

---

東京大学 生産技術研究所  
北條 博彦

化学生命工学専攻  
有機機能材料学特論II

---

# 摂動法

---

## 摂動理論 Perturbation Theory (PT)

- ・正確に解ける力学系に対して、微小な影響を与える因子(摂動)があるときの解を近似的に求める方法
- ・元々は惑星の軌道運動の計算に用いられた
- ・量子力学では、ハミルトニアン $H$ に対する摂動項 $V$ を考慮してシュレーディンガー方程式を解くこと

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$$

$$(\hat{H} + \hat{V})|\psi'_i\rangle = E'_i|\psi'_i\rangle$$

# 摂動展開

$$(\hat{H} + \lambda \hat{V})|\phi_i\rangle = E'_i|\phi_i\rangle$$

として、 $E'_i$ と $\psi'_i$ を $\lambda$ で級数展開し、最後に $\lambda=1$ とする

$$E'_i = E_i + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \quad E_i^{(n)}: n\text{次の摂動エネルギー}$$

$$|\phi_i\rangle = |\psi_i\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\psi_i^{(3)}\rangle + \dots$$

仮定:  $\psi_i^{(n)}$ は $\{\psi_i\}$ の線形結合で表される

$$|\phi_i\rangle = |\psi_i\rangle + \sum_{k \neq i} C_k^{(1)} |\psi_k\rangle + \lambda^2 \{\dots\} + \dots$$

$$E'_i = E_i + V_{ii} + \sum_{k \neq i} \frac{V_{ik} V_{ki}}{E_i - E_k} + \dots$$

$$|\phi_i\rangle = |\psi_i\rangle + \sum_{k \neq i} \frac{V_{ki}}{E_i - E_k} |\psi_k\rangle + \dots \quad V_{ij} = \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j \rangle$$

# 具体例（二状態モデル）

---

非摂動ハミルトニアン $\hat{H}$ の固有関数系を $\{|\psi_X\rangle \mid X = A, B\}$ とし、対応する固有値をそれぞれ $E_A, E_B$ とすれば、

$$\hat{H}|\psi_A\rangle = E_A|\psi_A\rangle$$

$$\hat{H}|\psi_B\rangle = E_B|\psi_B\rangle$$

である。ここで、任意の $X, Y = \{A, B\}$ について、

$$\langle\psi_X|\psi_Y\rangle = \delta_{XY}$$

である。摂動を受けた系の固有ベクトルを、非摂動系の固有ベクトルで展開する、つまり、

$$|\phi\rangle = c_A|\psi_A\rangle + c_B|\psi_B\rangle$$

$$(\hat{H} + \hat{V})|\phi\rangle = (\hat{H} + \hat{V})(c_A|\psi_A\rangle + c_B|\psi_B\rangle) = E(c_A|\psi_A\rangle + c_B|\psi_B\rangle)$$

とする。

# 具体例（二状態モデル）

式を整理すると、

$$c_A(E_A + V_{AA}) + c_B V_{AB} = c_A E$$

$$c_A V_{BA} + c_B(E_B + V_{BB}) = c_B E$$

$$\text{ただし } V_{XY} = \langle \psi_X | \hat{V} | \psi_Y \rangle$$

となり、この連立方程式は行列の形に書ける

$$\begin{pmatrix} E_A + V_{AA} - E & V_{AB} \\ V_{BA} & E_B + V_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

この方程式が非0解をもつ条件は、

$$\begin{vmatrix} E_A + V_{AA} - E & V_{AB} \\ V_{BA} & E_B + V_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

であり、これを解いて以下の解を得る

$$E = \frac{1}{2} \left( E_A + E_B + V_{AA} + V_{BB} \pm \sqrt{(E_A - E_B + V_{AA} - V_{BB})^2 + 4|V_{AB}|^2} \right)$$

# 具体例（二状態モデル）

Taylor展開して $V_{AB}$ の四次まで $E$ を計算すると、

$$E_1 = E_A + V_{AA} + \frac{|V_{AB}|^2}{E_A - E_B + V_{AA} - V_{BB}} - \frac{|V_{AB}|^4}{(E_A - E_B + V_{AA} - V_{BB})^3}$$

