

# Johdatus kemiallisten siirtymien kvanttimekaaniseen laskemiseen

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

fysikaalinen kemia

kemian laitos

14. marraskuuta 2019

Henri Martonen

## Tiivistelmä

Orgaanisten yhdisteiden rakenteen määrittämiseen on olemassa useita eri tekniikoita, joista ydinmagneettinen resonanssispektroskopia (NMR, nuclear magnetic resonance spectroscopy) on yksi tärkeimmistä. Pienten ja yksinkertaisten molekyylien tapauksessa NMR-spektrin tulkinta on useimmiten suoraviivaista ja nopeaa. Molekyylien monimutkaistuessa ja atomien määrän kasvaessa kymmeneen, satoihin ellei jopa tuhansiin, kemiallisten siirtymien assignointi vaikeutuu huomattavasti tai muuttuu mahdottomaksi. Ratkaisuksi tähän on kehitetty erilaisia tapoja laskea kemiallisia siirtymiä (ja spin-spin-kytketyksiä), joiden avulla voidaan verrata kokeellista ja laskettua spektriä. Halu varmistua rakenteen oikeasta määrittämisestä onkin useimmiten syy, jonka takia NMR-laskuja suoritetaan. Kirjallisuudesta löytyy useita esimerkkejä, joissa luonnossa esiintyvän yhdisteen rakenne on mittausten perusteella määritetty väärin. Useimmiten ongelma on rakenteen stereokemiassa, jolloin ero määritetyn ja oikean rakenteen välisissä NMR-spektreissä on pieni. Moni tällainen virheellinen tulkinta on korjattu laskennallisen kemian avulla.

Tässä Pro gradu -tutkielmassa käsitellään ydinmagneettisen resonanssin teoriaa ja menetelmiä, joilla voidaan ennustaa kemiallisia siirtymiä molekyylin rakenteen perusteella. Tutkielman tarkoituksena on erityisesti pienentää kuilua kokeellisen ja laskennallisen kemian välillä. Tutkielmassa keskitytään kvanttimekaanisiin menetelmiin, jotka ovat pääosin niin sanottuja *ab initio* -menetelmiä eli täysin teorialähtöisiä. Tällaiset menetelmät ovat kuitenkin usein laskennallisesti hyvin raskaita, jolloin menetelmää valittaessa täytyy tehdä kompromissi käytettävän ajan ja halutun tarkkuuden välillä. Lisäksi työssä käydään läpi eri tekijöitä, jotka on otettava huomioon, että laskettu ja kokeellinen spektri vastaisivat toisiaan mahdollisimman hyvin tai arvioitaessa laskennallisen tuloksen luotettavuutta.

## Esipuhe

Tämä Pro gradu -tutkielma aloitettiin vuoden 2016 aikana ja viimeisteltiin syksyllä 2019 Jyväskylän yliopistossa fysikaalisen kemian opintolinjalla. Ohjaajina toimivat professori Heikki Tuononen ja tohtori Akseli Mansikkamäki Jyväskylän yliopistosta.

Pro gradun aihe valikoitui omasta kiinnostuksesta laskennalliseen kemiaan. Erityisenä kiinnostukseni kohteena on pitkään ollut ydinmagneettinen resonanssi. Lisäksi laskennallisen kemian käyttö muissa opintolinjoissa on hyvin vähäistä, vaikka laskennalliset tulokset tuovat lisäarvoa tutkimuksille esimerkiksi vahvistamalla kokeellisia tuloksia.

Tutkielman aineisto on etsitty pääosin verkosta käyttäen SciFinderia ja Google Scholaria.

Haluan lopuksi kiittää ohjaajiani Heikki Tuonosta ja Akseli Mansikkamäkeä kannustuksesta, lähdevinkeistä ja muutenkin merkittävästä avusta tutkielman kanssa. Kiitoksen ansaitsevat myös Itä-Suomen yliopiston emeritusprofessori Reino Laatikainen ja Aalto-yliopiston apulaisprofessori Antti Karttunen, jotka aiemmin toimivat tutkielmaan liittyvän erikoistyön ohjaajina Heikki Tuonoson ohella. Lisäksi haluan kiittää perhettäni ja rakasta avopuolisoani Annea tuesta ja kannustuksesta pitkään kestäneessä tutkielmassa.

# Sisällysluettelo

	Sivu
<b>Tiivistelmä</b>	<b>i</b>
<b>Esipuhe</b>	<b>ii</b>
<b>Sisällysluettelo</b>	<b>iii</b>
<b>Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat</b>	<b>vi</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2 Teoria</b>	<b>3</b>
2.1 Ydinspin . . . . .	3
2.2 Ytimen energia magneettikentässä . . . . .	4
2.3 Spin-tilojen populaatiot . . . . .	5
2.4 Kemiallinen siirtymä . . . . .	7
2.5 Symmetria . . . . .	8
2.5.1 Identiteettioperaatio ( $I$ tai $E$ ) . . . . .	8
2.5.2 Kierto-operaatio ( $C_n$ ) . . . . .	8
2.5.3 Peilausoperaatio ( $\sigma$ ) . . . . .	9
2.5.4 Inversio ( $i$ ) . . . . .	9
2.5.5 Kiertoheijastus ( $S_n$ ) . . . . .	10
2.5.6 Kemiallinen yhtäläisyys . . . . .	10
2.5.7 Magneettinen yhtäläisyys . . . . .	12
2.6 Siirtymiin vaikuttavat tekijät . . . . .	12
2.6.1 Paikallinen kontribuutio . . . . .	13
2.6.1.1 Diamagneettinen varjostus . . . . .	13
2.6.1.2 Paramagneettinen varjostus . . . . .	13
2.6.2 Naapuriryhmien varjostus . . . . .	14
2.6.2.1 Induktiivinen efekti . . . . .	14
2.6.2.2 Mesomeerinen efekti . . . . .	15
2.6.2.3 Anisotrooppinen efekti . . . . .	15
2.6.2.4 Aromaattinen rengasvirta . . . . .	16
2.6.3 Lämpöliike . . . . .	16
2.6.3.1 Konformatiivinen vapaus . . . . .	16

2.6.3.2	Rovibraatioefektit . . . . .	17
2.6.4	Solvataatio . . . . .	18
2.7	Kytkeytyminen . . . . .	19
2.7.1	Ensimmäisen kertaluvun kytkeytyminen . . . . .	20
2.7.2	Usean ytimen kytkeytyminen . . . . .	21
2.7.3	Toisen kertaluvun kytkeytyminen . . . . .	22
2.7.4	Heteronukleaarinen kytkentä ja kytkeytymisen purkaminen . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Kvanttimekaniikka</b>	<b>26</b>
3.1	Schrödingerin yhtälö . . . . .	26
3.2	Variaatioperiaate . . . . .	27
3.3	Hartree–Fock-teoria . . . . .	28
3.4	Tiheysfunktionaaliteoria . . . . .	35
3.5	Post-Hartree–Fock-menetelmät . . . . .	38
3.5.1	Møller–Plesset-häiriöteoria . . . . .	38
3.5.2	Coupled cluster . . . . .	40
3.5.3	Itseytyvän kentän multikonfiguraatio . . . . .	43
3.6	Kantajoukot . . . . .	45
3.7	Raskaan atomin vaikutus . . . . .	50
3.8	Solvataation huomioiminen laskuissa . . . . .	53
3.9	NMR kvanttimekaanisesti . . . . .	54
3.9.1	NMR-spin-Hamilton-operaattori . . . . .	54
3.9.2	Spin-Hamilton-operaattorin parametrit energian derivaattoina . . . . .	55
3.9.3	Energian derivaatat Taylorin sarjana . . . . .	56
3.9.4	Molekyylin elektroninen Hamiltonin operaattori . . . . .	57
3.9.5	Ensimmäisen kertaluvun (paramagneettinen) vuorovaikutus- termi . . . . .	59
3.9.6	Toisen kertaluvun (diamagneettinen) vuorovaikutustermi . . . . .	61
3.9.7	Ramseyn lausekkeet . . . . .	61
3.9.8	Mittaorigo-ongelma . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Esimerkkejä</b>	<b>65</b>
4.1	Lisäysmenetelmä . . . . .	65
4.2	Magneetikentän vaikutus . . . . .	67
4.3	Konformeerit ja niiden huomioiminen laskuissa . . . . .	68
4.4	Liuottimen vaikutus . . . . .	72

4.5	Menetelmien vertailu . . . . .	75
4.6	Relativistiset korjaukset . . . . .	79
<b>Viitteet</b>		<b>83</b>
<b>LIITTEET</b>		<b>93</b>
Liite 1.	Taulukko yleisimmistä orgaanisten molekyylien isotoopeista . . . . .	93
Liite 2.	Curphyn–Morrisonin parametrit metyyliille, metyleenille ja metiinille	94
Liite 3.	Curphyn–Morrisonin parametrit vinyyleille . . . . .	95
Liite 4.	Curphyn–Morrisonin parametrit bentseenille . . . . .	96
Liite 5.	Laktonien isotrooppiset kemialliset siirtymät suhteessa sykloheksaaniin epäaromaattisissa liuottimissa . . . . .	97
Liite 6.	Laktonien isotrooppiset kemialliset siirtymät suhteessa sykloheksaaniin aromaattisissa liuottimissa . . . . .	98
Liite 7.	Laktaamien isotrooppiset kemialliset siirtymät suhteessa sykloheksaaniin epäaromaattisissa liuottimissa . . . . .	99
Liite 8.	Laktaamien isotrooppiset kemialliset siirtymät suhteessa sykloheksaaniin aromaattisissa liuottimissa . . . . .	100

## Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat

Ab initio (lat.)	alusta lähtien
BP	relativistinen Breit–Pauli-approksimaatio
CASPT2	complete active space second-order perturbation theory - CASSCF-aaltofunktioon perustuva toisen kertaluvun häiriöteoria
CASSCF	complete active space self-consistent field
CBS	complete basis set - (kooltaan) täydellinen kantajoukko
CC	coupled cluster - viritysoperaattoriin perustuva elektronikorrelaatiomenetelmä
CI	configuration interaction - konfiguraatiovuorovaikutus
CSF	configurational state function - konfiguraatiotilafunktio
Decoupling	kytkeytymisen poistaminen
DFT	density functional theory - tiheysfunktionaaliteoria
DHF	Dirac–Hartree–Fock
DKH	Douglas–Kroll–Hess
ECP	effective core potential - efektiivinen ydinpotentiaali
EPR	electron paramagnetic resonance - elektronin paramagneettinen resonanssi
ESR	electron spin resonance - elektroni-spin resonanssi
FCI	full configuration interaction - täysi konfiguraatiovuorovaikutusmenetelmä
FID	free induction decay
GIAO	gauge-including atomic orbital
HF	Hartree–Fock(-teoria)
IEFPCM	integral equation formalism polarizable continuum model
IGLO	individual gauges for localized orbitals
MCSCF	multi-configuration self-consistent field - itseytyvän kentän multikonfiguraatio
MP	Møller–Plesset-häiriöteoria
MRCI	multi-reference configuration interaction - MCSCF-aaltofunktioon perustuva konfiguraatiovuorovaikutusmenetelmä
NEVPT	<i>N</i> -electron valence state perturbation theory - CASSCF-aaltofunktioon perustuva toisen kertaluvun häiriöteoria

NMR	nuclear magnetic resonance - ydinmagneettinen resonanssi
OEP	optimized-effective-potential - optimoitu efektiivinen potentiaali
PCM	polarizable continuum model
pHF	post-Hartree-Fock - Hartree-Fockin jälkeiset menetelmät, joilla huomioidaan elektronikorrelaatio
ppm	parts per million - miljoonasosa
RASPT2	restricted active space second-order perturbation theory - RASSCF-aaltofunktioon perustuva toisen kertaluvun häiriöteoria
RASSCF	restricted active space self-consistent field
RHF	restricted Hartree-Fock - Hartree-Fock-teoria suljetun kuoren oletuksella
RPA	random phase approximation
SCF	self-consistent field - itseytyvä kenttä
TMS	tetrametyylisilaani
TMSP/TSP	trimetyylisilylipropaanihappo
ZORA	zeroth order regular approximation



# 1 Johdanto

Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia (NMR-spektroskopia) on erityisen tärkeä työkalu orgaanisessa kemiassa yhdisteiden rakenteen selvittämisessä. Useimmiten NMR-spektrien tulkinta on hyvin suoraviivaista pienille molekyyleille. Tutkittavien molekyylien koon kasvaessa tai monimutkaistuessa, voi päällekkäisten signaalien määrä kuitenkin lisääntyä tai spektrin tulkinta muuten vaikeutua. Tällöin spektrin tulkinnan helpottamiseksi vaihtoehtoina ovat muun muassa lisämittaukset tai laskennallinen kemia. Esimerkiksi spektrin mittaaminen korkeammassa magneettikentässä vähentää eri signaalien mahdollisuutta esiintyä päällekkäin. 2D-spektri(e)n mittaaminen tuo myös lisätietoa ytimien (yleensä  $^1\text{H}$  ja  $^{13}\text{C}$ ) välisistä sitoutumisista. Lisämittauksetkaan eivät kuitenkaan aina varmista spektrien tulkintaa, jolloin laskennallisia menetelmiä voidaan käyttää apuna tarkistettaessa tulkinnan oikeellisuus.

