

volume の補正をすると symmetry 性が良いと考えられる aliphatic cyclic では ψ_1 はほぼ理論値 $1/2$ になるが他は $1/2$ より小さくまた polar なものは non polar に比し小さくなる。これらの事実は方向性をもつて溶媒分子が溶質に近づくことを意味している。(5)式による解析の場合には ψ_1 の値は小さくなるが、上に述べた傾向はほとんどそのままもたれる。現在高分子の unperturbed dimension は(5)式によるのが良いと考えられているが、熱力学的性質の解析には(5)式は必ずしも良いとはいえないようであり、これらから(2)又は(5)によつて得られる絶対値に現在のところ問題もあるが、両式からの傾向が全く同じであることは溶媒効果に方向性のあることを裏書きするものであろう。これらは酵素反応等の解明に役立て得るかもしれぬ。

文 献 略。

分 子 間 力

戸 田 盛 和 (東教大)

ここでは分子間力の加算性の問題と、遠距離における分子間引力の話にしぼつて一般的事項を述べた。

1) 加算性、複雑な分子の集合配列や結晶形などを分子間力の知識からきめようとする場合があるが、多くの場合、配列をかえても大きなエネルギー差がない微妙な場合があるので、そういうときには分子間力の加算性を仮定する誤差に慎重でなければならない。

計算を簡単化するため、調和振動子模型をとる。静的分極率

$$\alpha = \frac{e^2}{m \omega_0^2}$$

を用いると、2個の要素間の van der Waals 相互作用は

$$U(r) = -\frac{r}{r^6}, \quad r = \frac{3}{4} \pi \omega_0 \alpha^2$$

研究会報告

である。いま $\alpha = x^2$ とおくと $m\omega_0^2 x^2 = e^2/x$ であるから、 x は電子の軌道半径の程度、 α は電子軌道の占める体積の程度を表わす。

要素が距離 a をおいて無限に並んでいるときは格子振動の理論を借りて厳密に引力ポテンシャルを計算でき、その結果は 1 個の要素について

$$U = -0.76300 \hbar \omega_0 \left(\frac{\alpha}{a^3} \right)^2 \left(1 + 0.2013 \frac{\alpha}{a^3} + 3.131 \left(\frac{\alpha}{a^3} \right)^2 + \dots \right)$$

となる。(…) 中の 1 だけとれば、これは相互作用の加算性を仮定したもので、第 2 項以下に加算性が破れていることを示す。 $\alpha/a^3 \sim 0.1$ とすれば第 2 項以下は第 1 項に対して 0.06 ぐらいに達するから加算性からの偏差は無視できない。

3 個の要素が相互作用をするときのポテンシャルは

$$U = -r \left(\frac{1}{r_{12}^6} + \frac{1}{r_{23}^6} + \frac{1}{r_{31}^6} \right) + \frac{\nu}{(r_{12} r_{23} r_{31})^3} (3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 + 1),$$

$$\nu = \frac{3}{4} \alpha r$$

である。 r_{12} 等は要素間距離、 θ_j は要素 j のところで 3 要素を結ぶ三角形のなす角である。仮りに $r_{12} = r_{23} = r_{31} = a$ とすると、第 2 項は

$$\frac{r}{a^6} \frac{3}{4} \frac{\alpha}{a^3} (3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 + 1)$$

で第 1 項に対し α/a^3 の程度になり、加算性が成り立たない。

2) 遠距離間の引力. van der Waals 力は電磁気的な相互作用であるので、 $r > c/\omega_0$ の程度になると電磁場のおくれを考慮しなければならない。

Casimir と Polder (1948) は量子電磁気等によつてこれを計算した。その結果に、近距離では r^6 に反比例するポテンシャル、遠距離では r^7 に反比例するポテンシャルになることが示された。

Lifshitz は半無限の個体が距離 l をへだてて相対している場合を考え、固体中の電荷のゆらぎを考えた電磁場を解き、Maxwell のストレステンソルから固体間の力を求めた。これは van der Waals 力の普通の値や Casimir 等の結果を含むものである。 c/ω_0 は 0.1 ミクロンの程度で、この数倍の距離で

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 π 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関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