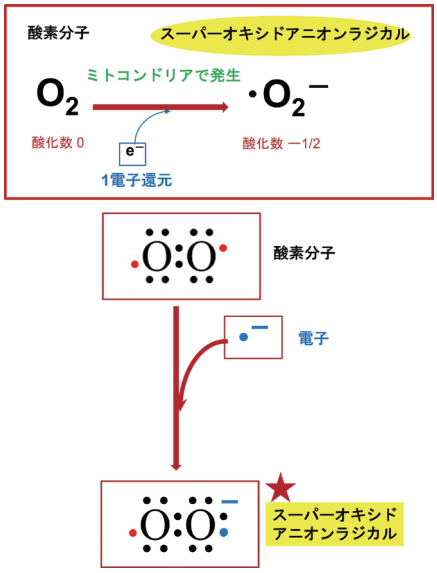


図13　スーパーオキシドアニオンラジカルの発生

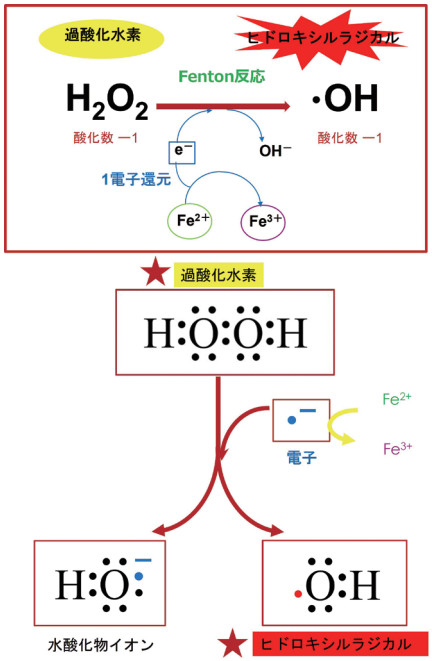
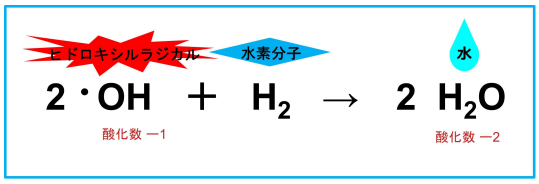


図15　ヒドロキシルラジカルの発生



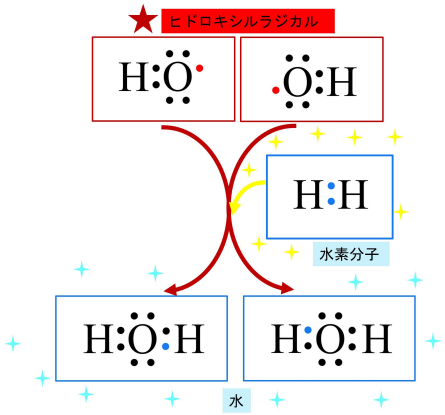


図16　水素によるヒドロキシルラジカルの除去

参考文献
(1)『統合医療でがんに克つ』159巻（16〜20頁）クリピュア刊、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、1987年8月