

Derjaguin は Quartz 間の引力を実際に測定して Lifshitz の計算とよく合うことを検証した。

二つの固体の間に誘電体（液体など）が入った場合も Lifshitz の計算の拡張として与えられている。

3) なお、2 個の巨大分子が平行している場合、加算性を吟味することは有意義であろう。ベンゼンなどの  $\pi$  電子のための相互作用のように方向性、specificity がある場合は今後も興味ある問題である。

## 溶液中の分子間力について

福 留 秀 雄 (京大基研)

最近蛋白質の分子間相互作用において溶媒としての水は大きな効果を持つということが知られて来たが、ここでは分子間相互作用に溶媒の効果を取り入れるにはどうしたらよいかという一般的な方法について述べる。多数の分子からなる系を考え、その ground state energy を計算するわけであるが、ここでは分子間の電子の波動函数の重なりが小さく無視出来るとし分子の座標は固定して考える。多分子系の ground state energy を permanent charge 或いは dipole の相互作用に基づくもの  $U_H$  と van der Waals 式の相互作用によるもの  $U_W$  とに分けて考える。Ground state energy を diagram で表わすと

$$\textcircled{1} \quad U_H = \sum_{ij} \{ \textcircled{i} \cdots \textcircled{j} + \sum_k \textcircled{i} \cdots \textcircled{k} \cdots \textcircled{j} + \sum_{kl} \textcircled{i} \cdots \textcircled{k} \cdots \textcircled{l} \cdots \textcircled{j} + \cdots \}$$

$$\textcircled{2} \quad U_W = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \textcircled{i} \textcircled{j} - \frac{1}{3} \sum_{ijk} \textcircled{i} \textcircled{k} \textcircled{j} - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \textcircled{i} \textcircled{j} \textcircled{l} \textcircled{k} \cdots$$

のように書ける。ここで diagram を式に書きなおすには

研究会報告

$$\textcircled{i} = \rho_{i0}(q) = (\psi_{i0} | \rho(q) | \psi_{i0}) \quad \text{分子 } i \text{ の ground state charge density}$$

$$\textcircled{i} = \alpha_i(E, qq') = \sum_A \frac{2E_{iA} \rho_{iA}(q) \rho_{iA}^*(q')}{E^2 - E_{iA}^2} \quad \text{分子 } i \text{ の polarizability}$$

ここに  $\rho_{iA}(q) = (\psi_{iA} | \rho(q) | \psi_{i0})$

$$i \dots j = \frac{4\pi}{q^2} \delta_{qq'} (1 - \delta_{ij}) \quad \text{分子間の Coulomb interaction}$$

を代入すれば良い。①, ②を sum up すると

$$\textcircled{3} \quad U_H = \sum_{i \neq j} \int dq \rho_{i0}^*(q) \frac{4\pi}{q^2} \rho_{j0}(q) + \sum_{ij} \int dq dq' \rho_{i0}^*(q) \frac{4\pi}{q^2} \sum_{\substack{m \neq i \\ n \neq j}} A_{mn}(0, qq') \frac{4\pi}{q'^2} \rho_{j0}(q')$$

$$\textcircled{4} \quad U_W = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dE \log \det | 1 - \alpha(iE) \eta |$$

となる。ここに  $A_{mn}(E, qq')$  は次の graphs の和

$$\textcircled{\text{graph}} = \textcircled{\text{graph 1}} + \textcircled{\text{graph 2}} \dots \textcircled{\text{graph 3}} \neq \textcircled{\text{graph 4}} \dots \textcircled{\text{graph 5}} \dots \textcircled{\text{graph 6}} + \dots$$

で定義される量で、方程式

$$\textcircled{5} \quad A_{ij}(E, qq') - \sum_{k \neq i} \int dq'' \alpha_i(E, qq'') \frac{4\pi}{q''^2} A_{kj}(E, q'' q') = \delta_{ij} \alpha_i(E, qq')$$

を満す。又  $\alpha(E)$  は polarizability を element とする matrix  $((\delta_{ij} \alpha_i(E, qq')))$ ,  $\eta$  は coulomb interaction の matrix  $((\frac{4\pi}{q^2} \delta_{qq'} (1 - \delta_{ij})))$  である。

Van der Waals energy の表式④は行列式  $\det | 1 - \alpha(iE) \eta |$  を溶媒分子の部分空間及び溶質分子の部分空間に分割して書き直すと次のように 3つの項に分けることが出来る。

$$\textcircled{6} \quad U_W = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dE \log \det | 1 - \alpha_S(iE) \eta | + \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dE \log \det | 1 - \langle \alpha_P(iE) \eta A_S(iE) \eta \rangle | \\ + \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dE \log \det | 1 - \alpha'_P(iE) \eta' (iE) |$$

ここで  $\alpha_S$  は溶媒分子だけに対する polarizability matrix,  $\alpha_P$  は溶質分子だけの polarizability matrix,  $A_S$  は solvent だけ考えた系に対する (5) の解  $A_{ij}(E, q, q')$  を element とする matrix,  $\langle X \rangle$  は matrix  $X$  の分子を区別する index に対して対角的な部分を表わす。又

$$\textcircled{7} \quad \eta'(E) = \eta + \eta A_S(E) \eta = \epsilon_S^{-1}(E) \eta$$

は

$$\epsilon_S^{-1}(E) = 1 + \eta A_S$$

が solvent の dielectric constant の逆数になるので, solvent により screen された coulomb interaction を表わしている。 $\alpha'_P$  は各 solute molecule に対し方程式

$$\textcircled{8} \quad \alpha'_m(E, q, q') - \int dq'' dq''' \alpha_m(E, q, q'') \frac{4\pi}{q''^2} A_S(E, q'' q''') \frac{4\pi}{q'''^2} \alpha'_m(E, q''' q') \\ = \alpha_m(E, q, q')$$

を解いて得られる  $\alpha'_m(E, q, q')$  を element とする matrix で  $\alpha'_m$  は solvent との相互作用により solute molecule の polarizability が変わる効果を表わしている。 $\textcircled{6}$  式の第一項は solvent だけの van der Waals cohesive energy であるが, ここでは solute molecules の場所には孔があいているような solvent molecules の配列について考えなければならない。従つて  $\textcircled{6}$  の第一項には solute molecules の位置にある空孔の間の相互作用が含まれている。 $\textcircled{6}$  の第二項は各 solute molecule が solvent と相互作用する為生ずる energy shift で solute の濃度に比例している。第三項が solvent 中での solute 分子間の相互作用を表わしており, solvent の効果は, coulomb 相互作用が solvent の dielectric constant に従つて screen されること及び solute molecule の polarizability が  $\textcircled{8}$  式のように変化することの 2 つからなる事を示している。