第3項、第4項をさらにTaylor展開して、

$$\begin{aligned} \frac{|V_{AB}|^2}{E_A - E_B + V_{AA} - V_{BB}} &= \frac{|V_{AB}|^2}{E_A - E_B} - \frac{|V_{AB}|^2(V_{AA} - V_{BB})}{(E_A - E_B)^2} + \frac{|V_{AB}|^2(V_{AA} - V_{BB})^2}{(E_A - E_B)^3} \\ - \frac{|V_{AB}|^4}{(E_A - E_B + V_{AA} - V_{BB})^3} &= - \frac{|V_{AB}|^4}{(E_A - E_B)^3} \end{aligned}$$

結局、以下のようになる

$$E_1 = E_A + V_{AA} + \frac{|V_{AB}|^2}{E_A - E_B} - \frac{|V_{AB}|^2(V_{AA} - V_{BB})}{(E_A - E_B)^2} + \frac{|V_{AB}|^2 \left\{ (V_{AA} - V_{BB})^2 - |V_{AB}|^2 \right\}}{(E_A - E_B)^3}$$

## 応用例 (1) 分極率と超分極率

---

分子が一様な静電場  $F$  の中に置かれたとき, 分子の双極子モーメント  $\mu$  は  $F$  の級数展開,

$$\mu = \mu_g + \alpha F + \frac{1}{2} \beta F^2 + \frac{1}{6} \gamma F^3 + \dots$$

で表される。 $\mu_g$  を (基底状態の) 永久双極子モーメント,  $\alpha$  を分極率,  $\beta, \gamma$  をそれぞれ第1, 第2超分極率という。この分子が電場中でもつエネルギーは,

$$E = E_g - \int \mu \cdot dF = E_g - \mu_g F - \frac{1}{2} \alpha F^2 - \frac{1}{6} \beta F^3 - \frac{1}{24} \gamma F^4 + \dots$$

である。

# 応用例(1) 分極率と超分極率

電場  $F$  による摂動項を  $\hat{V} = -eF\hat{r}$  ,

非摂動系の分子の基底状態, 励起状態をそれぞれ  $|\psi_g\rangle, |\psi_e\rangle$  として摂動存在下の状態をこれらで展開すれば,

$$\begin{aligned} E_g &= \langle \psi_g | \hat{H} | \psi_g \rangle \\ \mu_g &= e \langle \psi_g | \hat{r} | \psi_g \rangle \\ \alpha &= \frac{2e^2 |\langle \psi_g | \hat{r} | \psi_e \rangle|^2}{E_e - E_g} \equiv \frac{2|\mu_{ge}|^2}{\Delta E} \\ \beta &= \frac{6|\mu_{ge}|^2 (\mu_g - \mu_e)}{\Delta E^2} \\ \gamma &= \frac{24|\mu_{ge}|^2 \left\{ (\mu_g - \mu_e)^2 - |\mu_{ge}|^2 \right\}}{\Delta E^3} \end{aligned}$$

$\mu_{ge}$  は遷移双極子モーメント、  
 $\mu_g - \mu_e$  は基底状態と励起状態  
の双極子モーメントの差で、両者  
は物理的意味が異なる。

$\beta, \gamma$  は  $\alpha$  を因子にもつので、  
 $\alpha = 0$  ならば  $\beta = 0, \gamma = 0$  である。

$\gamma$  は  $\beta$  を因子としないので、 $\beta = 0$   
でも  $\gamma = 0$  とは限らない。



## 応用例(2) 磁気遮蔽定数

外部磁場  $B$  によって分子内に電流が誘起され、核の位置に磁場  $B'$  が作用するとき、

$$\sigma = \frac{B' \cdot B}{B^2}$$

を遮蔽定数とする(Popleの理論)。磁場中では電子の運動量が、

$$p \rightarrow p + \frac{e}{c} A$$

となる( $A$ はベクトルポテンシャル)。摂動項を  $B$  の1次まで残すと、

$$V = \frac{e}{c} p \cdot A = \frac{e}{c} p \cdot (B \times r) = \frac{e}{c} (r \times p) \cdot B = \frac{e\hbar}{c} L \cdot B$$

となる。

遮蔽定数は、

$$\sigma = \frac{e^2}{3mc^2} \langle \psi_0 | \sum_k r_k^{-1} | \psi_0 \rangle - \frac{2}{3} \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_k \frac{1}{E_n - E_0} \quad \text{常磁性項}$$