Lodewyk *et al.*<sup>1</sup> review-julkaisussaan käyvät läpi lyhyesti ydinmagneettiseen resonanssiin liittyvää historiaa, josta tähänkin Pro graduun on koottu seuraavaksi tiivis katsaus. Ensimmäiset molekyylien magneettisiin ominaisuuksiin liittyvät kvanttimekaaniset laskut juontavat juurensa Londonin diamagneettisen anisotropian käsitteeseen aromaattisten yhdisteiden tapauksessa, joka julkaistiin vuonna 1937.<sup>2</sup> Vuosina 1950-1953 Ramsey puolestaan julkaisi kahdeksan Physical Review -julkaisua, joista viisi ensimmäistä sisälsivät varsinaiset NMR:ään liittyvät yhtälöt, joiden avulla voitiin laskea kemiallisen siirtymän ja spin-spin-kytkeytymisvakioiden tensorit.<sup>3</sup> Kuitenkaan ennen kuin niin kutsuttu ”gauge problem” tai ”mittaorigo-ongelma” saatiin ratkaistua, isotrooppisten varjostusvakioiden ja näin ollen kemiallisten siirtymien laskeminen ei ollut käytännöllistä.<sup>4</sup> Tärkeimpinä menetelminä ongelmaan on kehitetty muun muassa ”gauge-including atomic orbital” (GIAO)<sup>5</sup> ja ”individual gauges for localized orbitals” (IGLO) -menetelmät.<sup>6,7</sup> Vaikka GIAO-menetelmällä on pidempi historia kirjallisuudessa, IGLO johti ensimmäisiin käytännöllisiin varjostusvakioiden ja sitä kautta kemiallisten siirtymien laskemisiin alkaen Schindlerin julkaisusta karbokationeiden rakenteen määrittämisestä vuonna 1987.<sup>8</sup>

Laskennalliset menetelmät voidaan jakaa empiirisiin, *ab initio* tai näiden välimuotoon eli semiempiirisiin menetelmiin. Empiiriset menetelmät pohjautuvat pääosin niin kutsuttuun lisäysmenetelmään, jolloin niiden hyvänä puolena voidaan pitää nopeutta verrattuna *ab initio* -menetelmiin. Toisaalta empiiristen menetelmien huonona puolena on useimmiten niiden epätarkkuus, erityisesti ennustettaessa spektrejä epätavallisille yhdisteille. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi sellaiset, joissa on avaruusvälitteisiä vuorovaikutuksia. Tällöin vaihtoehtoina ovat *ab initio*- ja semiempiiriset menetelmät. *Ab initio* -menetelmien hyödyllisyyttä kuvaavat lukuisat esimerkit

kirjallisuudessa, joissa kokeellisten spektrien piikkejä on assignoitu tai uudelleenassignoitu laskennallisten tulosten perusteella.<sup>1,9-17</sup>

Kokeellisten spektrien analysoinnin lisäksi ab initio -menetelmiä käytetään vielä useammin oikean rakenteen varmistamiseksi. 1D- ja 2D-spektrien runsaasta informaatiosta huolimatta ne eivät aina anna täyttä varmuutta rakenteen stereokemiasta tai edes atomien sitoutumisista toisiinsa, sillä huomattava ero rakenteessa saattaa johtaa vain pieneen eroon spektrissä. Esimerkkejä alun perin laskennallisten tulosten pohjalta määritetyistä diastereomeereistä,<sup>18</sup> korjatuista diastereomeereistä<sup>19</sup> sekä korjatuista atomien sitoutumisista<sup>20</sup> löytyy myöskin kirjallisuudesta lukuisia.

Laskennalliset tulokset hyödyttää myös reaktioiden regio- ja diastereoselektiivisyyden varmistamisessa.<sup>13,14,19,21-28</sup> Pitkän synteesisireitin aikaisessa vaiheessa saatu odottamaton yhdiste saattaa selvitä vasta paljon myöhemmin, mikäli apuna ei käytetä laskennallisia menetelmiä varmistamaan synteesisireitin aikana syntetisoituja yhdisteitä. Myös monimutkaisten luonnollisten tuotteiden tapauksessa rakenteesta ei välttämättä saada varmistusta useista homo- ja heteronukleaarista mittauksista huolimatta.<sup>29,30</sup>

Tämä Pro gradu -tutkielma keskittyy laskennallisen kemian avulla tehtävään spektrien tulkintaan. Motivaatio työlle syntyi havainnosta, että laskennallista kemiaa ja etenkin kvanttimekaanisia laskuja hyödynnetään lähinnä laskennallisten kemistien toimesta. Nykyajan ohjelmistot ovat kuitenkin tehneet laskuista suoraviivaisia ja helppokäyttöisiä. Tutkielman tarkoituksena onkin antaa eväät laskennalliseen kemiaan myös asiaan vähemmän perehtyneille. Parin viime vuosikymmenen aikana ovat kehitys ohjelmistoissa ja tietokoneissa avanneet mahdollisuuden tarkkoihin ennusteisiin etenkin orgaanisille kemisteille.

Tutkielman teoriaosiossa käydään läpi NMR:n perusteita, mittaus- ja laskutuloksiin vaikuttavia tekijöitä sekä erilaisia menetelmiä ennustaa kemiallisia siirtymiä. Erityisesti keskitytään kvanttimekaniikan avulla tehtäviin laskuihin, mutta lyhyesti myös empiirisiin menetelmiin, jotka perustuvat lisäysmenetelmään. Lisäksi käydään läpi, miten huomioida termodynaamisia ilmiöitä, erityisesti lämpöliikkeen aikaansaamia konformaatiomuutoksia. Tutkielman lopussa on erilaisia työstettyjä esimerkkejä, joiden pohjalta on helppo siirtyä vastaaviin laskuihin muille yhdisteille. Tutkielman tavoitteena on auttaa ymmärtämään eri molekyyliarakenteille merkityksellisiä vuorovaikutuksia, kuten esimerkiksi elektronikorrelaation merkitystä sekä lämpöliikkeen vaikutusta kemiallisiin siirtymiin ja siten helpottaa laskentamenetelmän valitsemista ja tuloksiin vaikuttavien tekijöiden huomioimista, jotta lukijan olisi mahdollista saada luotettavia tuloksia ilman tarpeettoman suurta laskentakapasiteetin tai ajan käyttöä.

## 2 Teoria

Teoriaosiossa käydään alkuun läpi NMR-spektrin havaitsemiseen liittyvät edellytykset (kappaleet 2.1-2.4), molekyylin symmetrian vaikutusta spektriin sekä siirtymiin vaikuttavia tekijöitä (kappaleet 2.5 ja 2.6). Lisäksi käydään läpi lyhyesti niin kutsuttu spin-spin- tai  $J$ -kytkeytyminen (kappale 2.7). Kemiallisten siirtymien laskemiseen liittyvä kvanttimekaaninen käsittely käydään läpi kappaleessa 3, joka on eriytetty teoriaosiosta sen laajuuden vuoksi.

### 2.1 Ydinspin

Ydinspin  $I$  on kvanttiluku, joka voi olla joko puoli- tai kokonaisluku. Ydinspinin  $I$  omaavalla ytimellä on pyörimismäärä, jonka suuruus on  $\sqrt{I(I+1)}\hbar$ . Pyörimismäärän tietyn akselin (yleensä  $z$ -akseli) suuntaisen komponentin suuruus on  $m\hbar$ , missä  $m = I, I-1, \dots, -I$ . Tällöin spin-tila  $m$  voi saada yhteensä  $2I+1$  eri arvoa. Jos  $I > 0$ , on ytimellä tällöin magneettinen momentti sekä suunta, joka määräytyy arvon  $m$  mukaan. Pyörimismäärän voidaan ajatella prekessoivan  $z$ -akselin suhteen.

Valintasääntö spin-tiloille on  $\Delta m = \pm 1$ . Mahdolliset ydinspin-tilat riippuvat ytimen protonien ja neutronien määrästä. Ollennaisimpana asiana voidaan pitää, että ydin on NMR-aktiivinen, kun ydinspin on nolasta poikkeava ( $I \neq 0$ ). Esimerkkejä NMR-aktiivisista ytimistä ovat  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  ja  $^{13}\text{C}$ . Näiden ytimien protonien määrät ovat 1, 1 ja 6, sekä vastaavasti neutronien 0, 1 ja 7, jolloin ydinspinnit ovat vastaavasti  $\frac{1}{2}$ , 1 ja  $\frac{1}{2}$ . Esimerkiksi  $^{12}\text{C}$  ja  $^{16}\text{O}$  eivät ole NMR-aktiivisia ( $I = 0$ ), sillä näiden ytimien sekä protonien (6 ja 8) että neutronien (6 ja 8) määrät ovat parillisia. Yleiset säännöt mahdollisille ydinspineille löytyvät taulukosta 1. Lisäksi liitteessä 1 on lueteltu yleisimpien orgaanisista molekyyleistä löytyvien ytimien spinit, niiden luonnolliset runsaudet ja gyromagneettiset suhteet.

**Taulukko 1.** Ytimien koostumus ja niitä vastaavat ydinspinnit

Protonien määrä	Neutronien määrä	$I$
parillinen	pariton	puoliluku ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ )
parillinen	parillinen	0
pariton	parillinen	puoliluku ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ )
pariton	pariton	kokonaisluku (1, 2, 3, ...)

## 2.2 Ytimen energia magneettikentässä

NMR-signaalin aikaansaamiseksi tarvitaan ulkoinen magneettikenttä, joka asettaa ydinspinin yhdensuuntaiseksi magneettikentän kanssa ja luo spin-tilojen välille energiaeron. Tätä kutsutaan Zeemanin ilmiöksi, joka on analoginen Starkin ilmiön kanssa. Magneettikentän oletetaan olevan homogeeninen ja kvantisaatioakseli on valittu magneettikentän suuntaiseksi. Ytimen ja magneettikentän välinen vuorovaikutusenergia voidaan laskea kaavalla

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m, \quad (1)$$

missä  $\gamma$  on ytimelle ominainen gyromagneettinen suhde,  $\hbar$  redusoitu Planckin vakio,  $B_0$  ulkoisen magneettikentän voimakkuus ja  $m$  magneettinen kvanttiluku tai toisin sanoen ytimen spin-tila.

