

Warszawa, 25.11.2022

mgr Katarzyna Jakubowska
Pracownia Spektroskopii i Oddziaływań Międzymolekularnych
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

„NMR parameters: geometry influence and relativistic effects”

Tytuł w języku polskim:

„Parametry NMR: wpływ geometrii molekularnej a efekty relatywistyczne”

Promotor:

Prof. dr hab. Magdalena Pecul-Kudelska

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) jest obecnie jednym z podstawowych narzędzi do badania struktury elektronowej, struktury molekuł, dynamiki i mechanizmów reakcji w chemii i biochemii. Widma uzyskane w eksperymencie NMR o wysokiej rozdzielczości interpretowane są głównie na podstawie dwóch parametrów: stałych ekranowania i jądrowych stałych sprzężenia spinowo-spinowego. Coraz częściej do analizy widm NMR wykorzystuje się kwantowochemiczne obliczenia tych parametrów. Jako że nie zostały jeszcze zbadane wszystkie czynniki, które wpływać mogą na dokładność otrzymanych wyników, zbadanie części z nich postawiono sobie za cel w przedstawionej pracy.

Głównym celem badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej było zbadanie wpływu efektów relatywistycznych na parametry NMR w położeniu równowagowym, a także na ich zmiany wraz ze zmianą geometrii cząsteczki i na ich pochodne po położeniu poszczególnych jąder. Kolejnym celem badań było opracowanie i zaimplementowanie metody pozwalającej na automatyczne obliczenie poprawek wibracyjnych z użyciem relatywistycznego czterokomponentowego hamiltonianu Diraca-Coulomba. Opracowana metoda pozwoliła również na obliczenia hesjanu molekularnego i harmonicznym częstości drgań w ujęciu relatywistycznym.

Obecnie w przypadku dokładnych symulacji dla cząsteczek zawierających w swojej strukturze ciężkie jądra parametry NMR obliczane są zazwyczaj dla geometrii równowagowej metodą relatywistyczną. Następnie poprawki wibracyjne obliczane są metodą nierelatywistyczną. Strategia ta stosowana jest z dwóch powodów. Po pierwsze, koszt obliczeń poprawek wibracyjnych jest bardzo wysoki i zastosowanie metody nierelatywistycznej pozwala go ograniczyć. Po drugie, do tej pory w żadnym z

ogólnodostępnych pakietów obliczeniowych nie została zaimplementowana metoda relatywistyczna. Wstępne badania przeprowadzone dla szeregu pochodnych acetyleny o wzorze $\text{HC}\equiv\text{CXH}_3$ (gdzie atom X stanowiły węgiel, krzem, german, cyna i ołów) wykazały, że dla związków zawierających german i kolejne cięższe pierwiastki efekty relatywistyczne na pochodnych stałych sprzężenia spinowo-spinowego po poszczególnych parametrach geometrycznych (długościach wiązań i kątach) są znaczące i mogą mieć istotny wkład w obliczanie poprawki vibracyjnej. Z tego powodu za jeden z głównych celów pracy postawiono opracowanie relatywistycznej metody obliczania poprawek vibracyjnych.

W pracy wyróżnić można cztery główne wątki. Każdy z nich został podsumowany poniżej.

1. Parametry NMR dla dimerów Zn_2 , Cd_2 i Hg_2 : obliczenia relatywistyczne.

Dla dimerów Zn_2 , Cd_2 i Hg_2 wykonano obliczenia krzywych energii potencjalnej i parametrów NMR: jądrowych stałych sprzężenia spinowo-spinowego i stałych ekranowania przy użyciu teorii funkcjonału gęstości (DFT) i relatywistycznego czterokomponentowego hamiltonianu Diraca-Coulomba. Badania wykazały, że efekty relatywistyczne miały istotne znaczenia dla wartości parametrów NMR nawet dla najlżejszego dimeru Zn_2 . Wpływ efektów spinowo-orbitalnych mocno zależał od odległości pomiędzy atomami metali i był największy w sytuacji, gdy były one blisko siebie.