反磁性項

$$\left\{ \langle \psi_0 | \sum_k L_k | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \sum_k L_k r_k^{-3} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \sum_k L_k r_k^{-3} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \sum_k L_k | \psi_0 \rangle \right\}$$

## 応用例（２） 磁気遮蔽定数

---

電磁ポテンシャルの取り方(ゲージ)には任意性がある。例えば任意のスカラーポテンシャル  $\phi$  について、

$$A \rightarrow A + \nabla \phi$$

としても磁場は変わらない。

物理量はゲージに依存しないという制約があるが、実際の計算では基底関数の不備により誤差が生じるため、種々の補正法が考案されている。例えば  $\phi$  に対して、波動関数を

$$\psi(r) \rightarrow \exp\left(\frac{i}{\hbar c} \phi\right) \psi(r)$$

と変換しておけば、計算しようとする核にゲージの中心が合わせられる。このような試みとして以下のような方法がある。

- GIAO (Gauge-Including Atomic Orbital)
- IGLO (Individualized Gauge for Localized Orbitals)
- LORG (Localized Orbital / Local Origin)
- CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations)



ELSEVIER

Journal of Molecular Structure (Theochem) 683 (2004) 133–139

THEO  
CHEM

[www.elsevier.com/locate/theochem](http://www.elsevier.com/locate/theochem)

## Ab initio GIAO study on the conformation-dependent chemical shifts of olefinic protons in isobutenylene chains

Hirohiko Houjou<sup>a,\*</sup>, Seiji Tsuzuki<sup>b</sup>, Yoshinobu Nagawa<sup>b</sup>,  
Masatoshi Kanساتو<sup>b</sup>, Kazuhisa Hiratani<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan*

<sup>b</sup>*Nanoarchitectonics Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Central 4, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8562, Japan*

<sup>c</sup>*Department of Applied Chemistry, Utsunomiya University, 7-1-2 Youtou, Utsunomiya 321-8585, Japan*

Received 7 April 2004; revised 7 July 2004; accepted 8 July 2004

Available online 7 August 2004

### Abstract

Ab initio magnetic shielding calculations (GIAO, HF/6-311G\*\*) were performed for five compounds that contain 2-methylenepropane-1,3-diyl (so-called isobutenylene) group. By comparison among methyl-, phenyl-, and naphthyl-bearing compounds, the roles of each substituent in the stability of conformation and in the magnetic shielding were elucidated. The shielding constant of the olefinic protons showed an obvious dependence on the conformation of C=C–C–C moiety. The conformational dependence was analyzed in terms of the shielding and deshielding effects of the ring current of aromatic substituents, leading to a general formulation for conformation-dependent shielding of olefinic protons. The results were utilised to interpret the chemical shifts observed for several macrocyclic compounds.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

*J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **683** (2004) 133–139.

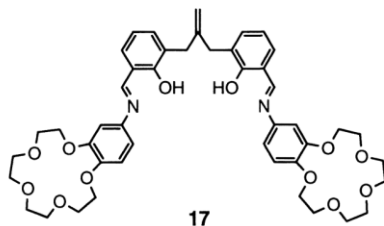
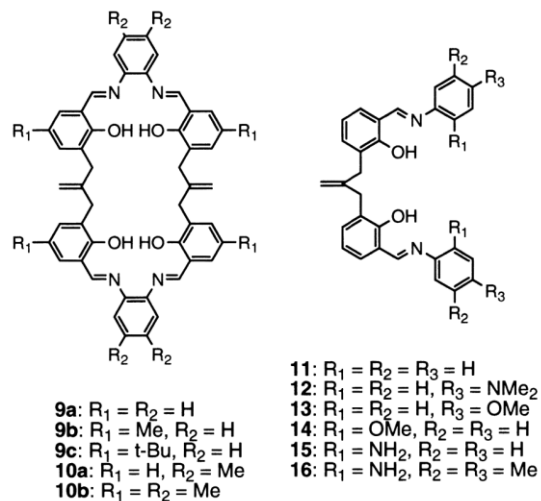
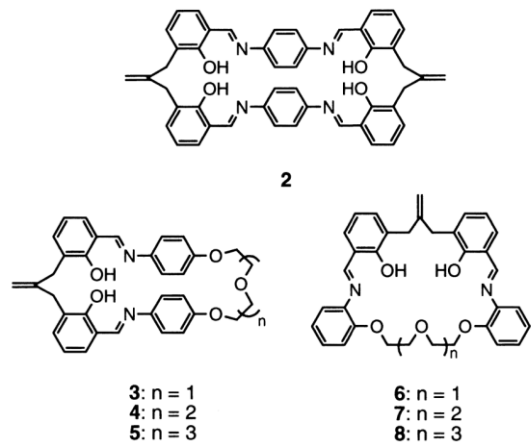