Gyromagneettinen suhde on pääsääntöisesti positiivinen luku, jolloin positiiviset ydinspin-tilat ( $m > 0$ ) ovat pienenergisempiä kuin negatiiviset ydinspin-tilat. Negatiivisetkaan arvot gyromagneettiselle suhteelle eivät ole kuitenkaan mahdottomia kuten esimerkiksi  $^{15}\text{N}$ :n tapauksessa. Useimmiten NMR-mittaukset suoritetaan orgaanisessa kemiassa ytimille, joiden ydinspin on  $\frac{1}{2}$  ja  $\gamma > 0$ . Tällaisia ovat muun muassa  $^1\text{H}$  ja  $^{13}\text{C}$ . Näiltä hiukkasilta löytyy vain tilat  $m = +\frac{1}{2}$ , ( $\uparrow$  tai  $\alpha$ ) ja  $m = -\frac{1}{2}$ , ( $\downarrow$  tai  $\beta$ ).

Energiaero ja näin ollen taajuus on suoraan verrannollinen ytimen kokeman magneettikentän kanssa. Energiaero peräkkäisille spin-tiloille saadaan kaavalla

$$\Delta E = E_{m-1} - E_m = -(m-1)\gamma\hbar B_0 - (-m\gamma\hbar B_0) = \gamma\hbar B_0, \quad (2)$$

missä  $m$  on spin-tila, jolta siirrytään tilalle  $m-1$ .

Todellisuudessa ytimen kokemaan magneettikenttään aiheutuu häiriötä, josta tärkeimpänä tekijänä voidaan pitää elektronien liikettä. Elektronien liike saa aikaan magneettikentän, joka pienentää tai niin sanotusti varjostaa ytimen kokemaa ulkoista magneettikenttää. NMR-spektroskopia perustuu tähän hyvin pieneen, mutta havaittavaan muutokseen ytimien energioihin spin-tilojen välillä. Spin-tilojen välinen siirtymä saadaan aikaan radiotaajuisella säteilyllä riippuen tutkittavasta ytimeistä ja magneettikentän voimakkuudesta (yleisimmät magneettikentät NMR-laitteissa ovat luokkaa 1-20 Teslaa). Kun tuleva säteily on juuri oikean taajuisista, ydin absorboi säteilyn ja spin-tila vaihtuu korkeaenergisempään alkaen resonoidaan kyseisellä taajuudella. Tarkka määritelmä tälle niin kutsutulle Larmor-taajuudelle on

$$\nu_L = \frac{\gamma B_e}{2\pi} \approx \frac{\gamma B_0}{2\pi}, \quad (3)$$

missä  $B_e$  on ytimen kokema magneettikenttä, joka riippuu sen ympäristöstä, mutta on lähes samansuuruinen kuin ulkoinen magneettikenttä  $B_0$ .

On hyvä myös huomata, että pariutumattomien elektronien spin-tilojen energiat muuttuvat magneettikentän vaikutuksesta samalla tavalla kuin ytimien. Koska elektronin gyromagneettinen suhde ( $\gamma_e = -1.76 \times 10^{11} \frac{\text{rad}}{\text{sT}}$ ) on kuitenkin itseisarvoltaan kertaluokkia suurempi kuin ytimien gyromagneettiset suhteet (vrt. esim.  $\gamma_{1\text{H}} = 2,68 \times 10^8 \frac{\text{rad}}{\text{sT}}$ ), ei NMR:ssä käytetyt energiat ole riittäviä vaikuttamaan elektronien spin-tiloihin. Tällaista spektroskopiaa, jossa vaikutetaan elektronin spin-tiloihin, kutsutaan elektronin paramagneettiseksi resonanssiksi (EPR) tai toiselta nimeltään elektroni-spin resonanssiksi (ESR). EPR-spektroskopia on mahdollista kuitenkin vain radikaalien ja paramagneettisten ionien tapauksessa, mikä rajoittaa EPR-spektroskopian käyttöä merkittävästi verrattuna NMR-spektroskopiaan.

## 2.3 Spin-tilojen populaatiot

Spin-tilojen suhteellinen miehitys noudattaa Boltzmannin jakaumaa

$$P(m) = \frac{N_m}{N} = \frac{e^{-E_m/kT}}{\sum_{m=-I}^I e^{-E_m/kT}}, \quad (4)$$

missä  $N_m$  on spin-tilalla  $m$  olevien hiukkasten määrä,  $N$  on eri spin-tiloilla olevien hiukkasten yhteenlaskettu määrä,  $I$  on ydinspin,  $E_m$  on spin-tilan energia,  $k$  Boltzmannin vakio ja  $T$  lämpötila. Jakauman avulla voidaan laskea spin-tilojen odotusarvo yksittäiselle hiukkaselle

$$\langle m \rangle = (-I)P(-I) + \dots + IP(I) = \frac{\sum_{m=-I}^I m e^{-E_m/kT}}{\sum_{m=-I}^I e^{-E_m/kT}}, \quad (5)$$

mikä saadaan algebrallisen manipulaation jälkeen muotoon

$$\langle m \rangle = IB_I(x), \quad (6)$$

missä  $B_I(x)$  on Brillouinin funktio

$$B_I(x) = \frac{(2I+1)}{2I} \coth\left(\frac{(2I+1)}{2I}x\right) - \frac{1}{2I} \coth\left(\frac{1}{2I}x\right)$$

ja

$$x = \frac{\gamma \hbar IB}{kT}.$$

Brillouinin funktiossa  $\coth$  on hyperbolinen kotangentti. Nyt nettomagnetisaatioksi

$M$  saadaan  $N$  kappaleelle hiukkasia

$$M_I = N\gamma\hbar\langle m \rangle = N\gamma\hbar I B_I(x). \quad (7)$$

Tällöin Boltzmannin jakaumalla ja kaavan 1 avulla saadaan laskettua  $\alpha$ -tilan ylimäärä spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasille<sup>31</sup>

$$N_\alpha - N_\beta = N \left( P\left(\frac{1}{2}\right) - P\left(-\frac{1}{2}\right) \right) = N \tanh\left(\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}\right), \quad (8)$$

missä  $\tanh$  on hyperbolinen tangentti. Esimerkiksi huoneenlämpötilassa ja yhden Teslan magneettikentässä populaatiosuhde protonin spin-tiloille on noin  $\frac{0,99999}{1}$ . Tällöin energiassa alemmalla  $\alpha$ -tilalla on vain pieni ylimäärä verrattuna korkeampaan  $\beta$ -tilaan. Vastaavasti nettomagnetisaatio (yhtälö 7) saadaan spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasille muotoon

$$M_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} N\gamma\hbar \tanh\left(\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}\right). \quad (9)$$

Voidaan havaita, että kun  $x \ll 1$  ts.  $\frac{\gamma\hbar B}{kT} \ll 1$ , niin  $\tanh(x) \propto x$ . Tällöin  $M \propto B_0$  ja  $M \propto \frac{1}{T}$ . Tämä pitääkin hyvin paikkansa NMR-laitteiden magneettikentillä ja normaaleissa mittaustilastoissa. Toisaalta voidaan myös huomata, että  $M \propto \gamma^2$ , jolloin mitattavan ytimen gyromagneettisella suhteella on suuri merkitys herkyyteen. Herkkyyteen vaikuttaa hiukkasten määrän kautta myös konsentraatio sekä tutkittavan isotoopin luonnollinen runsaus, mikäli tutkittavaa näytettä ei ole isotooppirikastettu. Rikastuksella onkin mahdollista lisätä hyvin paljon esimerkiksi  $^{13}\text{C}$ -NMR:n herkkyyttä, sillä kyseisen isotoopin luonnollinen runsaus on vain 1,1%. Rikastuksen avulla on myös mahdollista saada näkyviin  $^{13}\text{C}$ -ytimien välille homonukleaarinen  $J$ -kytketyminen, josta lisää kappaleessa 2.7.

Nettomagnetisaatio on mitattavissa oleva suure, johon NMR-mittaus perustuu. Kun magneettikentässä olevaan näytteeseen lähetetään sähkömagneettista säteilyä, polarisoi se spin-tilat ja luo mille tahansa ytimelle kaavan 7 (tai spin- $\frac{1}{2}$ -ytimelle kaavan 9) mukaisen nettomagnetisaation. Sähkömagneettisen pulssin jälkeen magnetisaatio alkaa palautua termiseen tasapainoon. Mitattaessa magnetisaation vaimenemista saadaan niin kutsuttu free induction decay (FID). Tekemällä Fourier-muunnos FID-signaaliin saadaan aikaiseksi NMR-spektri.

Itse mittaukseen liittyy myös muita tekijöitä, jotka aiheuttavat kohinaa mitattuun FID-signaaliin. Tällöin mittauksen hyvyttä kuvaa paremmin signaalikohinasuhde kuin pelkkä populaatioylimäärä alimmalla spin-tilalla. Koska kohinaa aiheuttavat tekijät riippuvat paljon detektorin rakenteesta ja ovat täten enemmänkin mittaus-teknisiä ominaisuuksia, ei tässä gradussa käsitellä asiaa tämän tarkemmin.

## 2.4 Kemiallinen siirtymä

Energiaerot eri spin-tilojen välillä ovat äärimmäisen pieniä ja riippuvat magneettikentän voimakkuudesta. Tämän seurauksena kemiallisten siirtymien asteikoksi on otettu ppm-asteikko (parts per million), jotta eri magneettikentissä mitatut arvot olisivat vertailukelpoisia keskenään. Kemiallinen siirtymä kertoo näytteen ja referenssiyhdisteen taajuuksien erotuksen suhteessa referenssiyhdisteen taajuuteen. Tämän etuna on, että kemiallinen siirtymä ei riipu käytetyn magneettikentän voimakkuudesta. Ppm-asteikko esittää nimensä mukaisesti kemiallisen siirtymän miljoonasosina. Kemiallisen siirtymän symbolina käytetään kreikkalaista kirjainta  $\delta$  ja se saadaan laskettua kaavalla

$$\delta = \frac{\nu_{\text{näyte}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6, \quad (10)$$

missä kerroin  $10^6$  antaa luvun ppm:ssä, kun Larmor-taajuudet on ilmaistu samoilla kerrannaisyksiköillä.

Yleisimmin käytetty referenssi  $^1\text{H}$ - ja  $^{13}\text{C}$ -NMR:ssä on tetrametyylisilaani (TMS), mutta koska se liukenee huonosti vesiliuoksiin, käytetään vesiliuoksissa esimerkiksi deuteroitua trimetyylisilylipropaanihappoa (TMSP tai TSP), sen natriumsuolaa tai muita vastaavia vesiliukoisia referenssejä. Koska TMS sisältää vain vetyä, hiiltä ja piitä, joudutaan muita ytimiä tutkittaessa käyttämään eri referenssejä.

Kemiallisen siirtymän suuruus riippuu ydintä kiertävien elektronien niin sanotusta ”varjostuksesta” tai ”suojauksesta”. Varjostus syntyy, kun liikkuvat elektronit luovat ympärilleen magneettikentän. Riippuen millaisella orbitaalilla elektronit ovat, voi elektronien synnyttämä magneettikenttä vastustaa tai vahvistaa ulkoista magneettikenttää. Varjostuksen symbolina käytetään kreikkalaista kirjainta  $\sigma$  ja sen yhteys ytimen kokemaan magneettikenttään voidaan ilmaista yhtälöllä

$$B_e = (1 - \sigma)B_0. \quad (11)$$

Tällöin kaavojen 10 ja 11 avulla saadaan kemiallisen siirtymän ja varjostuksen välille yhtälö

$$\delta = \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{näyte}}}{1 - \sigma_{\text{ref}}} \approx \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{näyte}}, \text{ kun } \sigma_{\text{ref}} \ll 1. \quad (12)$$

Absoluuttinen varjostus TMS:n tapauksessa on protonille noin 30 ppm ja hiili-13:lle noin 200 ppm, jolloin voidaan turvallisesti approksimoida nimittäjän arvoksi 1.

