

巨大分子の電子状態 I

福 留 秀 雄 (京大基研)

(7月21日受理)

§ 0 序 論

核酸及び蛋白質は遺伝物質及び酵素として生命現象において中心的な役割を果しているが、これらの生体巨大分子の機能がいかなる物理的機構によつて生み出されているかということは生物学における本質的問題であるとともに物理学においても極めて興味のある大きな問題である。核酸及び蛋白質の本質的な特長はそれらが数種の基本単位——核酸においては4種のヌクレオチド、蛋白質においては20種のアミノ酸——が種々の順序に配列した鎖状の巨大分子であるということである。そしてその基本単位の一定の配列順序に対し極めて高い機能上の特異性が現われると共に、その配列順序を変えることにより機能上の特異性は殆んど無限と云つてよい変化を示す。この基本単位の配列順序に応じた機能の特異性と万能性が核酸及び蛋白質を特長づけ生命現象の中心の座に位置せしめる本質的な性質である。この機能の特異性は核酸の場合にはヌクレオチド順列の情報に従つた高分子の合成——DNAの自己複製、DNAを鋳型とするRNA合成、RNAを鋳型とする蛋白質合成等——という形で発現され、蛋白質の場合には酵素反応の基質に対する特異性という形で発現される。こうした生体高分子の機能の特異性と万能性の物理的根拠を理解することが生体高分子研究の終局の目標であるといえるが、その為には基本単位配列の差によつて生体高分子の電子状態及び核状態にどのような特異性が生じ、それが機能上の特異性といかに結びつくかを研究することが必要である。

生体高分子の電子状態についての最大の問題点は構造の不規則性が電子状態にどのように反映するかと云うことである。生体高分子においては分子の一次構造の pattern と共に二次、三次構造の pattern も生物学的活性へ深く結びついており、構造の不規則性を統計的な平均で塗りつぶすことは許されない。次の問題は、電子状態の特異性がいかにして分子間相互作用の特異性をもたらすかということである。こうした不規則構造を持つた系の電子状態を考える為

福留秀雄

にはまず Hartree-Fock 近似での電子状態がどのようになっているかを知る必要がある。特に DNA のように塩基の π 電子が band を作っていると思われる系では Hartree-Fock 近似での電子状態は規則的な分子とは相当異なっていると思われる。次に電子の相関であるが、生体高分子では電子の相関がかなり大きく本質的な意義を持つているものと考えられる。例えば核酸は DNA B 型の構造を取ると等量のヌクレオチドと比べ 20~20% 小さい光吸収を示すが、核酸を変性し立体構造をこわすとこの hypochromic の効果は大幅に消失する⁽¹⁾。又蛋白質についてはヘモグロビンの 2 つのヘム原子団は立体的にかなり遠くはなれているにひかかわらず cooperative な効果を示す⁽²⁾。これは蛋白質の鎖を通じてヘムの間に相互作用のあることを示している。これらのことは核酸及び蛋白質における電子相関がかなり大きいということを示唆している。又高分子力の問題は本質的には二つの分子間の電子相関の問題であり、これに対して分子内での電子相関が大きな影響を持つことが当然予想される。

この論文では電子の Hartree-Fock 函数の問題は取り上げないで、それが既にわかつたとして、不規則な構造をもつた系にも適用出来る電子相関の一般論について考える。ここで用いる方法は Sawada-Brueckner⁽³⁾ 及び Bogliubov-Tjablikov⁽⁴⁾ 等によつて展開された高密度電子ガスの理論の一般化であり、electron-hole 対に対する近似的 Bose 量子化の方法が用いられる。§ 1 では電子の model Hamiltonian が与えられ、§ 2 でその対角化の方法が与えられる。§ 3 では電子の correlation energy 及び分子間 potential の表式が導びかれ、§ 4 で光との相互作用 Hamiltonian が導びかれる。

又第二の論文でこの論文で与えられた方法の規則的な helical highpolymer に対する適用を論ずる予定である。生体高分子に類似の規則的な高分子としては合成 polynucleotide 及び合成 polypeptide があり、これらの研究は不規則な構造をもつ native 核酸及び蛋白質の研究の基礎となり、又計算の定量性の check にもなり得るものである。

§ 1 Hamiltonian

この論文では原子核は決つた位置に固定されていると仮定する。その時電子の Hamiltonian は次式で与えられる。

$$(1.1) \quad H = \int K(1) a^*(1) a(1) dv_1 + \frac{1}{2} \iint G(1, 2) a^*(1) a^*(2) a(2) a(1) dv_1 dv_2$$

ここに $a^*(1)$, $a(1)$ は電子の生成消滅演算子で argument は電子の位置と spin を表わす。又積分には spin についての和が含まれる。 $K(1)$ は 1 電子 Hamiltonian

$$K(1) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(1)$$

で $V(1)$ は原子核—電子間の Coulomb potential である。 $G(1, 2)$ は電子—電子の Coulomb potential

$$G(1, 2) = \frac{e^2}{r_{12}}$$

である。

Hamiltonian (1, 1) に対し次の正準変換を行なう。

$$(1.2) \quad a(1) = \sum_{\mu} \varphi_{\mu}(1) a_{\mu} + \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}(1) a_{\alpha}^*$$

ここに $\varphi_{\alpha}(1)$, $\varphi_{\mu}(1)$ は次の正規直交条件を満たす

$$(1.3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\mu} \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\mu}(2) + \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}^*(1) \varphi_{\alpha}(2) = \delta(1, 2) \\ \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) dv_1 = \delta_{\mu\nu} \\ \int \varphi_{\alpha}^*(1) \varphi_{\beta}(1) dv_1 = \delta_{\alpha\beta} \\ \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\alpha}(1) dv_1 = 0 \end{array} \right.$$