Fig. 1. The structures of the Schiff base compounds studied.

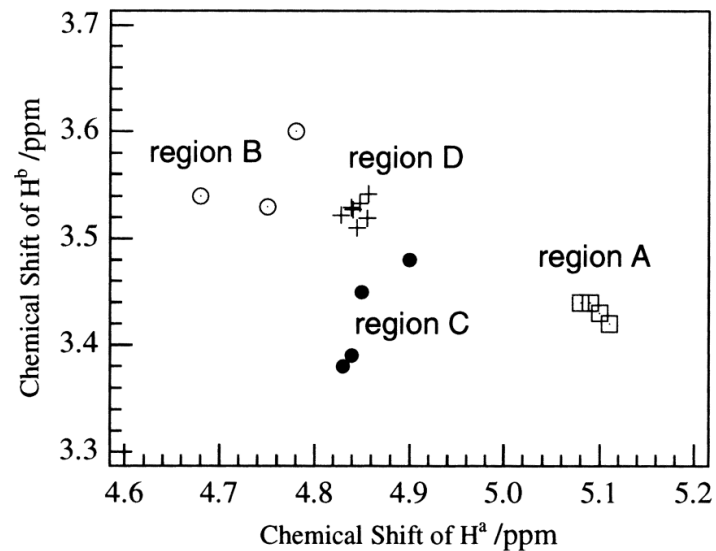


Fig. 8. The plot of the ( $\delta(\text{H}^a)$ ,  $\delta(\text{H}^b)$ ) values of 2–5 ( $\square$ ), 6–8 ( $\circ$ ), 9a–10b ( $\bullet$ ), and 11–17 ( $+$ ). The annotations, regions A–D, are shown to classify their distribution.

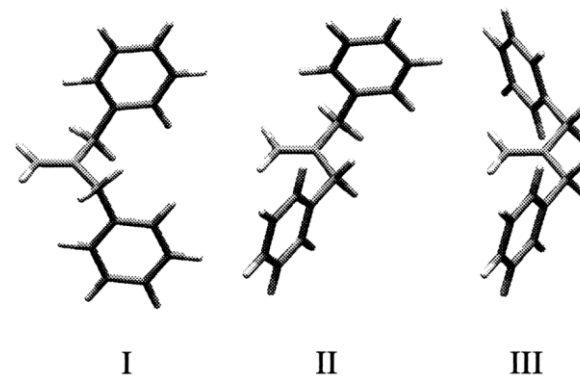


Fig. 9. The illustrative drawings of the conformers I (skew-skew), II (*syn*-skew), and III (*syn*-*syn*) of 2-benzyl-3-phenyl-1-propene as a model of isobutenylene-linked compounds.