## 2.5 Symmetria

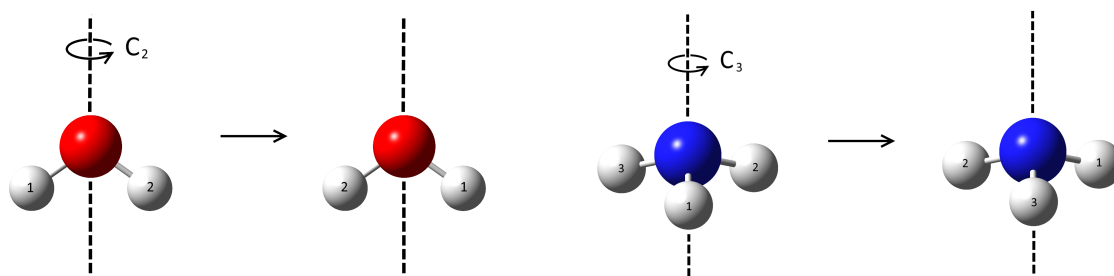
Molekyylien symmetriaa käsiteltäessä tärkeä konsepti on ryhmäteoria, joka kuvaa symmetriaoperaatioita matemaattisesti. Jokaiselle molekyylille on olemassa pisteryhmä, joka kertoo sen, mitkä symmetriaoperaatiot ovat mahdollisia kyseiselle molekyylille. Ryhmiä kutsutaan pisteryhmiksi, sillä jokainen symmetriaoperaatio pitää vähintään yhden pisteen paikoillaan. Näitä operaatioita ovat identiteetti ( $I$  tai  $E$ ), kierto ( $C_n$ ), peilaus ( $\sigma$ ), inversio ( $i$ ) ja kiertoheijastus  $S_n$  (tai  $S_{2n}$  riippuen käytetystä notaatiosta). Jos molekyylille tehdään jokin symmetriaoperaatio, joka vaihtaa atomien paikkaa jättäen molekyylin asentoon, josta ei pystytä erottamaan ovatko atomit vaihtaneet paikkaansa vai eivät, tällöin vaihtuneet atomit ovat symmetrisiä keskenään.<sup>32,33</sup> Symmetria liittyy vahvasti kappaleessa 2.5.6 käsiteltävään kemialliseen yhtäläisyyteen, jonka avulla voidaan määrittää NMR-signaalien määrä. Toisin kuin esimerkiksi IR- ja Raman-spektroskopiassa, ei ydinmagneettisessa resonanssissa ole pisteryhmiin liittyviä valintasääntöjä sallituille siirtymille.

### 2.5.1 Identiteettioperaatio ( $I$ tai $E$ )

Triviaalisti identiteettioperaatio on mahdollinen jokaiselle molekyylille, joka nimensä mukaisesti kuvaa kyseisen molekyylin alkuperäiseen asentoon. Tätä operaatiota vaaditaan pisteryhmän määrittelmään, jotta symmetriaoperaatiot muodostaisivat matemaattisen ryhmän.

### 2.5.2 Kierto-operaatio ( $C_n$ )

Kierto  $C_n$  tarkoittaa molekyylin kiertämistä  $360^\circ/n$  tietyn akselin suhteen. Jos molekyylillä on useampia kiertoja, sanotaan suurimman  $n:n$  omaavan kierron akselia pääkiertoakseliksi. Kuvassa 1 on esimerkki  $C_2$ - ja  $C_3$ -kiirroista vedelle ja ammoniakille. Näissä esimerkeissä kierto säilyttää molekyylin alkuperäisen asennon vaihtaessaan vetyatomien paikkoja.

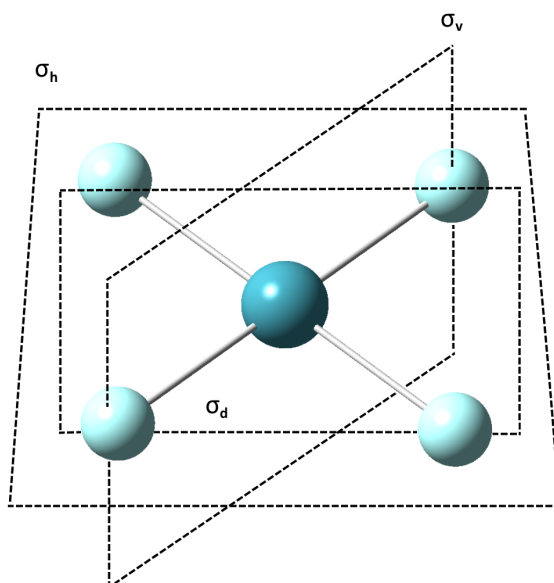


Kuva 1. Esimerkki  $C_2$ - ja  $C_3$ -kiirroista.



### 2.5.3 Peilausoperaatio ( $\sigma$ )

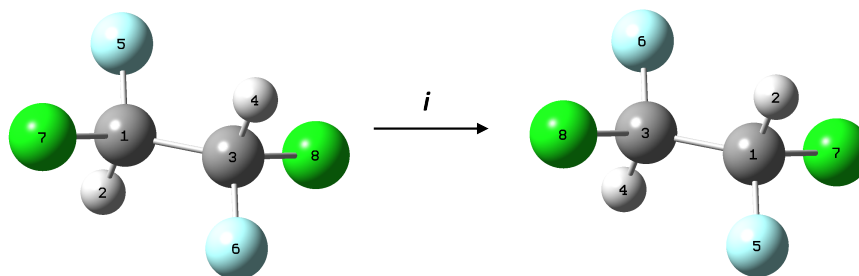
Peilaus vaihtaa atomien koordinaatteja tietyn symmetriatason ( $\sigma$ ) suhteen. Jos symmetriataso kulkee pääakselin suuntaisesti, kutsutaan sitä vertikaaliseksi ( $\sigma_v$ ), kun taas kohtisuorassa kulkevaa horisontaaliseksi ( $\sigma_h$ ). Näiden lisäksi on vielä olemassa diedrinen symmetriataso ( $\sigma_d$ ), joka on vertikaalinen taso ja joka sen lisäksi puolittaa kahden  $C_2$ -symmetria-akselin kulman. Kuvassa 2 voidaan nähdä esimerkki kaikista erilaisista peilitasoista  $\text{XeF}_4$ -molekyylille, jolle kaikki fluoriatomit ovat symmetrisiä keskenään.



Kuva 2. Esimerkki peilitasoista.

### 2.5.4 Inversio ( $i$ )

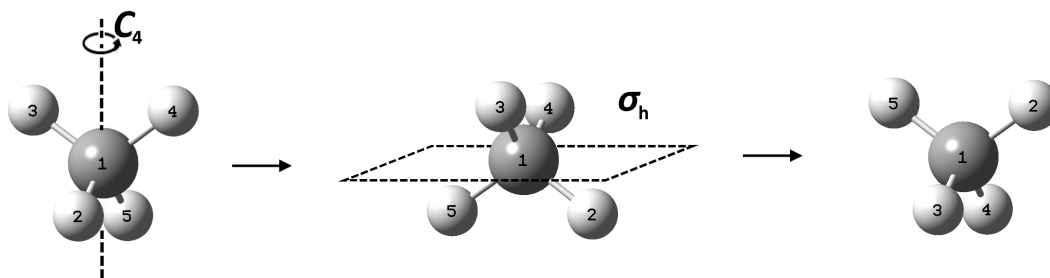
Mikäli molekyylillä on inversiokeskus, jokaisen atomin peilaus tämän keskuksen läpi toiselle puolelle molekyylillä tuottaa rakenteen, joka ei ole erotettavissa alkuperäisestä. Kuvassa 3 on esimerkki 1,2-difluoro-1,2-dikloorietaanille tehdystä inversiosta.



Kuva 3. Esimerkki inversiosta.

### 2.5.5 Kiertoheijastus ( $S_n$ )

Jos molekyylille voidaan tehdä kierto  $\frac{360^\circ}{n}$ , jota seuraa peilaus kohtisuoraan kiertoakselia vastaan siten, että rakenne ei ole erotettavissa alkuperäisestä, on molekyylillä tällöin kiertoheijastus  $S_n$ . Kuvassa 4 on esimerkki metaanin  $S_4$ -kiertoheijastuksesta.



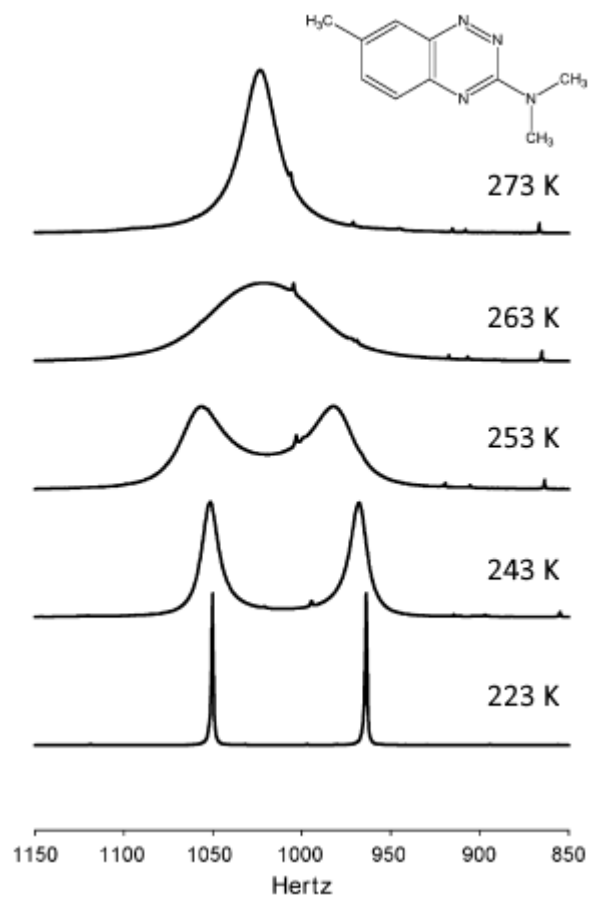
Kuva 4. Esimerkki kiertoheijastuksesta.

### 2.5.6 Kemiallinen yhtäläisyys

Jos atomit ovat symmetrisiä keskenään, ne kokevat samanlaisen kemiallisen ympäristön ja ovat tällöin kemiallisesti yhtäläiset. Tällöin myös niiden kemialliset siirtymät ovat yhtä suuret.

Ytimien kemialliset siirtymät voivat silti olla yhtä suuria, vaikka atomit eivät olisi molekyylissä symmetrisesti. Jos atomien liike on nopeaa NMR-mittaukseen kuluvaan aikaan verrattuna, niiden kemiallinen ympäristö on keskimäärin samanlainen ja siirtymät keskiarvoistuvat. Esimerkiksi metyyliryhmän protonien siirtymät ovat käytännössä poikkeuksetta yhtä suuret lämpöliikkeen ansiosta, vaikka metyyliryhmän protonit ovat harvoin symmetrisiä keskenään. Tämä on seurausta metyyliryhmän rotaation matalasta energiakynnyksestä (tyydyttyneiden alkaaniin C-C-sidoksen energiakynnys rotaatiolle on n. 3 – 10 kcal/mol),<sup>34</sup> jolloin pyörähdys tapahtuu hyvin nopeasti. Kun tällainen konformaatiomuutos tapahtuu nopeasti verrattuna näiden taajuuksien erotukseen (ts.  $k \gg \Delta\nu$ ), pidetään reaktiota nopeana verrattuna NMR-mittaukseen kuluvaan aikaan ja tällöin nähdään yksittäinen signaali. Kun pyörähdys on hidas, nähdään eri signaalien erottuvan ja vastaavasti, kun pyörähdysnopeus on keskitasoa, signaali tai signaalit levenevät.<sup>35</sup>

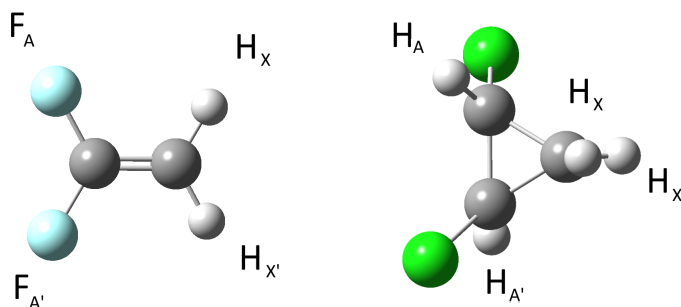
Mikäli molekyylillä on useampia konformeereja, näiden siirtymät voivat erottua matalassa lämpötilassa, mutta keskiarvoistua lämpötilaa nostamalla. Kuvassa 5 on esimerkki lämpötilan vaikutuksesta spektriin atsaprotonin johdannaiselle.