式を簡単にする為 2 回繰返して表われる index についてはその index についての和を取るとの約束をしよう。Middle Greek index μ と first Greek index α は異なつた領域を取る。正準変換 (1. 2) により Hamiltonian (1, 1) は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 (1.4) \quad H = & \langle a | K | a \rangle + \frac{1}{2} (\langle aa | G | \beta\beta \rangle - \langle a\beta | G | \beta a \rangle) \\
 & + (\langle \mu | K | \nu \rangle + \langle \mu\nu | G | \alpha\alpha \rangle - \langle \mu\alpha | G | \alpha\nu \rangle) a_\mu^* a_\nu \\
 & - (\langle a | K | \beta \rangle + \langle a\beta | G | \tau\tau \rangle - \langle a\tau | G | \tau\beta \rangle) a_\beta^* a_a \\
 & + \{ (\langle \mu | K | a \rangle + \langle \mu\alpha | G | \beta\beta \rangle - \langle \mu\beta | G | \beta a \rangle) a_a^* a_\mu^* + \text{h.c.} \} \\
 & + (\langle \mu\alpha | G | \beta\nu \rangle - \langle \mu\nu | G | \beta a \rangle) a_\mu^* a_a^* a_\beta a_\nu \\
 & + \frac{1}{2} \{ \langle \mu\alpha | G | \nu\beta \rangle a_\mu^* a_a^* a_\nu^* a_\beta^* + \text{h.c.} \} \\
 & + \frac{1}{2} \{ (\langle \mu\alpha | G | \nu\xi \rangle - \langle \mu\xi | G | \nu a \rangle) a_\mu^* a_a^* a_\nu^* a_\xi^* + \text{h.c.} \} \\
 & - \frac{1}{2} \{ (\langle \mu\alpha | G | \beta\tau \rangle - \langle \mu\tau | G | \beta a \rangle) a_\mu^* a_a^* a_\tau^* a_\beta^* + \text{h.c.} \} \\
 & + \frac{1}{2} \langle \mu\nu | G | \xi\rho \rangle a_\mu^* a_\xi^* a_\rho a_\nu \\
 & + \frac{1}{2} \langle a\beta | G | \tau\delta \rangle a_\beta^* a_\delta^* a_\tau a_a
 \end{aligned}$$

ここに

$$\langle a | K | \beta \rangle = \int \phi_a^*(1) K(1) \phi_\beta(1) dv_1$$

$$\langle a\beta | G | \tau\delta \rangle = \iint G(1, 2) \phi_a^*(1) \phi_\beta(1) \phi_\tau^*(2) \phi_\delta(2) dv_1 dv_2$$

(1.4)を見通しのよい形にする為に ϕ_a , ϕ_μ として Hartree-Fock 方程式の filled levels 及び excited levels に対する wave functions を取る。すなわち

$$\begin{aligned}
 (1.5) \quad & K(1) \phi_a(1) + \int G(1, 2) (\phi_\beta^*(2) \phi_\beta(2) \phi_a(1) - \phi_\beta^*(2) \phi_\beta(1) \phi_a(2)) dv_2 = W_a \phi_a(1) \\
 & K(1) \phi_\mu(1) + \int G(1, 2) (\phi_a^*(2) \phi_a(2) \phi_\mu(1) - \phi_a^*(2) \phi_a(1) \phi_\mu(2)) dv_2 = W_\mu \phi_\mu(1)
 \end{aligned}$$

ここで W_a 及び W_μ は filled level 及び excited level の Hartree-Fock energy である。よく知られた Hartree-Fock 函数の直交条件

$$\begin{cases} \langle \mu | K | \nu \rangle + \langle \mu \nu | G | \alpha \alpha \rangle - \langle \mu \alpha | G | \alpha \nu \rangle = \delta_{\mu \nu} W_{\mu} \\ \langle \alpha | K | \beta \rangle + \langle \alpha \beta | G | r r \rangle - \langle \alpha r | G | r \beta \rangle = \delta_{\alpha \beta} W_{\alpha} \\ \langle \mu | K | \alpha \rangle + \langle \mu \alpha | G | \beta \beta \rangle - \langle \mu \beta | G | \beta \alpha \rangle = 0 \end{cases}$$

を使つて (1.4) は次のようになる。

$$\begin{aligned} (1.6) \quad H = & \sum_{\alpha} W_{\alpha} + \sum_{\mu} W_{\mu} a_{\mu}^{*} a_{\mu} - \sum_{\alpha} W_{\alpha} a_{\alpha}^{*} a_{\alpha} \\ & + (\langle \mu \alpha | G | \beta \nu \rangle - \langle \mu \nu | G | \beta \alpha \rangle) a_{\mu}^{*} a_{\alpha}^{*} a_{\beta} a_{\nu} \\ & + \frac{1}{2} \{ \langle \mu \alpha | G | \nu \beta \rangle a_{\mu}^{*} a_{\alpha}^{*} a_{\nu}^{*} a_{\beta}^{*} + \text{h.c.} \} \\ & + \dots \end{aligned}$$

ここで a_{μ}^{*}, a_{μ} は excited electron の生成消滅演算子 $a_{\alpha}^{*}, a_{\alpha}$ は hole のそれと解釈される。

Hamiltonian (1.6) を近似的に対角化する為に良く知られた electron-hole 対に対する Bose 量子化の方法を適用しよう。 $\eta_{\mu\alpha}$ を

$$(1.7) \quad \eta_{\mu\alpha} = a_{\alpha} a_{\mu}$$

で定義する。 $\eta_{\mu\alpha}$ は Bose 型でも Fermi 型でもない交換関係

$$(1.8) \quad \begin{cases} [\eta_{\mu\alpha}, \eta_{\nu\beta}^{*}] = \delta_{\mu\nu} \delta_{\alpha\beta} - \delta_{\mu\nu} a_{\beta}^{*} a_{\alpha} - \delta_{\alpha\beta} a_{\nu}^{*} a_{\mu} \\ [\eta_{\mu\alpha}, \eta_{\nu\beta}] = [\eta_{\mu\alpha}^{*}, \eta_{\nu\beta}^{*}] = 0 \end{cases}$$