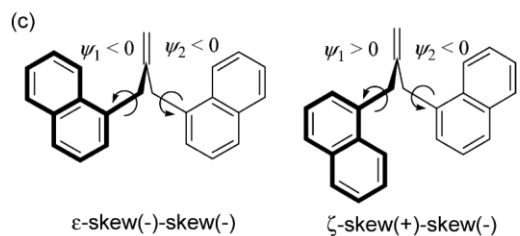
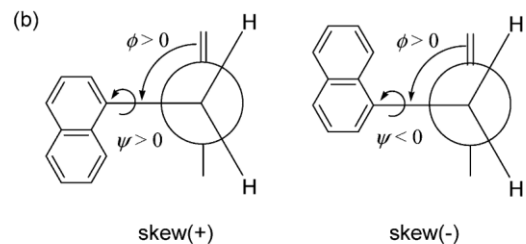
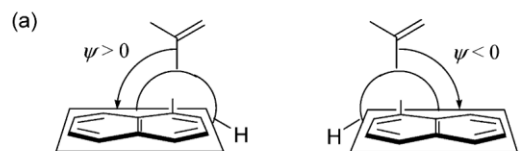
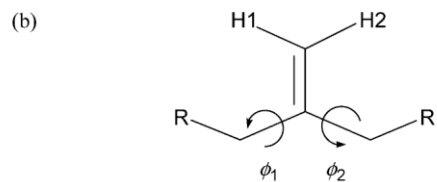
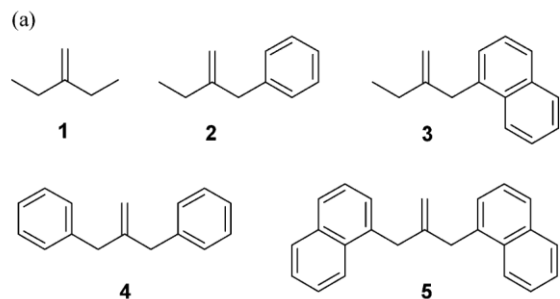


Fig. 2. Dihedral angles and the name of conformers referred in this study. (a) Definition of  $\psi$  (b) relation among  $\phi$ ,  $\psi$ , and the skew(+/-) forms, and (c) relation among  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ , and  $\epsilon/\zeta$ -forms.

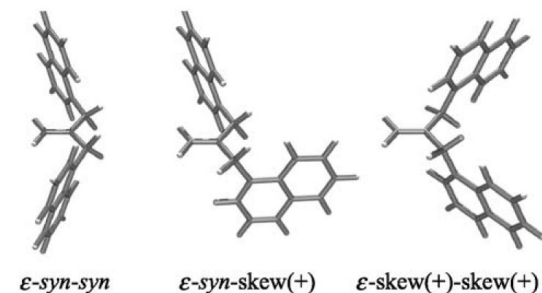
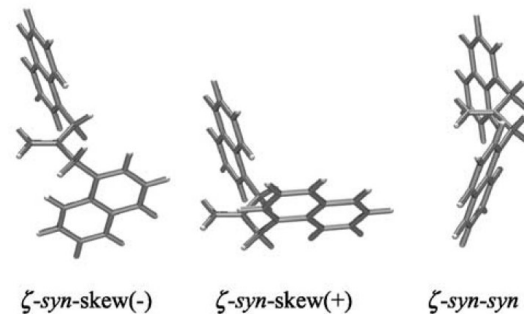
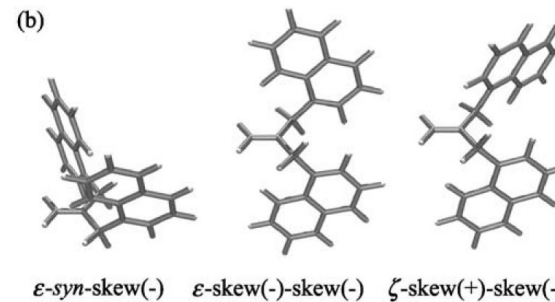
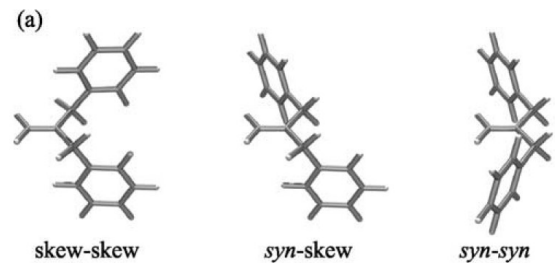


Fig. 3. The optimised structures of the conformers of (a) 4 and (b) 5.