**Kuva 5.** Atsaprotonijohdannaisen (rakenne kuvassa) *N*-metyylin <sup>1</sup>H-NMR-signaalit lämpötilan funktiona 300 MHz:n spektrometrillä mitattuna. ©Uudelleenjulkaistu 2019 Elsevier:n luvalla.<sup>36</sup>

### 2.5.7 Magneettinen yhtäläisyys

Vaikka ytimet olisivat kemiallisesti yhtäläisiä, tämä ei välttämättä tarkoita, että ne olisivat magneettisesti yhtäläiset. Magneettiseen yhtäläisyyteen vaaditaan *lisäksi*, että ytimien kytkeytyminen samoihin ytimiin on yhtä suurta. Mikäli lämpöliike saa ytimet keskiarvoistumaan kemiallisesti yhtäläisiksi, usein myös magneettinen yhtäläisyys keskiarvoistuu. Tämän takia kemiallisesti yhtäläisillä ytimillä magneettista epäyhtäläisyyttä esiintyykin yleensä vain, kun sidoksen rotaatio on estynyt. Ytimien magneettinen epäyhtäläisyys on syy siihen, miksi orto- (esim. o-diklooribentseeni) tai parasubstituoitujen (esim. p-bromiklooribentseeni) bentseenirenkaiden spinsysteemit ovat muotoa AA'XX' (tai AA'BB') ja kytkeytyminen on täten monimutkaista.<sup>35</sup> Kuvassa 6 on kuvattuna tilanteita, joissa ytimet ovat kemiallisesti yhtäläiset, mutta magneettisesti epäyhtäläiset.



**Kuva 6.** Esimerkkejä magneettisesta epäyhtäläisyydestä. Kuvassa vasemmalla on 1,1-difluorieteeni ja oikealla trans-dikloorisyklopropani. Näissä molekyyleissä  $J_{AX} \neq J_{AX'}$ , vaikka  $\delta_A = \delta_{A'}$  ja  $\delta_X = \delta_{X'}$ .

## 2.6 Siirtymiin vaikuttavat tekijät

Kemiallisten siirtymien suuruudet ovat riippuvaisia molekyylin elektronirakenteesta. Koska ydinmagneettinen resonanssi on magneettinen ilmiö, voidaan klassisesti ajatella molekyylin elektronien liikkeen joko vahvistavan tai heikentävän ulkoista magneettikenttää. Elektronirakenteen vaikutus on tapana jakaa erilaisiin termeihin, jotka saattavat eri lähteissä olla esitetty hieman toisistaan poikkeavilla tavoilla. Pohjimmiltaan ydinmagneettinen resonanssi on kuitenkin täysin kvanttimekaaninen ilmiö ja jako erilaisiin kontribuutioihin voidaan tehdä vain suurpiirteisesti kvalitatiivisella tasolla.

Tärkein kemiallisiin siirtymiin vaikuttava tekijä on paikallinen elektronitiheys tutkittavan atomin välittömässä läheisyydessä, joka voidaan jakaa edelleen dia- ja paramagneettisiin termeihin. Elektronitiheyden ja täten ytimien varjostukseen vaikuttavat myös esimerkiksi naapuriatomit/-ryhmät. Lisäksi muita siirtymiin vaikuttavia

tekijöitä ovat molekyylin ja liuottimen väliset vuorovaikutukset, lämpötila ja konsentraatio.

## 2.6.1 Paikallinen kontribuutio

### 2.6.1.1 Diamagneettinen varjostus

(Paikallinen) diamagneettinen varjostus vastustaa ulkoista magneettikenttää ja tällöin ydin on ns. varjostuneempi ( $\sigma_d > 0$ ). Diamagneettisen osan voidaan ajatella johtuvan ulkoisen magneettikentän kyvystä saada elektronit/elektronipilvi ympyräliikkeeseen ytimen ympärillä aiheuttaen ulkoista magneettikenttää vastustavan kentän. Diamagneettinen varjostus voidaan laskea Lambin kaavalla

$$\sigma_d = \frac{e^2 \mu_0}{12\pi m_e} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle, \quad (13)$$

missä  $e$  on alkeisvaraus,  $\mu_0$  tyhjiön permittiivisyys,  $m_e$  elektronin massa ja  $r$  sen etäisyys ytimestä. Diamagneettinen termi on siis riippuvainen ytimen lähellä olevasta elektronitiheydestä ja joka pienenee esimerkiksi ytimeen sitoutuneen elektronegatiivisen atomin takia (tarkemmin lisää kappaleessa 2.6.2). Diamagneettinen termi on ainut kontribuutio paikalliseen varjostukseen mikäli elektronitiheys on pallosymmetrinen atomin ympärillä. Molekyyleissä atomien sisäkuorten elektronit pysyvät lähes pallosymmetrisesti atomin ympärillä, jolloin niiden vaikutus on diamagneettinen. Diamagneettinen termi on myöskin dominoiva protonien siirtymille, mutta vähemmän merkityksellinen raskaammille atomeille.<sup>37,38</sup>

### 2.6.1.2 Paramagneettinen varjostus

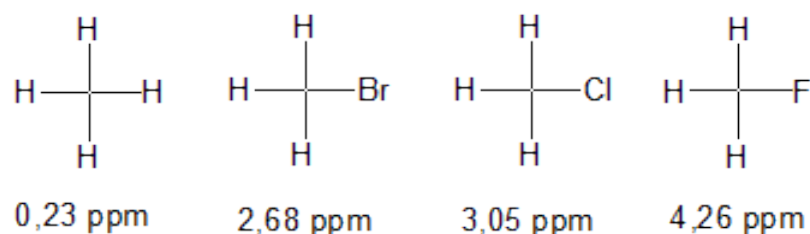
Paramagneettinen osa vahvistaa ulkoista magneettikenttää eli ydin on vähemmän varjostunut ( $\sigma_p < 0$ ). Paramagneettinen varjostus syntyy pääasiassa ulkoisen magneettikentän kyvystä pakottaa elektronit orbitaaleille, jotka ovat tyhjiä molekyylin perustilalla. Tällöin perus- ja vitystilan aaltofunktioiden välillä tapahtuu sekoittumista, jolloin elektronitiheyttä siirtyy orbitaalilta toiselle. Tämä indusoi magneettikentän, joka on samansuuntainen ulkoisen magneettikentän kanssa. Paramagneettisen termin monimutkaisuuden takia se käydään läpi vasta kappaleessa 3.9, mutta tässä kohtaa todettakoon sen olevan kääntäen verrannollinen sekoittuvien orbitaalien väliseen energiaeroon ja elektronien etäisyyden kuutioon ytimestä.<sup>39</sup>

$$\sigma_p \propto \frac{1}{\Delta E} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (14)$$

## 2.6.2 Naapuriryhmien varjostus

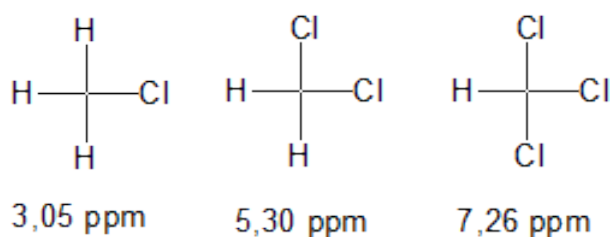
### 2.6.2.1 Induktiivinen efekti

Tutkittavien ytimien varjostus on voimakkaasti riippuvainen niihin sitoutuneista muista atomeista. Eräs tärkeimmistä naapuriryhmien aiheuttamista varjostuksista syntyy elektronegatiivisten atomien läheisyydestä, niin sanotusta induktiivisesta efektistä. Elektronegatiiviset (-positiiviset) atomit vähentävät (lisäävät) elektronivarausta niihin sitoutuneilta atomeilta. Tällöin myös diamagneettinen termi pienenee näiltä atomeilta, jolloin atomit ovat vähemmän varjostuneita. Hyviä esimerkkejä elektronegatiivisista atomeista ovat halogeenit, joiden vaikutus on esitetty kuvassa 7 eri halometaaniyhdisteiden tapauksessa. Atomien elektronegatiivisuus järjestyksessä pienimmästä suurimpaan on  $H < Br < Cl < F$ .



**Kuva 7.** Eri halometaaniyhdisteitä. Protonin varjostus vähenee sitä pienemmäksi, mitä elektronegatiivisempi atomi on sitoutunut hiileen.<sup>40</sup>

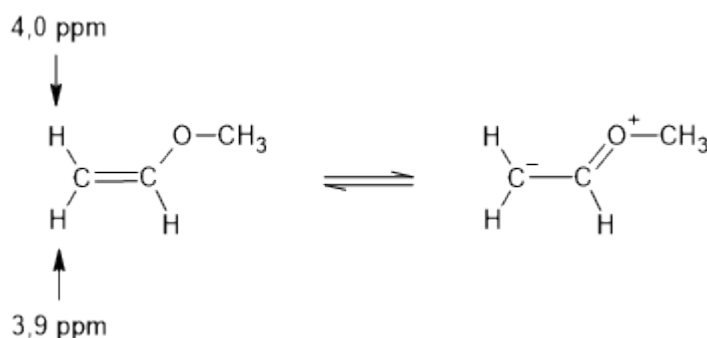
Vastaavasti kuvassa 8 on esitetty klooriatomien lisäämisen vaikutus protonien siirtymiin.



**Kuva 8.** Eri kloorimetaaniyhdisteitä. Protonin varjostus vähenee sitä pienemmäksi, mitä useampi klooriatomi on sitoutunut hiileen.<sup>40-42</sup>

### 2.6.2.2 Mesomeerinen efekti

Kuten induktiivinen efekti, myös mesomeerinen eli resonanssiefekti vaikuttaa elektronitiheyteen. Elektronien siirtyminen resonanssirakenteessa aiheuttaa erimerkkiset osittaisvaraukset eri puolille molekyyliä. Esimerkiksi nitro-, syano- ja asyyliiryhmät vetävät elektroneja puoleensa sekä induktiivisen että resonanssiefektin takia. Kuvassa 9 on esimerkki, jossa metoksisiryhmän luovuttamat elektronit lisäävät vinyylieetterin  $\beta$ -aseman elektronitiheyttä. Tällöin  $\beta$ -protonien siirtymät ovat noin  $\delta = 4,0$  ppm<sup>43</sup> verrattuna esimerkiksi eteenin n.  $\delta = 5,3$  ppm siirtymään.



**Kuva 9.** Metyylivinyylieetterin resonanssi lisää myös  $\beta$ -protonien elektronitiheyttä verrattuna eteenin n.  $\delta = 5,3$  ppm siirtymään.