を満たすが、この代りに厳密な Bose 交換関係

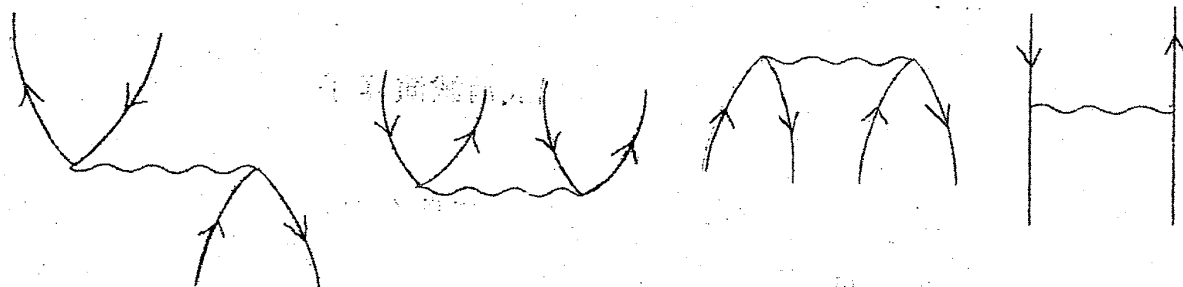
$$(1.8)' \quad [\eta_{\mu\alpha}, \eta_{\nu\beta}^{*}] = \delta_{\mu\nu} \delta_{\alpha\beta}$$

を取ろう。そして Hamiltonian (1.6) において書かれていない項を省略すると (1.6) は

$$(1.9) \quad \mathcal{H} = \sum_{\alpha} W_{\alpha} + \sum_{\mu\alpha} (W_{\mu} - W_{\alpha}) \eta_{\mu\alpha}^{*} \eta_{\mu\alpha}$$

$$+ (\langle \mu\alpha | G | \beta\nu \rangle - \langle \mu\nu | G | \beta\alpha \rangle) \eta_{\mu\alpha}^* \eta_{\nu\beta} \\ + \frac{1}{2} \{ (\langle \mu\alpha | G | \nu\beta \rangle - \langle \mu\beta | G | \nu\alpha \rangle) \eta_{\mu\alpha}^* \eta_{\nu\beta}^* + \text{h.c.} \}$$

となる。electron-hole 対の生成，消滅演算子 $\eta_{\mu\alpha}^*$ ， $\eta_{\mu\alpha}$ を Bose 演算子と見なした model Hamiltonian (1.9) が今後われわれの考える対象である。よく知られているようにこのことは厳密な Hamiltonian (1.4) における摂動展開に現われる graph の内特定の型の graph だけを寄せ集めることに対応する。われわれの Hamiltonian (1.9) には図 1 に示される graph とそれから生成されるあらゆる高次の graph が含まれている。そしてこの近似は電子密度が高い系では良い近似になっていることもよく知られていることである。



Model Hamiltonian (1.9) を後の取扱いに便利のように少し変形しておこう。Hartree-Fock 方程式 (1.5) は φ_a を解として持つ時必ず φ_a^* をも解として持つ。このことは Hartree-Fock 方程式が時間反転に対して不変な形を持っていることの結果である。Index a に対する時間反転 $-a$ を

$$(1.10) \quad \varphi_a^* = \varphi_{-a}$$

で定義しよう。(1.9) を次のように書き直すことが出来る。

$$(1.11) \quad \mathcal{H} = \sum_a W_a + \sum_A W_A \eta_A^* \eta_A \\ + \sum_{AB} (I_{AB} + J_{AB}) \eta_A^* \eta_B \\ + \frac{1}{2} \sum_{AB} (I_{AB} \eta_A^* \eta_B^* + \text{h.c.})$$

ここに $A = \mu\alpha$ は electron-hole 対の状態を表わす index で W_A, I_{AB}, J_{AB} は

$$(1.12) \quad \begin{cases} W_A = W_\mu - W_\alpha \\ I_{AB} = \langle \mu\alpha | G | \beta\nu \rangle - \langle \mu, -\beta | G | -\alpha, \nu \rangle \\ J_{AB} = \langle \mu, -\beta | G | -\alpha, \nu \rangle - \langle \mu\nu | G | \beta\alpha \rangle \end{cases}$$

で与えられる。 I_{AB}, J_{AB} は Hermitian condition

$$(1.13) \quad I_{AB}^* = I_{BA}, \quad J_{AB}^* = J_{BA}$$

を満たす。 I_{AB} の第1項は electron-hole 対の dipole-dipole 型相互作用 J_{AB} の第二項は electron-hole 間の Coulomb 引力 そして I_{AB} の第二項 J_{AB} の第一項は交換相互作用を表わす。

§ 2 Hamiltonian の対角化

Model Hamiltonian (1.11) は Tjablikov の方法によつて対角化することが出来る。 Bose 振動 η_A に対する次の正準変換を行おう。

$$(2.1) \quad \eta_A = \sum_{\lambda} (u_{A\lambda} \xi_{\lambda} + v_{A\lambda}^* \xi_{\lambda}^*)$$

(2.1) の逆変換は

$$(2.2) \quad \xi_{\lambda} = \sum_A (u_{A\lambda}^* \eta_A - v_{A\lambda}^* \eta_A^*)$$

$u_{A\lambda}, v_{A\lambda}$ は正規直交条件

$$(2.3) \quad \begin{cases} \sum_A (u_{A\lambda}^* u_{A\kappa} - v_{A\lambda}^* v_{A\kappa}) = \delta_{\lambda\kappa} \\ \sum_A (u_{A\lambda} v_{A\kappa} - u_{A\kappa} v_{A\lambda}) = 0 \end{cases}$$