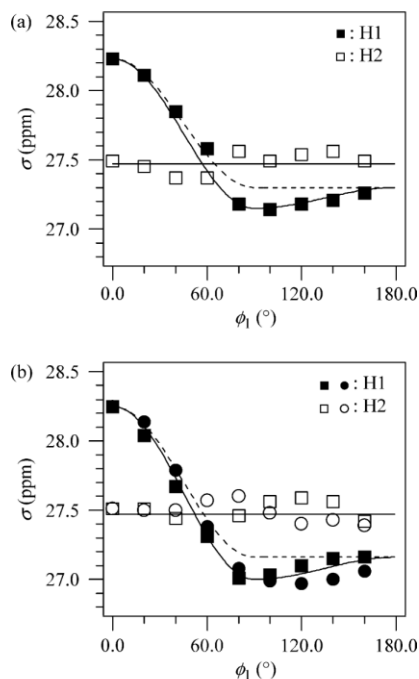


Fig. 4. Conformation dependence of the shielding constants for (a) phenyl-substituted compound (2) and (b) naphthyl-substituted compound (3). For (b), data for the skew(+) and skew(-) rotations are shown by squares (■ and □) and circles (● and ○), respectively.

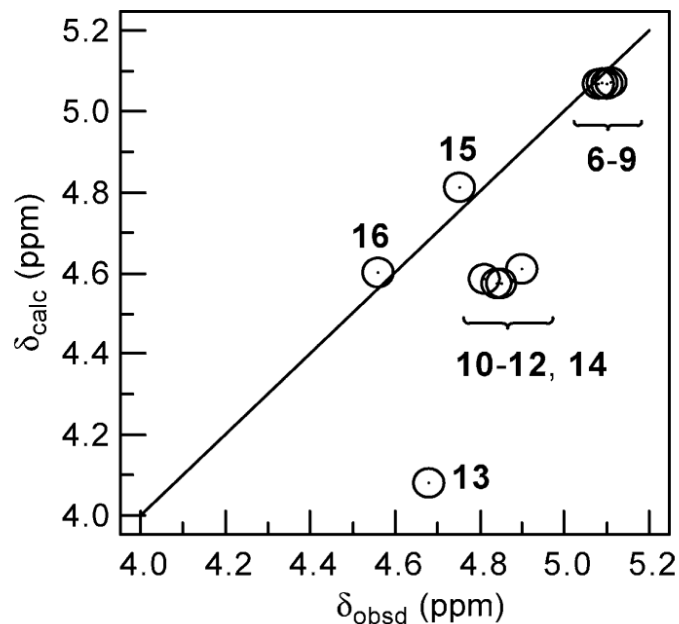


Fig. 5. Correlation between observed and calculated chemical shifts of the olefinic protons of several macrocyclic compounds.

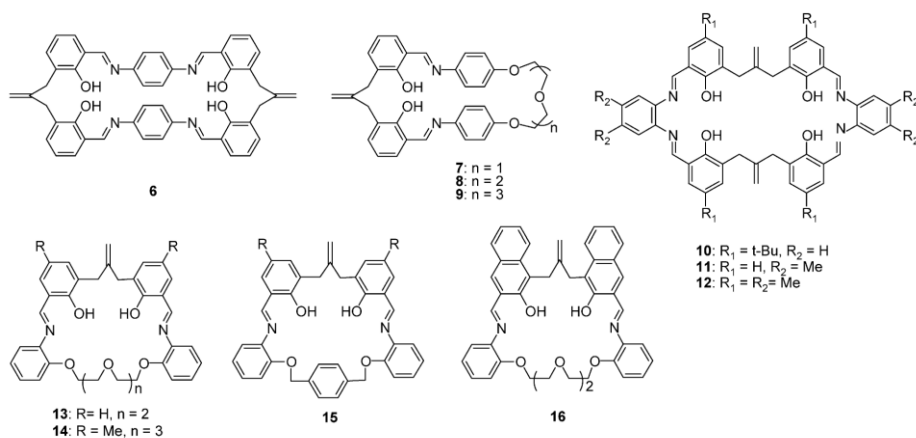


Fig. 6. The macrocyclic compounds selected for the comparison of observed and calculated chemical shifts.

Magnetic shielding calculations were performed by GIAO method. For convenience of comparison with experimental data, the shielding constants ( $\sigma_{\text{calc}}$ ) were converted into the chemical shift values ( $\delta_{\text{calc}}$ ) by using a calibration equation,  $\delta_{\text{calc}} = 30.370 - 0.9314\sigma_{\text{calc}}$ , which were derived from the comparison of the calculated shielding constants of methyl proton (30.142 ppm) and aromatic proton (25.042 ppm) of p-xylene with the corresponding experimental values (2.296 and 7.046 ppm, respectively).