### 2.6.2.3 Anisotrooppinen efekti

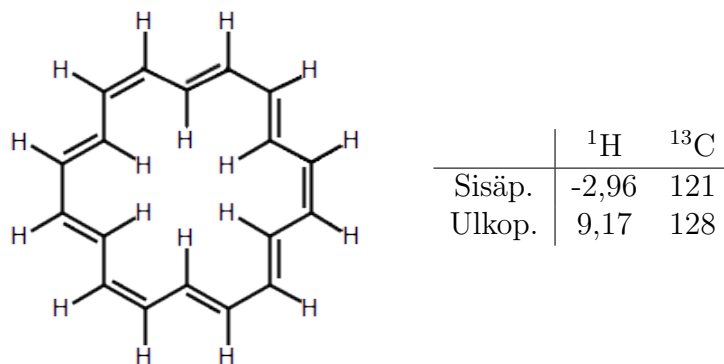
Varjostus syntyy lähellä olevissa atomiryhmissä indusoituneista elektronivirroista. Ulkoisen magneettikentän indusoima elektronivirta saa aikaan magneettisen momentin, joka on suoraan verrannollinen ulkoisen magneettikentän voimakkuuteen. Verrannollisuuskerrointa  $\chi$  kutsutaan magneettiseksi susceptibiliteetiksi. Varjostus on riippuvainen magneettisen susceptibiliteetin anisotropiasta, jolloin sen suuruus riippuu kulmasta ulkoisen magneettikentän kanssa. Tällöin se voidaan jakaa ulkoisen magneettikentän kanssa yhdensuuntaiseen ( $\chi_{\parallel}$ ) ja kohtisuoraan ( $\chi_{\perp}$ ) termiin. Molekyylin pyöriessä tutkittavaan ytimeen vaikuttavan magneettisen susceptibiliteetin osuus vaihtelee. Naapuriatomin varjostuksen kulmariippuvuutta voidaan melko tarkasti arvioida McConnellin yhtälöllä<sup>44</sup>

$$\sigma_n = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \left( \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{3r^3} \right), \quad (15)$$

missä  $\theta$  on sidoksen ja ulkoisen magneettikentän välinen kulma ja  $r$  atomien välinen etäisyys, lisäksi yleensä  $\chi_{\parallel}, \chi_{\perp} < 0$ . Varjostus ei keskiarvoistu nolnaan, kun magneettinen susceptibiliteetti on anisotropista ( $\chi_{\parallel} \neq \chi_{\perp}$ ).<sup>38</sup>

### 2.6.2.4 Aromaattinen rengasvirta

Ulkoinen magneettikenttä indusoi elektronivirran aromaattisen renkaan ympäri, mikäli rengas on kohtisuoraan ulkoista magneettikenttää vasten. Tällöin renkaan tason ulkopuolella olevat atomit kokevat paramagneettisen termin johtuen elektronivirrasta renkaan ympäri. Vastaavasti syntyy myös diamagneettinen termi renkaan sisäpuolelle. Tämä diamagneettinen termi voi näkyä muun muassa molekyyllirakenteilla, joissa tutkittava ydin sijaitsee joko renkaan sisällä, suoraan rengastason ylä-/alapuolella tai lähellä sitä. Vastaavat efektit ovat nähtävissä myös antiaromaattisilla yhdisteillä, mutta käänteisesti. Kuvassa 10 on esimerkkinä [18]-annuleeni, jossa nähdään rengasvirran vaikutuksesta sekä dia- että paramagneettiset efektit.



**Kuva 10.** [18]-Annuleenin  $^1\text{H}$ - ja  $^{13}\text{C}$ -siirtymät (ppm) renkaan sisä- ja ulkopuolella oleville ytimille. Rengasvirran vaikutus sisäpuolella oleviin ytimiin on diamagneettinen ja ulkopuolella paramagneettinen.<sup>45</sup>

### 2.6.3 Lämpöliike

Molekyylit ovat lämmön vaikutuksesta aina liikkeessä, mikä voi vaikuttaa ytimien kemiallisiin siirtymiin ja kytkentävakioihin. Mikäli lämpöä on riittävästi, molekyylin konformaatio voi vaihdella (ns. konformatiivinen vapaus) tai molekyyli voi sekä pyöriä että värähdellä (ns. roviibraatio-tekijät).

#### 2.6.3.1 Konformatiivinen vapaus

Monilla orgaanisilla yhdisteillä on runsaasti erilaisia konformaatioita johtuen yksöissidosten vapaasta kiertymisestä. Tällöin kokeellisten NMR-spektrien siirtymät noudattavat Boltzmann-painotettua keskiarvoa, kun konformaatioiden välinen vaihtuvuus on riittävän nopeaa verrattuna NMR-mittaukseen kuluvaan aikaan. Boltzmann-jakaumaa varten oleellinen energiasuure liuostilassa on Gibbysin vapaaenergia, jonka avulla voidaan laskea eri tiloille todennäköisyys kaavalla



$$P_i = \frac{e^{-\Delta G_i/kT}}{\sum_{j=1}^N e^{-\Delta G_j/kT}}, \quad (16)$$

missä  $P_i$  on tilan  $i$  todennäköisyys,  $\Delta G_i$  tilan  $i$  Gibbsin vapaaenergia molekyyliä kohti,  $k$  Boltzmannin vakio,  $T$  lämpötila ja  $N$  systeemin mahdollisten tilojen määrä tässä lämpötilassa. Mikäli vaihtuvuus konformeerien välillä on riittävän hidasta ts. lämpötila on riittävän matala, signaalit erottuvat kuten kuvassa 5.<sup>1,46</sup>

Kaikkien mahdollisten konformeerien etsintä saattaakin olla hankalin tehtävä laskettaessa tarkkoja kemiallisia siirtymiä, sillä niiden lukumäärä kasvaa eksponentiaalisesti suhteessa kiertyviin yksöissidoksiin. Tämän takia yleensä joudutaan rajoittamaan konformeerien määrää vapaaenergian perusteella. Käytännöllinen raja tähän on noin  $10,0 - 12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  suhteessa pysyvimpään konformeeriin. Jos oletetaan, että molekyylillä on vain kaksi konformeeriä, joiden  $\Delta G = 12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , tällöin korkeammalla tilalla olevan konformeerin todennäköisyys huoneenlämpötilassa on alle prosentin luokkaa. Vastaavasti, jos  $\Delta G = 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , tällöin todennäköisyys on noin 20%. Riippuen millainen systeemi on kyseessä, kemistin tehtävänä on usein tehdä valistunut arvaus siitä, tarvitseeko rakenteelle suorittaa laajamittainen konformaatioiden etsintä vai ei, miten etsintä on järkevintä tehdä ja millä teorian tasolla Gibbsin vapaaenergia lasketaan. Muutamia konformeerejä on helppo löytää itse, mutta lukumäärän kasvaessa kannattaa siirtyä automatisoituihin etsintäteknikoihin. Algoritmeja tällaisiin tekniikoihin on useita, jotka useimmiten perustuvat Monte Carlo -menetelmään, molekyyliidynamiikkaan tai tilastolliseen dynamiikkaan. Konformeerien etsintään olevia ohjelmia ovat esimerkiksi MacroModel ja Spartan.<sup>1,47,48</sup>

Kun riittävä konformaatioavaruus on laskettu, Boltzmann-keskiarvoistettu siirtymä ( $\delta_X$ ) voidaan laskea kaavalla

$$\delta_X = \frac{\sum_{i=1}^N \delta_{Xi} e^{-\Delta G_i/kT}}{\sum_{j=1}^N e^{-\Delta G_j/kT}}, \quad (17)$$

missä  $\delta_{Xi}$  on konformeerin  $i$  ytimen  $X$  kemiallinen siirtymä.<sup>46</sup>

### 2.6.3.2 Rovibraatioefektit

Molekyyleillä on  $3N$  vapausastetta, missä  $N$  on ytimien lukumäärä. Nämä vapausasteet jakautuvat translaatio-, rotaatio- ja värähdysliikkeisiin. Translaatioliike voidaan turvallisesti jättää huomiotta, jolloin vapausasteiden määrä on  $3N - 3$ . Tällöin li-

neaarille molekyylille jää 2 rotaatiota ja  $3N - 5$  värähdystä sekä epälineaarille molekyyleille 3 rotaatiota ja  $3N - 6$  värähdystä.

Varjostus on tensorisuure, joten se on riippuvainen molekyylin asennosta magneetikentässä. Kaasu- ja liuostilaisten molekyyliden varjostusten keskiarvoistuminen on seurausta molekyyliden rotaatiosta näytteessä, jolloin suuntariippuvuus poistuu ja voidaan käyttää isotrooppista varjostusta. Isotrooppinen varjostus voidaan tällöin laskea keskiarvona tensorin jäljestä

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} \text{Tr}[\sigma] = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}). \quad (18)$$

Keskiarvoistumisen lisäksi molekyylin rotaatio aiheuttaa myös sentrifugaalista venymistä. Venyminen on sitä suurempaa, mitä kauempana atomi on molekyylin massakeskipisteestä. Venymisen vaikutusta siirtymien suuruuteen ei pystytä varmuudella yleistämään ilman kvanttimekaanisia laskuja, sillä esiintyy sekä tapauksia, joissa siirtymä suurenee että tapauksia, joissa siirtymä pienenee.<sup>49</sup>

Vibraatio- eli värähdystekijät ovat laskennallisesti hankalia, sillä niiden huomioiminen eksplisiittisesti vaatii useita laskuja eri geometrioille minimienergian rakenteen läheisyydestä jokaiselle normaalivärähdysmoodille (ja rotaatiolle). Virhe voi olla suuruudeltaan luokkaa 4,5 ppm <sup>13</sup>C-siirtymille, vaikkakin tyypillisesti paljon pienempi. Rovibraatiotekijöiden huomiotta jättäminen aiheuttaa pääosin systemaattista virhettä ja ne ovat yleensä suhteellisen pieniä <sup>1</sup>H- ja <sup>13</sup>C-siirtymille. Ilman suurta panostusta laskuihin eri geometrioissa, virhettä on mahdollista pienentää hieman muun muassa empiirisellä skaalauksella.<sup>1</sup>

#### 2.6.4 Solvataatio

Tutkittavan molekyylin ja liuottimen väliset intermolekulaariset vuorovaikutukset voivat muuttaa ytimien varjostusta. Esimerkiksi vetysitoutuminen liuottimen ja liuenneen aineen välillä voi muuttaa elektronitiheyttä tai synnyttää Lewis-happo-emäskompleksin. Liuottimen poolisuudella on tällöin suuri merkitys intermolekulaaristen vuorovaikutusten voimakkuuteen. Äärimmäinen esimerkki liuottimen ja liuenneen aineen välisistä vuorovaikutuksista on karboksyylihappojen tutkiminen deuteroidussa poolisessa liuottimessa, jolloin useimmiten happoprotonin <sup>1</sup>H-signaali joko levenee tai katoaa kokonaan sen korvautuessa deuteriumilla. Myös aromaattinen liuotin voi aiheuttaa näytteen ytimille samanlaisen efektin kuin aiemmin kerrottu aromaattinen rengasvirta. Useimmiten pyritään käyttämään mahdollisimman poolitto-

mia liuottimia (esim.  $\text{CDCl}_3$ ) intermolekulaaristen vuorovaikutusten minimoimiseksi silloin, kun se vain on mahdollista.

Luonnollisesti tutkittavat molekyylit voivat muodostaa samanlaisia vuorovaikutuksia myös keskenään, jolloin konsentraatio vaikuttaa siirtymiin. Konsentraatio ja erityisesti vuorovaikutukset molekyylin ja poolisen liuottimen välillä voidaan huomioida laskuissa eksplisiittisesti. Useimmiten kuitenkin käytetään implisiittistä liuotinmallia, joka olettaa äärettömän laimeaa konsentraatiota sekä luo liuotinkentästä eräänlaisen kontinuumin (tarkemmin lisää kappaleessa 3.8).