を満たす。 $u_{A\lambda}, v_{A\lambda}$ は新しい Bose 振幅 ξ_{λ} によつて Hamiltonian $\mathcal{H}$ が対角化されて表わされる為の条件

福留秀雄

$$(2.4) \quad [\mathcal{H}, \xi_\lambda^*] = E_\lambda \xi_\lambda^*$$

から決定される。(2.4)から $u_{AB}, v_{A\lambda}$ 及び E_λ に対する Tjablikov の方程式

$$(2.5) \quad \begin{cases} E_\lambda u_{A\lambda} = W_A u_{A\lambda} + \sum_B \{ (I_{AB} + J_{AB}) u_{B\lambda} + I_{B\lambda} v_{-B\lambda} \} \\ -E_\lambda v_{-A\lambda} = W_A v_{-A\lambda} + \sum_B \{ (I_{AB} + J_{AB}) v_{-B\lambda} + I_{AB} u_{B\lambda} \} \end{cases}$$

が得られる。そして Hamiltonian $\mathcal{H}$ は

$$(2.6) \quad \mathcal{H} = \sum_a W_a - \sum_{A\lambda} E_\lambda |v_{A\lambda}|^2 + \sum_\lambda E_\lambda \xi_\lambda^* \xi_\lambda$$

となる。

式を簡単にする為方程式 (2.5) を matrix form で書くと

$$(2.5)' \quad \begin{cases} E u = (W + I + J) u + I \tilde{v} \\ -E \tilde{v} = (W + I + J) \tilde{v} + I u \end{cases}$$

ここに $\tilde{v}$ は $v_{-A\lambda}$ を要素とする matrix である。(1.13) により I, J は Hermite matrix である。(2.5)' を解く為に $u, \tilde{v}$ を次の形に置く。

$$(2.7) \quad \begin{cases} u = \frac{1}{2} E^{-1/2} (-E - W - J) (W + J)^{-1/2} w \\ \tilde{v} = \frac{1}{2} E^{-1/2} (E - W - J) (W + J)^{-1/2} w \end{cases}$$

そうすると (2.3) より w に対する正規直交条件

$$(2.8) \quad \sum_A w_{A\lambda}^* w_{A\kappa} = \delta_{\lambda\kappa}$$

が得られる。すなわち w は unitary matrix である。そして (2.5)' は w に対する通常の固有値方程式

$$(2.9) \quad \{ (W + J)^2 + 2(W + J)^{1/2} I (W + J)^{1/2} - E^2 \} w = 0$$

になる。

方程式 (2.9) を解く為に w を

$$(2.10) \quad w_{A\lambda} = \sum_{\rho} x_{A\rho} y_{\rho\lambda}$$

と分解しよう。ここに x, y は次の方程式を満たす。

$$(2.11) \quad (W_A - \epsilon_{\rho}) x_{A\rho} + \sum_B J_{AB} x_{B\rho} = 0$$

$$(2.12) \quad (\epsilon_{\rho}^2 - E_{\lambda}^2) y_{\rho\lambda} + 2 \sum_{\sigma} \epsilon_{\rho}^{1/2} \mathcal{J}_{\rho\sigma} \epsilon_{\sigma}^{1/2} y_{\sigma\lambda} = 0$$

ここに

$$\mathcal{J}_{\rho\sigma} = \sum_{AB} x_{A\rho}^* I_{AB} x_{B\sigma}$$

そして x, y は正規直交条件

$$(2.13) \quad \sum_A x_{A\rho}^* x_{A\sigma} = \delta_{\rho\sigma}, \quad \sum_{\rho} y_{\rho\lambda}^* y_{\rho\kappa} = \delta_{\lambda\kappa}$$

を満たす。

方程式 (2.11) は Wannier の exciton 方程式の一般化であつて、electron-hole 対が Coulomb 引力と交換相互作用により energy ϵ_{ρ} の wave packet を作ることを示している。方程式 (2.12) は Bohm-Pines の plasma 振動に対する方程式の一般化であつて、Coulomb 引力によつて引き合う electron-hole 対の packet が dipole-dipole 型相互作用により対消滅-対生成の過程により系全体を動き energy E_{λ} の量子となることを表わしている。

方程式 (2.12) は次の様な方法で解く事が出来る。 y を

$$(2.14) \quad y_{\rho\lambda} = \frac{1}{E_{\lambda}^2 - \epsilon_{\rho}^2} f_{\rho\lambda}$$

と置くと (2.12) は

$$(2.15) \quad f_{\rho\lambda} - \sum_{\sigma} V_{\rho\sigma} \frac{1}{E_{\lambda}^2 - \epsilon_{\sigma}^2} f_{\sigma\lambda} = 0$$

となる。ここに

$$(2.16) \quad V_{\rho\sigma} = 2 \epsilon_{\rho}^{1/2} \mathcal{J}_{\rho\sigma} \epsilon_{\sigma}^{1/2}$$

個有値問題 (2.15) を解く為に次の方程式を考える。

$$(2.17) \quad f_{\rho\lambda}(E) - \sum_{\sigma} V_{\rho\sigma} \frac{1}{E^2 - \epsilon_{\sigma}^2} f_{\sigma\lambda}(E) = V_{\rho\lambda} D(E)$$

ここに E は任意の実数, $D(E)$ は次の行列式である。

$$(2.18) \quad D(E) = \det \left| \delta_{\rho\sigma} - V_{\rho\sigma} \frac{1}{E^2 - \epsilon_{\sigma}^2} \right|$$