2. Parametry NMR dla kompleksu rtęć - woda: obliczenia relatywistyczne.

Krzywe energii potencjalnej zostały wyznaczone przy pomocy metody sprzężonych klasterów oraz teorii funkcjonału gęstości. Następnie stałe sprzężenia spinowo-spinowego i stałe ekranowania zostały obliczone przy użyciu teorii funkcjonału gęstości w czterokomponentowym ujęciu relatywistycznym. Wszystkie wyznaczone stałe ekranowania maleją, gdy rośnie odległość pomiędzy atomem rtęci i cząsteczką wody. Ponadto stała ekranowania rtęci jest o 12 ppm mniejsza dla kompleksu rtęć - woda niż dla izolowanego atomu rtęci.

3. Relatywistyczne czterokomponentowe obliczenia częstości drgań przy użyciu DFT.

Badano wpływ efektów relatywistycznych na harmoniczne częstości drgań. Relatywistyczne czterokomponentowe obliczenia przy użyciu teorii funkcjonału gęstości zostały wykonane dla 15 wodorków (H_2X , $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$; XH_3 , $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ oraz XH_4 , $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) a także dla $\text{HC}\equiv\text{CPbH}_3$. Opracowana metoda jest w pełni numeryczna. Efekty relatywistyczne stają się zauważalne dla układów zawierających ciężkie atomy: H_2Te , H_2Po , SbH_3 , BiH_3 , SnH_4 i PbH_4 . Są one względnie większe dla drgań o wyższych częstościach. Dla większości molekuł efekty spinowo-orbitalne mają niewielki wkład do efektów relatywistycznych, jedyne wyjątki stanowią wodorek telluru i wodorek

polonu. W przypadku $\text{HC}\equiv\text{CPbH}_3$ efekty relatywistyczne były istotne tylko dla częstości drgań, do których duży wkład miała zmiana pozycji atomu ołowiu.

4. Relatywistyczne czterokomponentowe obliczenia poprawek wibracyjnych do stałych sprzężenia spinowo-spinowego przy użyciu DFT.

Obliczono poprawki wibracyjne do stałych sprzężenia spinowo-spinowego przy zastosowaniu czterokomponentowego hamiltonianu i teorii funkcjonału gęstości dla następujących cząsteczek: H_2X , $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$; XH_3 , $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ oraz XH_4 , $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ a także dla $\text{HC}\equiv\text{CPbH}_3$. Opracowana i zaimplementowana metoda była w pełni numeryczna. Głównym celem pracy było zbadanie wpływu efektów relatywistycznych na otrzymane wartości poprawek wibracyjnych. Stwierdzono, że dla poprawek wibracyjnych do stałych sprzężenia spinowo-spinowego efekty relatywistyczne stają się zauważalne w przypadku molekuł o lżejszych atomach, na przykład selenu czy germanu. W ich przypadku efekty relatywistyczne nie były zauważalne dla stałych sprzężenia spinowo-spinowego. Wykazano, że dla cząsteczek zawierających ciężkie atomy, na przykład bizmut lub ołów, efekty relatywistyczne mają ogromny wpływ na obliczone wartości pochodnych stałych sprzężenia i w efekcie poprawek wibracyjnych. Szacowanie poprawek wibracyjnych z hamiltonianem nierelatywistycznym może dla takich molekuł prowadzić w rezultacie do większych błędów niż ich pominięcie.

Podsumowując, w pierwszej części pracy zbadano, jak zmieniają się efekty relatywistyczne dla parametrów NMR w przypadku zmiany geometrii cząsteczki. Wzięto pod uwagę luźno związane kompleksy van der Waalsa: dimery metali grupy dwunastej układu okresowego, Zn_2 , Cd_2 i Hg_2 oraz kompleks cząsteczki wody z atomem rtęci. W drugiej części pracy opracowano i zaimplementowano relatywistyczną czterokomponentową metodę obliczania poprawek wibracyjnych, która umożliwiła również na otrzymanie hesjanu molekularnego i harmonicznym częstości drgań w ujęciu relatywistycznym. Następnie metodę tę użyto do zbadania wpływu efektów relatywistycznych na harmoniczne częstości drgań własnych oraz poprawki wibracyjne do stałych sprzężenia spinowo-spinowego dla wodorków pierwiastków czternastej, piętnastej i szesnastej grupy układu okresowego oraz dla pochodnej acetyleny o wzorze $\text{HC}\equiv\text{CPbH}_3$.