## 2.7 Kytkeytyminen

Kemiallisen siirtymän lisäksi ytimien välillä tapahtuu myös kytkeytymistä, kun ytimet ovat magneettisesti epäyhtäläiset. Toisin kuin kemiallinen siirtymä, kytkeytymisen suuruus ei ole riippuvainen magneettikentästä. Ytimet, joilla on nolasta poikkeava ydinspin, luovat ympärilleen spinistä johtuvan magneettikentän. Tällöin lähellä olevat ytimet voivat kokea joko enemmän tai vähemmän varjostusta viereisen ytimen luoman magneettikentän takia. Pienen spin-tilojen välisen energiaeron takia näitä tiloja on keskimäärin lähes yhtä paljon, kuten kappaleessa 2.3 todettiin protonin spin-tiloja käsiteltäessä. Tällöin spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasten tapauksessa signaali jakaantuu lähes tarkasti kahdeksi yhtä intensiiviseksi piikiksi. Puhtaasti avaruudellinen kytkeytyminen on kuitenkin todella heikkoa ja pääasiassa kytkeytyminen tapahtuu sidosvälitteisesti elektronien spinien välityksellä. Sidosvälitteistä kytkeytymistä kutsutaan spin-spin-kytkeytymiseksi tai  $J$ -kytkeytymiseksi.<sup>50</sup>

Tärkein kytkeytymistä selittävä mekanismi on Fermin kontaktimekanismi, joka kuvaa magneettista vuorovaikutusta elektronin ja ytimen välillä.<sup>51</sup> Tämä vuorovaikutus vaatii, että elektronitiheys ytimessä ei saa olla nolla l. elektroni sijaitsee  $s$ -orbitaalilla.<sup>52</sup> Tällöin kokonaisenergia on pienempi, kun ytimessä sijaitsevan elektronin spin on vastakkainen ytimen spiniin verrattuna. Paulin kieltoääntö pakottaa samalla orbitaalilla sijaitsevan toisen elektronin spinin vastakkaiseksi.<sup>33</sup> Tällöin kokonaisenergia on pääsääntöisesti pienempi myös, kun kyseisen ytimen viereiset ytimet ovat vastakkaisilla spineilla. Jos käsitellään esimerkiksi molekyylin  $-\text{CH}_2-$ -ryhmää, tällöin hiiliytimellä ei välttämättä ole edes ydinspiniä ( $^{12}\text{C}$ ). Tästä huolimatta protonit voivat kytkeytyä toisiinsa Hundin ensimmäisen säännön avulla. Säännön mukaan hiilen sidoselektronit, jotka sitovat näitä eri protoneja ovat mieluummin samansuuntaisilla spineilla.<sup>33</sup> Tällöin nämä eri protonit ovat myöskin mieluummin samansuuntaisilla ydinspineilla.

Kun kytkeytyminen johtaa tilanteeseen, jossa vastakkaiset spinit ovat energeettisesti edullisempia, on kytkeytyminen positiivista ( $J > 0$ , oletuksena myös kytkeytyneiden ydinten gyromagneettiset suhteet ovat samanmerkkiset<sup>53</sup>). Negatiivinen kytkeytyminen ( $J < 0$ ) puolestaan tapahtuu, kun spinit ovat mieluummin samansuuntaiset. Kytkeytymisessä käytetään usein merkintää  ${}^nJ$ , missä  $n$  kertoo sidosten määrän ytimien välillä. Useimmiten kytkeytyminen on positiivista yhden ( ${}^1J > 0$ ), negatiivista kahden ( ${}^2J < 0$ ) ja taas positiivista kolmen ( ${}^3J > 0$ ) sidoksen yli, vaikkakin poikkeuksia näihin esiintyy. Lisäksi kytkeytyminen heikkenee voimakkaasti sidosten määrän kasvaessa, jolloin useimmiten havaittu kytkeytyminen rajoittuu korkeintaan viiden sidoksen päähän. Kytkeytymisen etumerkkiä ei myöskään pysty varmuudella ennustamaan ilman kvanttimekaanisia laskuja tai monimutkaisempia mittauksia.

Fermin kontaktimekanismin riippuvuus s-orbitaalista aiheuttaa sen, että kytkeytymisen vahvuus riippuu hybridisoituneiden orbitaalien s-luonteesta. Esimerkiksi  ${}^1J_{\text{CH}}$ -kytkennän suuruus riippuu voimakkaasti hiilen hybridisaatiosta. Tällöin etyynissä  ${}^1J_{\text{CH}}$ -kytkennän suuruus on noin kaksinkertainen verrattuna etaaniin. Tämä selittyy etyynin sp-hybridisaatiolla, jossa s-luonne on 50% verrattuna etaaniin 25%:iin.<sup>32,35</sup>

$J$ -kytkennän suuruus on suoraan verrannollinen kytkeytyneiden ytimien gyromagneettisten suhteiden tuloon

$$J \propto \gamma_i \gamma_j. \quad (19)$$

Kytkenän suuruuteen vaikuttaa lisäksi useamman sidoksen tapauksessa sidoskulma. Kolmen sidoksen tapauksessa kulmariippuvuus voidaan esittää empiirisesti niin kutsutulla Karplus-yhtälöllä

$${}^3J(\theta) = A \cos^2(\theta) + B \cos(\theta) + C, \quad (20)$$

missä  $A$ ,  $B$  ja  $C$  ovat vakioita. Ominaista yhtälölle on, että se saa pienimmän arvonsa, kun  $\theta = 90^\circ$  ja suurimman arvonsa, kun  $\theta = 180^\circ$ .<sup>54</sup>

### 2.7.1 Ensimmäisen kertaluvun kytkeytyminen

Yksinkertaisimmassa kytkeytymistapauksessa on kaksi spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasta A ja X, joiden kemiallisten siirtymien erotus on suuri verrattuna kytkeytymiseen ( $\Delta\nu_{AX} \gg J_{AX}$ ). Tällaisella spin- $\frac{1}{2}$ -AX-systeemillä on 4 tilaa:

$$\alpha_A \alpha_X \quad \alpha_A \beta_X \quad \beta_A \alpha_X \quad \beta_A \beta_X$$

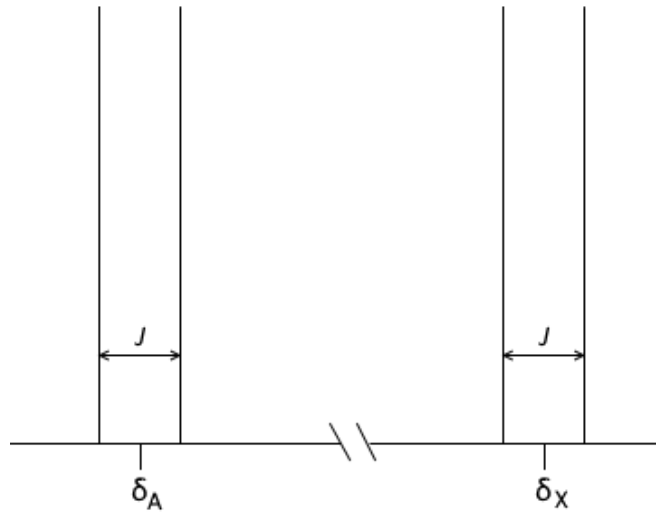
Tällöin energia eri spin-tiloille saadaan kaavalla

$$E_{m_A, m_X} = -\gamma\hbar B_A m_A - \gamma\hbar B_X m_X + hJ m_A m_X, \quad (21)$$

missä  $B_A$  on  $A$ -ytimen kokema magneettikenttä ja  $B_X$  vastaavasti  $X$ -ytimen. Jos kytkeytyminen on positiivista ( $J > 0$ ), molemmat  $\alpha\alpha$ - ja  $\beta\beta$ -tilojen energiat nousevat ja vastaavasti  $\alpha\beta$ - ja  $\beta\alpha$ -tilojen energiat laskevat  $\frac{1}{4}hJ$  verran. Tällöin energiaeroksi  $A$ - tai  $X$ -siirtymälle saadaan

$$\Delta E_{A/X} = \gamma\hbar B_{A/X} \pm \frac{1}{2}hJ. \quad (22)$$

Tämän seurauksena molemmat siirtymät jakaantuvat kahdeksi, joiden keskikohta on sama kuin ilman kytkeytymistä ja näiden erotus on aina vakio  $J$  molemmille signaaleille ts.  $J_{AX} = J_{XA}$ . Kuvassa 11 on esitetty  $AX$ -systeemin signaalien kytkeytyminen.



**Kuva 11.**  $AX$ -systeemin signaalit kytkeytyvät toisiinsa samalla kytkeytymisvakiolla  $J_{AX} = J_{XA}$ .

### 2.7.2 Usean ytimen kytkeytyminen

Kun useampi ydin kytkeytyy toisiinsa, signaali jakaantuu monimutkaisemmin kuin  $AX$ -systeemissä.  $AX_n$ -systeemissä  $X$ -signaali jakaantuu edelleen dupletiksi (oletuksena  $I = \frac{1}{2}$ ), mutta  $A$ -signaali jakaantuu  $n + 1$  piikkiin. Spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasten tapauksessa jakaantuneen signaalin intensiteetit noudattavat binomikertoimia  $\binom{n}{k}$  tai kolmion muotoon järjestettynä Pascalin kolmiota:

$$\begin{array}{ccccccc}
& & & & & & 1 \\
& & & & & & 1 & 1 \\
& & & & & & 1 & 2 & 1 \\
& & & & & & 1 & 3 & 3 & 1 \\
& & & & & & 1 & 4 & 6 & 4 & 1 \\
& & & & & & 1 & 5 & 10 & 10 & 5 & 1 \\
& & & & & & & & & & & \vdots
\end{array}$$

Esimerkiksi  $AX_2$ -systeemin A-signaali jakaantuu piikeiksi suhteilla 1:2:1, johtuen X-ytimen spin-tiloista:

$$\alpha_{X_1}\alpha_{X_2}, \underbrace{\alpha_{X_1}\beta_{X_2}, \beta_{X_1}\alpha_{X_2}}_{\Delta E=0}, \beta_{X_1}\beta_{X_2}.$$

Koska  $\alpha_{X_1}\beta_{X_2}$ - ja  $\beta_{X_1}\alpha_{X_2}$ -tilat ovat degeneroituneita, niiden aiheuttamat piikit ovat päällekkäin ja tämän seurauksena kaksinkertaisella intensiteetillä kahteen muuhun spin-tilaan verrattuna.

Jakaantuminen tapahtuu saman  $n + 1$ -säännön mukaisesti, jos toiseen ytimeen kytkeytyneet ytimet ovat keskenään kemiallisesti yhtäläiset. Esimerkkinä  $-\text{CH}_A(\text{CH}_3)_2$ , jossa  $H_A$ -signaali jakaantuu  $6 + 1 = 7$  piikkiin johtuen kahden metyyliryhmän yhteenlasketuista protonien määrästä.

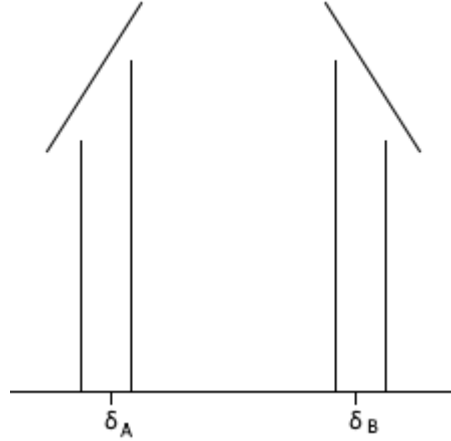
Mikäli magneettisesti epäyhtäläisiä kytkeytyneitä ytimiä on useampia, jokainen tällainen ydin jakaa signaalin  $n + 1$ :een piikkiin. Esimerkiksi  $AM_nX_n$ -systeemissä A-ytimen signaali jakaantuisi  $(m+1) \times (n+1)$  piikkiin. Monimutkaisissa kytkeytymisissä kaikkia piikkejä ei spektristä välttämättä erotu, sillä ne voivat olla päällekkäisiä tai hyvin lähellä toisiaan, jolloin spektrometrin erotuskyky ei välttämättä ole riittävä.