固有値 E_{λ} は $D(E)$ の零点として

$$(2.19) \quad D(E_{\lambda}) = 0$$

より決定されるから $E = E_{\lambda}$ の時、方程式 (2.17) は (2.15) に reduce する。

そして個有函数 $f_{\rho\lambda}$ は normalization factor c_{λ} を除き

$$(2.20) \quad f_{\rho\lambda} = c_{\lambda} f_{\rho\lambda}(E_{\lambda})$$

で与えられる。従つて (2.17) の解を得れば自動的に (2.15) の解が得られる。

方程式 (2.17) を解く為に ϵ_{ρ}^2 が縮退していないと仮定しよう。 $D(E)$ は (2.18) から明らかな様に $E^2 = \epsilon_{\rho}^2$ で simple poles を持つている。このことと $D(\infty) = 1$ から $D(E)$ を次の様に展開することが出来る。

$$(2.21) \quad D(E) = 1 - \sum_{\tau} \frac{f_{\tau}}{\tau} \frac{1}{E^2 - \epsilon_{\tau}^2}$$

一方 方程式 (2.17) は形式的に

$$(2.22) \quad f_{\rho\lambda}(E) = \sum_{\sigma} A_{\sigma\rho}(E) V_{\sigma\lambda}$$

と解ける。ここに $A_{\sigma\rho}(E)$ は $D(E)$ から σ 行 ρ 列を除いた行列式である。 $A_{\sigma\rho}(E)$ は次の直交関係を満している。

$$(2.23) \quad \sum_{\sigma} A_{\sigma\rho}(E) \left(\delta_{\sigma\lambda} - V_{\sigma\lambda} \frac{1}{E^2 - \epsilon_{\lambda}^2} \right) = \delta_{\rho\lambda} D(E)$$

ところで $A_{\sigma\rho}(E)$ は $D(E)$ の σ 行 ρ 列を除いたものであるから $E^2 = \epsilon_{\rho}^2$ で pole を持たない。従つて (2.21), (2.23) 及び (2.22) より

$$(2.24) \quad f_{\tau} = \sum_{\sigma} A_{\sigma\tau}(\epsilon_{\tau}) V_{\sigma\tau} = f_{\tau\tau}(\epsilon_{\tau})$$

を得る。次に (2.22) より $f_{\rho\lambda}(E)$ は $E^2 = \epsilon_{\tau}^2$ $\tau \neq \rho$ に simple poles を持っている。そして $f_{\rho\lambda}(\infty) = V_{\rho\lambda}$ であることを使うと $f_{\rho\lambda}(E)$ を

$$(2.25) \quad f_{\rho\lambda}(E) = V_{\rho\lambda} + \sum_{\tau \neq \rho} \frac{f_{\rho\lambda}^{\tau}}{E^2 - \epsilon_{\tau}^2}$$

と展開出来る。(2.25) と (2.21) を (2.17) に代入し各 pole での residue を両辺等しいと置き (2.24) を使うと $f_{\rho\lambda}^{\tau}$ に対する次の方程式を得る。

$$(2.26) \quad f_{\rho\lambda}^{\tau} - \sum_{\sigma \neq \tau} \frac{1}{\epsilon_{\sigma}^2 - \epsilon_{\tau}^2} (V_{\rho\sigma} f_{\sigma\lambda}^{\tau} + V_{\rho\tau} f_{\tau\lambda}^{\sigma} - V_{\rho\lambda} f_{\tau\tau}^{\sigma}) = V_{\rho\tau} V_{\tau\lambda} - V_{\tau\tau}$$

この方程式は未知の固有値 E_{λ} を含んでいない。そして $f_{\rho\lambda}^{\tau}$ が (2.26) から解つたとすると固有値 E_{λ} は方程式

$$(2.27) \quad D(E) = 1 - \sum_{\tau} \frac{1}{E^2 - \epsilon_{\tau}^2} (V_{\tau\tau} + \sum_{\sigma \neq \tau} \frac{f_{\tau\tau}^{\sigma}}{\epsilon_{\tau}^2 - \epsilon_{\sigma}^2}) = 0$$

より決定される。そして固有函数 $f_{\rho\lambda}$ は

$$(2.28) \quad f_{\rho\lambda} = c_{\lambda} f_{\rho\lambda}(E_{\lambda}) = c_{\lambda} (V_{\rho\lambda} + \sum_{\tau \neq \rho} \frac{f_{\rho\lambda}^{\tau}}{E_{\lambda}^2 - \epsilon_{\tau}^2})$$

で与えられる。ここに normalization constant c_{λ} は (2.13) から

$$c_{\lambda}^{-2} = \sum_{\rho} \frac{|f_{\rho\lambda}(E_{\lambda})|^2}{(E_{\lambda}^2 - \epsilon_{\rho}^2)^2}$$

と決定される。

固有値方程式 (2.27) は plasma 振動数に対する Bohn-Pines の分散式の一般化であり、それを特別な場合として含んでいる。

方程式 (2.26) を一般的に解く事は容易でないが、(2.26) に対して摂動論を適用すると

$$(2.29) \quad D(E) = 1 - \sum_{\tau} \frac{V_{\tau\tau}}{E^2 - \epsilon_{\tau}^2} + \sum_{\tau, \sigma} \frac{V_{\tau\tau} V_{\sigma\sigma} - V_{\tau\sigma} V_{\sigma\tau}}{(E^2 - \epsilon_{\tau}^2)(E^2 - \epsilon_{\sigma}^2)} - \dots$$

$$(2.30) \quad f_{\rho\lambda}(E) = V_{\rho\lambda} - \sum_{\tau \neq \rho} \frac{V_{\tau\tau} V_{\rho\lambda} - V_{\rho\tau} V_{\tau\lambda}}{E - \epsilon_{\tau}^2} + \dots$$

を得る。後で第 II 部で示す様に摂動展開 (2.29), (2.30) は band 間の energy gap が充分大きい時にはここに書かれている項だけで充分に良い近似になっていると考えられる。

