

1.3. Teoretyczne modelowanie widma 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 widma 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 μ^{mgt} oraz indukcji pola magnetycznego B . Składowa tensora magnetycznej stałej ekranowania σ 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 σ_A^{dia} zależy od wyboru punktu odniesienia dla potencjału wektorowego A . Natomiast część paramagnetyczna jest trudniejsza do obliczenia. Definiujemy ją jako:

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

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].