

widm w celu określenia strukturalnych zgrupowań wokół atomów węgla, a zatem także uzyskaniu szeregu informacji o chemicznym charakterze badanej substancji [7]. Ponadto węglowa spektroskopia NMR odznacza się wąskimi sygnałami oraz szerokim zakresem przesunięć chemicznych, które wrażliwe są na zmiany rozkładu elektronów walencyjnych [8].

Ze względu na duży zakres przesunięć chemicznych oraz ostrość pików, łatwe jest wykrycie zanieczyszczeń w próbce. W przypadku rezonansu węglowego można podzielić cały zakres widma na regiony występowania sygnałów rezonansowych atomów węgla ugrupowań olefinowych, alifatycznych i acetylenowych.

Dzięki spektroskopii  $^{13}\text{C}$  możliwe jest rozróżnianie układów zawierających sprzężone wiązania podwójne na podstawie ich widm. Stosując spektroskopię  $^{13}\text{C}$ -NMR można także wykazać istnienie szybkich reakcji przegrupowań w licznych karbokationach.

### 1.3. Teoretyczne modelowanie widmia NMR

Wynikiem rejestracji absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez układ momentów magnetycznych jąder jest widmo NMR. Aby je odtworzyć należy wyprowadzić efektywny i uśredniony po obrotach molekuly hamiltonian, w którym występują parametry elektronowe. Rozwiązanie równania Schrödingera z takim hamiltonianem umożliwia obliczenie tych parametrów. Na efektywny i uśredniony po rotacjach molekuly hamiltonian składają się:

- człon oddziaływania dipoli magnetycznych jąder z zewnętrznym polem magnetycznym, tzw. *człon Zeemana*;
- człon oddziaływania dipoli magnetycznych ze sobą.

W molekule układ jąder charakteryzuje się złożoną strukturą poziomów energetycznych, które różnią się ustawieniem spinów jądrowych. Na stany spinowe jądra atomowego mają wpływ: zewnętrzne pole magnetyczne, pole magnetyczne oddziaływania momentów magnetycznych i jąder ze sobą, oraz pole magnetyczne pochodzące od elektronowej struktury molekuly. Czynniki te determinują parametry elektronowe widmia NMR.

Dla pola zewnętrznego zorientowanego w kierunku  $z$  hamiltonian efektywny dany jest jako:

$$\hat{H}_{ef} = - \sum_A g_A \gamma_p (1 - \sigma_A) B_z I_{A,z} + \sum_{A < B} g_A g_B \gamma_p^2 K_{AB} (I_A \cdot I_B), \quad (1.24)$$

gdzie  $B_z$  to indukcja pola zewnętrznego,  $g_A$  i  $g_B$  to współczynniki magnetogiryczne, natomiast  $I_A$  i  $I_B$  to spinowe momenty pędu jąder  $A$  i  $B$ . Z punktu widzenia interpretacji widm NMR istotnymi parametrami elektronowymi są stała ekranowania –  $\sigma_A$  oraz stała sprzężenia –  $K_{AB}$ . W hamiltonianie empirycznym danym w równaniu (1.24) występuje oddziaływanie spinowych momentów magnetycznych jąder z polem magnetycznym (człon Zeemana), osłabionym przez

ekranowanie jądra elektronami, oraz iloczyny skalarne momentów jądrowych, uwzględniających ich wagę, zwaną stałą sprzężenia. Podstawę teorii spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego jest obliczenie stałych ekranowania i stałych sprzężenia.

### 1.3.1. Stała ekranowania

Magnetyczna stała ekranowania jest definiowana jako pochodna drugiego rzędu energii  $E$  układu względem momentu magnetycznego danego jądra atomowego  $\mu^{\text{mgt}}$  oraz indukcji pola magnetycznego  $B$ . Składowa tensora magnetycznej stałej ekranowania  $\sigma$  jądra  $X$  wyraża się zależnością:

$$\sigma_{ab}^X = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial B_a \partial \mu_b^{\text{mgt}X}} \right)_{\mu^{\text{mgt}}=0, B=0}. \quad (1.25)$$

W teorii podanej przez Ramsay'a stała ekranowania dla każdego jądra wyraża się jako sumę członu diamagnetycznego i paramagnetycznego:

$$\sigma_A = \sigma_A^{\text{dia}} + \sigma_A^{\text{para}}. \quad (1.26)$$

Część diamagnetyczną w prosty sposób można obliczyć posługując się zależnością:

$$\sigma_A^{\text{dia}} = \frac{e^2}{3mc^2} \langle \Psi_0^{(0)} | \sum_j (r_{0j} \cdot r_{Aj}) \frac{1}{r_{Aj}^3} \Psi_0^{(0)} \rangle, \quad (1.27)$$

gdzie  $r_{0j} = r_j - R$ , przy czym  $r_j$  określa położenie jądra,  $R$  jest punktem kalibracji dla potencjału wektorowego, a  $r_{Aj}$  określa odległość między  $A$ -tym jądrem i  $j$ -tym elektronem. Wynika z tego, że diamagnetyczna stała ekranowania  $\sigma_A^{\text{dia}}$  zależy od wyboru punktu odniesienia dla potencjału wektorowego  $A$ . Natomiast część paramagnetyczna jest trudniejsza do obliczenia. Definiujemy ją jako:

$$\sigma_A^{\text{para}} = -\frac{e^2}{6m^2c^2} \sum_k \frac{(\sum_j \frac{\hat{L}_{Aj}}{r_{Aj}^3})_{0k} (\sum_j \hat{L}_{0j})_{k0} + (\sum_j \hat{L}_{0j})_{0k} (\sum_j \frac{\hat{L}_{Aj}}{r_{Aj}^3})_{k0}}{E_k^{(0)} - E_0^{(0)}}, \quad (1.28)$$

gdzie  $\hat{L}_{Aj} = -\hbar(r_{Aj} \times \nabla_j)$  i  $\hat{L}_{0j} = -i\hbar(r_{0j} \times \nabla_j)$  to operatory momentu pędu elektronu względem pozycji jądra  $A$  i względem punktu odniesienia dla potencjału wektorowego  $A$  [2].

### 1.3.2. Metoda GIAO

Wartości magnetycznych stałych ekranowania zależą od arbitralnego początku potencjału wektorowego  $A$ . Wynika to z faktu, że natężenie pola magnetycznego określające zachowanie układu w zewnętrznym polu pojawia się w hamiltonianie jedynie pośrednio, poprzez wektorowy potencjał pola  $A$ , który jest zależny od punktu odniesienia (kalibracji).

Metoda GIAO (ang. *Gauge Including Atomic Orbitals*) rozwiązuje problem niezmienniczości względem transformacji kalibracyjnej. Istotą tej metody jest wyprowadzenie funkcji jawnie zależnych od pola zewnętrznego  $B$ , którą można zapisać w postaci tzw. orbitalu Londona:

$$\phi_L(r - R_C; A_C) = \exp(-iA_C r)\phi(r - R_C), \quad (1.29)$$

gdzie  $A_C$  jest wartością pola wektorowego  $A$  w miejscu scentrowania  $C$ . Orbital atomowy  $\phi(r - R_C)$  scentrowany jest na jądrze  $C$  w położeniu opisywanym przez wektor  $R_C$ . Wszystkie całki pojawiające się w obliczeniach nie zależą od początku potencjału wektorowego, dlatego też wynik uzyskany przez użycie orbitali Londona nie zależy od tego wyboru [2].