方程式 (2.11) に対しても同様の方法を適用して解を求めることが出来る。

§ 3 Correlation energy と分子間 potential

対角化された Hamiltonian (2.6) から ground state における電子の correlation energy は

$$(3.1) \quad \Delta E_0 = - \sum_{\lambda A} E_{\lambda} |v_{A\lambda}|^2$$

によつて与えられる事が解る。(2.7) 式を (3.1) に代入し (2.10) と (2.11) を使
うと

$$(3.2) \quad \Delta E_0 = - \frac{1}{4} \sum_{\lambda\rho} \epsilon_{\rho}^{-1} (E_{\lambda} - \epsilon_{\rho})^2 |y_{\rho\lambda}|^2$$

を得る。(3.2) からもし $I_{AB} = 0$ だと correlation energy は零になることがわかる。従つて dipole-dipole 型相互作用と exchange 相互作用が correlation energy にとつて本質的であることがわかる。一般に correlation energy に対する exchange 相互作用の寄与は小さく、主な効果は dipole-dipole 型相互作用から生ずる。Correlation energy に対する表式 (3.2) はもつと異つた形で表現することができる。(3.2) 式を展開すると

$$(3.3) \quad \Delta E_0 = - \frac{1}{4} \left\{ \sum_{\lambda\rho} \epsilon_{\rho}^{-1} E_{\lambda}^2 |y_{\rho\lambda}|^2 - 2 \sum_{\lambda\rho} E_{\lambda} |y_{\rho\lambda}|^2 + \sum_{\lambda\rho} \epsilon_{\rho} |y_{\rho\lambda}|^2 \right\}$$

となる。(3.3) の右辺第一項に (2.12) と $y_{\rho\lambda}$ の完全条件

$$(3.4) \quad \sum_{\lambda} y_{\rho\lambda}^* y_{\sigma\lambda} = \delta_{\rho\sigma}$$

を適用し、第二項に正規直交条件 (2.13) を、そして第三項にも (3.4) を適用すると (3.3) は

$$\begin{aligned}
 (3.5) \quad 4E_0 &= -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{\rho} (\epsilon_{\rho} + \mathcal{J}_{\rho\rho}) - \sum_{\lambda} E_{\lambda} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} (\sum_{\lambda} E_{\lambda} - \sum_{\rho} \epsilon_{\rho} - \sum_A I_{AA})
 \end{aligned}$$

となる。(3.5)式の E_{λ} 及び ϵ_{ρ} に対する和を計算する為に対数 residue の定理

$$-\frac{1}{2\pi i} \oint \log f(z) dz = \sum_i n_i a_i - \sum_j m_j b_j$$

を使う。ここに a_i, b_j は函数 $f(z)$ の積分路閉曲線内における零点及び極であり、 n_i, m_j はその多重度である。 E_{λ} 及び ϵ_{ρ} はそれぞれ函数 $D(E)$ の零点及び極であるから於積分路を E の複素平面の虚軸に取つて

$$\sum_{\lambda} E_{\lambda} - \sum_{\rho} \epsilon_{\rho} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} \log D(z) dz = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \log D(iz) dz$$

を得る。従つて correlation energy の表式として

$$(3.6) \quad 4E_0 = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \log \left(1 + \sum_{\tau} \frac{f_{\tau}}{z^2 + \epsilon_{\tau}^2} \right) dz - \frac{1}{2} \sum_A I_{AA}$$

を得る。公式(3.6)は Gellman-Brueckner が高密度電子 gas に対して与えた correlation energy 表式の一般化である。

これ迄われわれは系の構造について何らの規定をしなかつた。ここで二つの分子(二つの巨大分子又は一つの巨大分子と一つの小分子)から成る系について考えよう。二つの分子を相互作用する一つの系と見て得られる基底状態の energy から二つの分子が独立で相互作用しないとして得られる基底状態の energy を引いたものは二つの分子間の分子間 potential を与える。ここでは二つの分子の電子の波動函数が重なり合っていない場合について考える。そのような場合には対生成される electron と hole は恒に同一の分子に属しており、対の片一方が一つの分子に、他方が他の分子に属するといった型の excitation は起らない。このような型の excitation は charge transfer interaction に対応しており、二つの分子が非常に近寄つて接触した場合には重要になるがここではそれについては考えない。一般に二つの分子が共存している時の Hartree-Fock 函数は独立な分子のそれとは異つている。分子が中性で non polar な場合には Hartree-Fock 函数のゆがみは二分子

が非常に接近しない限り、小さいと考えられる。ところで核酸や蛋白質は高分子電解質であつて一般に Hartree-Fock 函数の ψ がみが無視出来るとはいえない。しかしイオン強度が十分に高い溶媒の中では counter ion によつて荷電が中和されているので二分子が非常に接近している場合以外は中性と見なす事が許されるであろう。この点に関しては充分な検討が必要であるが、ここでは簡単のため中性 non polar な場合について考える。

二つの分子の電子波動函数の重なりが無く、Hartree-Fock 函数の ψ がみが無視出来る場合には系の相互作用 matrix は次の様になる。

$$(3.7) \quad J = \bar{J} = \begin{pmatrix} J_1 & 0 \\ 0 & J_2 \end{pmatrix}$$

$$I = \bar{I} + I' \quad \bar{I} = \begin{pmatrix} I_1 & 0 \\ 0 & I_2 \end{pmatrix} \quad I' = \begin{pmatrix} 0 & I_{12} \\ I_{21} & 0 \end{pmatrix}$$

ここに I_i, J_i は独立な分子 i の相互作用 matrices, I_{12} と $I_{21} = I_{12}^\dagger$ は二分子間の induced dipole-dipole 型相互作用 matrix である。以下独立な分子に関する量には ber をつけ、二分子間の相互作用に関する量には dash をつけて表わすことにする。

(3.7) より

$$\epsilon_\rho = \bar{\epsilon}_\rho, \quad \sum_A I_{AA} = \sum_A \bar{I}_{AA}$$

が成り立つから (3.5) より分子間 potential として次式を得る。

$$(3.8) \quad \bar{U} = \Delta E_0 - \Delta \bar{E}_0 = \frac{1}{2} \sum_\lambda (E_\lambda - \bar{E}_\lambda)$$

(3.8) 式は分子間 potential が着物を着た electron-hole 対の Bose 量子の零点 energy の分子間相互作用による shift で与えられることを示している。(3.8) を計算する為に二分子系に対する方程式 (2.12) を次の様に書き直す。

$$(3.9) \quad y_{\rho\lambda} = \sum_\kappa \bar{y}_{\rho\kappa} y'_{\kappa\lambda}$$

とおこう。ここに $\bar{y}_{\rho\kappa}$ は独立な分子に対する方程式 (2.12) の解である。従つて $y'_{\kappa\lambda}$ は次式を満たす。

$$(3.10) \quad (\bar{E}_\lambda - \bar{E}_\kappa^2) y'_{\kappa\lambda} + \sum_\tau V'_{\kappa\tau} y_{\tau\lambda} = 0$$

ここに

$$(3.11) \quad V'_{\kappa\lambda} = 2 \sum_{\rho\sigma} \bar{y}_{\rho\kappa}^* \epsilon_{\rho}^{1/2} \mathcal{J}'_{\rho\sigma} \epsilon_{\sigma}^{1/2} y_{\sigma\lambda}$$

(3.10)を使うと(3.2)から(3.5)を導びいた方法を逆にたどつて(3.8)は

$$(3.12) \quad U = -\frac{1}{4} \sum_{\kappa\lambda} \bar{E}_\kappa^{-1} (\bar{E}_\lambda - \bar{E}_\kappa^2)^2 |y'_{\kappa\lambda}|^2$$

と書き直せる。従つてここで考えている場合に対しては分子間 potential は恒に負である。方程式(3.10)は § 2 と同様の方法で解く事が出来る。今の場合の方程式(2.26)に対し摂動論を適用すると、 $\bar{E}_\lambda$ に対する固有値方程式として

$$(3.13) \quad D'(\bar{E}) = 1 - \sum_{\kappa\kappa'} \frac{|V'_{\kappa\kappa'}|^2}{(\bar{E}^2 - \bar{E}_\kappa^2)(\bar{E}^2 - \bar{E}_{\kappa'}^2)} + \left(\sum_{\kappa\kappa'} \frac{|V'_{\kappa\kappa'}|^2}{(\bar{E}^2 - \bar{E}_\kappa^2)(\bar{E}^2 - \bar{E}_{\kappa'}^2)} \right)^2 - \sum_{\kappa\kappa'\tau\tau'} \frac{V'_{\kappa\kappa'} V'_{\kappa'\tau} V'_{\tau\tau'} V'_{\tau'\kappa}}{(\bar{E}^2 - \bar{E}_\kappa^2)(\bar{E}^2 - \bar{E}_{\kappa'}^2)(\bar{E}^2 - \bar{E}_\tau^2)(\bar{E}^2 - \bar{E}_{\tau'}^2)} + \dots = 0$$

を得る。ここに unprimed index $\kappa \tau$ は分子1の状態に対するもの、primed index $\kappa' \tau'$ は分子2の状態を表わすものとする。そして(3.13)を導びく際に

$$V'_{\kappa\tau} = V'_{\kappa'\tau'} = 0$$

であることを用いた。(3.8), (3.13)より分子間 potential として

$$(3.14) \quad U = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \log D'(iz) dz$$

が得られる。(3.14)を計算することは一般に容易ではない。もし二つの分子が大きい方の分子の長さよりも大きな距離で離れている時には(3.14)を V' の power series で展開することが出来る。分子間の距離が分子の dimension に比べ小さい時には第 II 部で見えるように多くの excited levels が関与して

福留秀雄

来るためそのような展開は不適当になる。(3.14) を V' の power series に展開しその第一項を取ると

$$(3.15) \quad U = -\frac{1}{4} \sum_{\kappa \kappa'} \frac{|V'_{\kappa \kappa'}|^2}{\bar{E}_{\kappa} \bar{E}_{\kappa'} (\bar{E}_{\kappa} + \bar{E}_{\kappa'})}$$

を得る。(3.15)は分子間の電子相関に対しては摂動を用い分子内の相関は厳密に取扱つてある。もし分子内相関が小さくて

$$\bar{E} = \epsilon = W, \quad \bar{y} = 1$$

とおける場合には(3.15)は良く知られた London の dispersion force に対する公式

$$U = -\sum_{AA'} \frac{|I'_{AA'}|^2}{W_A + W_{A'}}$$

になる。ここでは(3.14)を摂動で扱うことは DNA のような巨大分子に対しては分子間の距離が非常に大きい場合以外適当でないことを強調しておこう。

§ 4 電磁場との相互作用

電子と電磁場の相互作用 Hamiltonian は次のように与えられる。

$$(4.1) \quad H_{re} = H_{re}^{(1)} + H_{re}^{(2)}$$

$$(4.2) \quad H_{re}^{(1)} = -\frac{e}{m} \sum_q \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{q}} \vec{e}_q \{ \int d\mathbf{v} a^*(\mathbf{x}) \mathbf{p} a(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} a_q + h.c. \}$$

$$(4.3) \quad H_{re}^{(2)} = \frac{e^2}{2m^2} \sum_{qq'} \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{qq'}} (\vec{e}_q \cdot \vec{e}_{q'}) \{ \int d\mathbf{v} a^*(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}) e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{x}} \\ \times (a_q^*, a_q + a_{-q'}, a_{q'}) + h.c. \}$$

ここに a_q^* , a_q は photon の生成消滅演算子で $\vec{e}_q$ は polarization vector である。電子の Fermi 振幅に対する正準変換(1.2)を行うと(4.2),

(4.3) は

$$(4.4) \quad H_{re}^{(1)} = -\frac{e}{m} \sum_q \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{q}} \{ \{ P_{\mu\nu,q} a_{\mu}^* a_{\nu} - P_{\beta\alpha,q} a_{\alpha}^* a_{\beta} \}$$

$$\begin{aligned}
& + P_{\mu\alpha,q} a_{\mu}^* a_{\alpha}^* + P_{\alpha\mu,q} a_{\alpha} a_{\mu} + P_{\alpha\alpha,q} \} a_q + \text{h.c.}] \\
(4.5) \quad H_{\text{re}}^{(2)} = & \frac{e^2}{2m^2} \sum_{qq'} \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{qq'}} (\vec{e}_q \cdot \vec{e}_{q'}) [\{ Q_{\mu\nu,q-q'} a_{\mu}^* a_{\nu} \\
& - Q_{\beta\alpha,q-q'} a_{\alpha}^* a_{\beta} + Q_{\mu\alpha,q-q'} a_{\mu}^* a_{\alpha}^* + Q_{\alpha\mu,q-q'} a_{\alpha} a_{\mu} \\
& + Q_{\alpha\alpha,q-q'} \} (a_q^* a_q + a_{-q'} a_{-q}) + \text{h.c.}]
\end{aligned}$$

となる。ここに

$$\begin{aligned}
(4.6) \quad P_{\mu\nu,q} &= \vec{e}_q \cdot \langle \mu | p e^{iqx} | \nu \rangle \\
Q_{\mu\nu,q} &= \langle \mu | e^{iqx} | \nu \rangle
\end{aligned}$$

紫外から可視部での polymer の optical phenomena に対しては $H_{\text{re}}^{(2)}$ は光散乱に寄与する(4.5)の最後の項以外は殆んど意味のある寄与をしない。従つて(4.5)の最後の項以外の項を省略出来る。 $H_{\text{re}}^{(1)}$ に対しては § 1 と同じ近似をし electron-hole 対の生成消滅に関与する第三, 第四項だけをとると model Hamiltonian として

$$(4.7) \quad \mathcal{H}_{\text{re}}^{(1)} = -\frac{e}{m} \sum_{q,A} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{q}} P_{A,q} (\eta_A^* - \eta_{-A}) (a_q + a_{-q}^*)$$

$$(4.8) \quad \mathcal{H}_{\text{re}}^{(2)} = \frac{e^2}{2m^2} \sum_{qq'} \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{qq'}} (\vec{e}_q \cdot \vec{e}_{q'}) Q_{\alpha\alpha,q-q'} (a_q^* + a_{-q'}) (a_q + a_{-q}^*)$$

を得る。ここで

$$(4.9) \quad \begin{cases} P_{A,q}^* = -P_{-A,-q} \\ Q_{\alpha\alpha,q}^* = Q_{\alpha\alpha,-q} \end{cases}$$

を使つた。次に正準変換(2.1)を(4.7)に対して行つと

$$(4.10) \quad \eta_A^* - \eta_{-A} = \sum_{\lambda} (u_{A\lambda}^* - v_{-A\lambda}^*) (\xi_{\lambda}^* - \xi_{-\lambda})$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{\lambda B} E_{\lambda}^{1/2} (W + J)_{BA}^{-1/2} w_{B\lambda}^* (\xi_{\lambda}^* - \xi_{-\lambda}) \\
 &= \sum_{\lambda \rho} E_{\lambda}^{1/2} \epsilon_{\rho}^{-1/2} x_{A\rho}^* y_{\rho\lambda} (\xi_{\lambda}^* - \xi_{-\lambda})
 \end{aligned}$$

なる式を使つて(4.7)は

$$\begin{aligned}
 (4.11) \quad \mathcal{H}_{re}^{(1)} &= \frac{e}{m} \sum_{q \lambda \rho A} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{q}} E_{\lambda}^{1/2} \epsilon_{\rho}^{-1/2} P_{A,q} x_{A\rho}^* y_{\rho\lambda} \\
 &\quad \times (\xi_{\lambda}^* - \xi_{-\lambda}) (a_q + a_{-q}^*)
 \end{aligned}$$

となる。(4.10)式において

$$v_{A\lambda}^* = v_{A,-\lambda}, \quad u_{A\lambda}^* = u_{A,-\lambda}$$

及び(2.7), (2.10), (2.11)を使つた。

こうしてわれわれは電子と電磁場の相互作用する系に対する model Hamiltonian

$$\begin{aligned}
 (4.12) \quad \mathcal{H} &= \sum_a W_a - 4E_0 + \sum_{\lambda} E_{\lambda} \xi_{\lambda}^* \xi_{\lambda} + \sum_q \hbar c q a_q^* a_q \\
 &\quad + \mathcal{H}_{re}^{(1)} + \mathcal{H}_{re}^{(2)}
 \end{aligned}$$

を得る。

Hamiltonian (4.12)は § 2 と同じ方法で対角化出来るがここではその問題については立入つた考察はしない。 $\mathcal{H}_{re}^{(1)}$ を摂動すると光吸収の微分断面積は

$$(4.13) \quad \frac{d\sigma(q)}{d\Omega} = \frac{e^2 q}{2\pi m^2 \hbar c} \sum_{\lambda} E_{\lambda} \left| \sum_{A\rho} \epsilon_{\rho}^{-1/2} P_{A,q} x_{A\rho}^* y_{\rho\lambda} \right|^2$$

で与えられる。ここに λ に対する和は

$$E_{\lambda} = \hbar c q$$

であるような λ に対してのみ行う。

参 考 文 献

- 1) 磯 晃二郎, 生物物理 Vol.1 No.4 の綜説
- 2) J. Monod, J.P. Changeux & F. Jacob
J. Mol. Biol. Vol 6 306-329 ('63)
- 3) K.A. Brueckner, Lectures on Many Body Problem
- 4) N.N. Bogoliubov, Lectures on Quantum Statistics.