Yleisessä tapauksessa, jossa  $I \geq \frac{1}{2}$ , jokainen magneettisesti epäyhtäläinen ydin jakaa signaalin  $2nI + 1$  piikkiin.<sup>32</sup>

### 2.7.3 Toisen kertaluvun kytkeytyminen

Ensimmäisen kertaluvun multiplettejä syntyy ainoastaan, kun siirtymien välinen ero on suuri verrattuna näiden kytkeytymiseen. Kun  $|\frac{\Delta\nu_{AB}}{J_{AB}}| \ll 10$ , pidetään siirtymien välistä kytkeytymistä yleisesti vahvana.<sup>32,35</sup> Vahvan kytkeytymisen seurauksena jakaantuneiden piikkien intensiteetit eivät enää noudata Pascalin kolmiota. Tällöin

piikkien intensiteetit niin sanotusti nojaavat kohti toista kytkeytynyttä signaalia (katso kuva 12). Tällöin myöskään kemiallinen siirtymä ei enää ole piikkien muodostaman kuvion puolivälissä. Esimerkiksi AB-systeemin tapauksessa  $\alpha\beta$ - ja  $\beta\alpha$ -tilojen energiaero on hyvin pieni, minkä seurauksena näiden tilojen välillä tapahtuu sekoittumista. Taulukossa 2 on eri spin-tilojen energiat. Vain siirtymät, joissa  $\Delta m_T = \pm 1$



**Kuva 12.** AB-systeemissä tapahtuva vahva kytkeytyminen ( $|\frac{\Delta\nu_{AB}}{J_{AB}}| < \sim 10$ ) näkyy sisempien piikkien vahvistumisena ja ulompien heikkenemisenä.

ovat sallittuja. Tällöin  $\alpha\alpha \rightarrow \beta\beta$ - ja  $\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha$ -siirtymät ovat kiellettyjä, sillä ne vaatisivat kahden spinin yhtäaikaisen muutoksen. AB-systeemiin liittyy suhdeluku  $Q$ , joka kuvaa sekoittumisen suuruutta

$$Q = \frac{J}{\Delta\nu + 2D}, \quad (23)$$

missä

$$\Delta\nu = |\nu_A - \nu_B|,$$

$$D = \frac{1}{2}\sqrt{\Delta\nu^2 + J_{AB}^2}.$$

Kun  $Q \rightarrow 0$ ,  $\Delta\nu \gg J$  ja kytkeytyminen on heikkoa, on kyseessä AX-systeemi. Jos taas  $Q \rightarrow 1$ ,  $\Delta\nu \rightarrow 0$  ja sekoittuminen on täydellistä, on kyseessä  $A_2$ -systeemi. Kun  $0 \ll Q \ll 1$  ja  $\Delta\nu \approx J$ , on kyseessä AB-systeemi ja tällöin nähdään vahvan kytkeytymisen vaikutus piikkien intensiteetteihin. Kaavasta 23 voidaan myös huomata, että koska kytkeytymisvakion suuruus ei riipu magneettikentän voimakkuudesta, vahvan kytkeytymisen vaikutusta intensiteetteihin on mahdollista pienentää mittaamalla spektri korkeammassa magneettikentässä.

Koska signaalien paikat eivät vahvassa kytkeytymisessä enää ole keskellä piikkiviota, täytyy siirtymän paikka laskea intensiteetin avulla painotettuna keskiarvona

$$\nu_A = \frac{I_1\nu_1 + I_2\nu_2}{I_1 + I_2}, \quad (24)$$

missä  $\nu_1$  ja  $\nu_2$  ovat A-signaalin dupletin piikkien paikat sekä  $I_1$  ja  $I_2$  näitä vastaavat intensiteetit. Lisäksi olennainen suure on signaalien keskikohta  $C$ , joka saadaan keskiarvona Larmor-taajuuksista

$$C = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B). \quad (25)$$

Taulukossa 2 on esimerkki AB-systeemin spin-tilojen energioista ja taulukkoon 3 on koottu vastaavien kemiallisten siirtymien paikat sekä suhteelliset intensiteetit. Lisäksi kuvassa 13 on havainnollistettu kaavan 23 suureet spektrin muodossa.

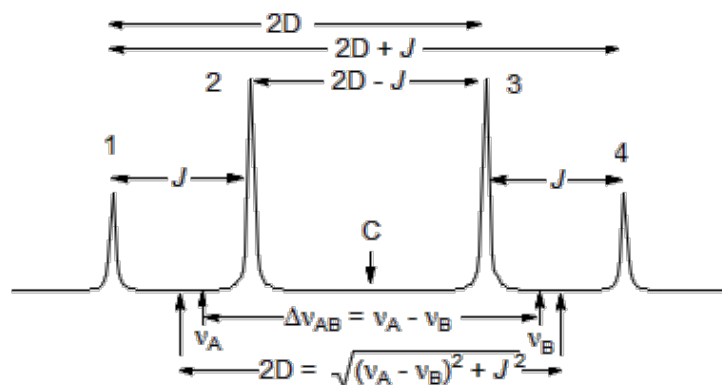
**Taulukko 2.** Eri spin-tilojen energiat AB-systeemissä

Tila	$m_A$	$m_B$	$m_T (= m_A + m_B)$	$E$
$\alpha\alpha$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$-hC + \frac{1}{4}hJ$
$\alpha\beta$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$-hD - \frac{1}{4}hJ$
$\beta\alpha$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$hD - \frac{1}{4}hJ$
$\beta\beta$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$hC + \frac{1}{4}hJ$

**Taulukko 3.** Eri siirtymien paikat vasemmalta oikealle ja intensiteetit AB-systeemissä

Piikki	$\nu$	Suhteellinen intensiteetti
1	$C + D + \frac{1}{2}J$	$1 - \frac{J}{2D}$
2	$C + D - \frac{1}{2}J$	$1 + \frac{J}{2D}$
3	$C - D + \frac{1}{2}J$	$1 + \frac{J}{2D}$
4	$C - D - \frac{1}{2}J$	$1 - \frac{J}{2D}$





**Kuva 13.** Havainnollistus vahvaan kytkeytymiseen liittyvistä suureista (Hz):  $C$  on signaalien keskikohta,  $J$  signaalien välinen kytkeytymisvakio,  $\Delta\nu$  signaalien intensiteeteillä painotettu välimatka toisistaan ja  $D$  on puolet painottamattomasta välimatkasta.<sup>55</sup>

#### 2.7.4 Heteronukleaarinen kytkentä ja kytkeytymisen purkaminen

Heteronukleaarinen kytkentä on kytkeytymistä kahden erilaisen ytimen välillä (esim.  $^1\text{H}$  ja  $^{13}\text{C}$ ). Toisin kuin homonukleaarisessa kytkeytymisessä, kaikki heteronukleaariset kytkeytymiset ovat ensimmäistä kertalukua, sillä niiden kytkentävakiot ovat paljon pienempiä kuin siirtymien erotus.<sup>56</sup> Protonin ja hiili-13:n välistä kytkeytymistä ( $J_{\text{CH}}$ ) voidaan harvoin erottaa  $^1\text{H}$ -spektristä, sillä syntyvän ns. satelliittisignaalin intensiteetti on hyvin pieni johtuen  $^{13}\text{C}$ :n pienestä luonnollisesta runsaudesta (n. 1%). Kappaleessa 4.2 on kuitenkin esimerkki tällaisesta spektristä, josta satelliittisignaalit ovat erotettavissa.

$^{13}\text{C}$ -spektrissä tilanne on päinvastainen, sillä  $^1\text{H}$ :n luonnollinen runsaus on lähes 100%, jolloin kytkeytyminen on väistämätöntä ja kytkentäkuviot monimutkaisia. Kytkeytyminen voidaan kuitenkin purkaa (engl. *decouple*) joko kokonaan tai osittain. Useimmiten käytetään menetelmää, jossa kytkeytyminen puretaan kokonaan, jolloin jokainen kemiallisesti erilainen  $^{13}\text{C}$ -ydin antaa oman signaalinsa. Tämä menetelmä perustuu  $^1\text{H}$ -ydinten virittämiseen voimakkaalla ja jatkuvalla laajakaistaisella sähkömagneettisella säteilyllä, joka vaihtaa  $^1\text{H}$ -ydinten spin-tilaa toistuvasti. Tällöin  $^{13}\text{C}$ -ydin kokee keskiarvon protonin spin-tiloista ja syntyy yksittäinen piikki. Osittaisia kytkeytymisen purkutekniikoita on useampia, ja millä voidaan esimerkiksi purkaa kytkeytyminen yli sidoksen päässä oleviin protoneihin tai vaikkapa kytkeytyminen tietyn siirtymän protoneihin. Myös homonukleaarisen kytkennän purkaminen on mahdollista, mutta sen laajempi käsittely menee tutkielman aihealueen ulkopuolelle.<sup>32</sup>

### 3 Kvanttimekaniikka

Tässä kappaleessa käsitellään kvanttimekaniikan lähtökohtia, menetelmiä ratkaista monihiukkassysteemi, tapoja ottaa huomioon elektronikorrelaatio, suhteellisuusteoria ja liuotin sekä kemiallisten siirtymien laskeminen kvanttimekaanisesti. Käytännössä kaikki kvanttimekaaniset menetelmät lähtevät oletuksesta, että atomytimien ja elektronien liike voidaan erottaa toisistaan. Ytimien ja elektronien liikemäärät ovat samassa suuruusluokassa ja atomytimien massojen ollessa paljon suurempia kuin elektronin massa, on seurauksena, että ytimien nopeuksien on oltava paljon elektronien nopeuksia pienempiä. Tällöin aikariippumatonta Schrödingerin yhtälöä ratkaistaessa voidaan olettaa ytimien pysyvän paikoillaan. Tätä oletusta kutsutaan Born–Oppenheimer- (BO) tai adiabaattiseksi oletukseksi.<sup>57–59</sup>

#### 3.1 Schrödingerin yhtälö

Yksittäisen hiukkasen liiketilaa voidaan kuvata aaltoyhtälöllä  $\Psi(\mathbf{r},t)$ , joka voidaan ratkaista epärelativistisen Schrödingerin yhtälön avulla:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \mathbf{H}\Psi(\mathbf{r},t), \quad (26)$$

missä  $i$  on imaginääriyksikkö,  $\hbar$  redusoitu Planckin vakio,  $\frac{\partial}{\partial t}$  osittaisderivaatta ajan suhteen,  $\mathbf{r}$  hiukkasen avaruudellinen koordinaatti ja  $\mathbf{H}$  Hamiltonin operaattori. Hamiltonin operaattori on muotoa

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r},t), \quad (27)$$

missä  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  on Laplace-operaattori. Yhtälön oikealla puolella ensimmäinen termi vastaa hiukkasen kineettistä energiaa ja toinen termi  $V(\mathbf{r},t)$  potentiaalienergiaa. Potentiaalin muoto riippuu kvanttimekaanisesta systeemistä.

Aikariippuva Schrödingerin yhtälö ennustaa, että aaltofunktiot voivat muodostaa seisovia aaltoja tai toisin sanoen pysyviä tiloja (l. orbitaaleja). Näitä pysyviä tiloja pystytään kuvaamaan myös aikariippumattomalla Schrödingerin yhtälöllä, mikäli Hamiltonin operaattori ei riipu ajasta. Tällöin Schrödingerin yhtälö (kaava 26) voidaan ilmaista muodossa

$$E\Psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}). \quad (28)$$

Schrödingerin yhtälön avulla voidaan ratkaista vetyatomin energiatilat ja aaltofunktio eksaktisti, mutta monielektronisysteemin ratkaiseminen vaatii numeerisia me-

netelmiä. Yksinkertaisin numeerinen menetelmä, Hartree–Fock-teoria, käsitellään tarkemmin kappaleessa 3.3.

Niin sanotulla braket- tai Diracin notaatiolla voidaan ilmaista kvanttimekaniikassa käytettäviä yhtälöitä ja aaltofunktioita hyvin kompaktisti. Ket-vektori  $|\phi\rangle$  vastaa normaalia sarakevektoria tai aaltofunktiota ja bra-vektori  $\langle\phi|$  rivivektorin tai aaltofunktion kompleksikonjugaattia. Kahden aaltofunktion välistä integraalia voidaan merkitä braket-notaatiolla

$$\int \phi_i^* \phi_j dx = \langle\phi_i|\phi_j\rangle \quad \text{tai} \quad \langle i|j\rangle. \quad (29)$$

Vastaavasti operaattorilla operoitaessa saadaan odotusarvo:<sup>59</sup>

$$\langle O \rangle = \int \phi_i^* \mathbf{O} \phi_j dx = \langle\phi_i|\mathbf{O}|\phi_j\rangle \quad \text{tai} \quad \langle i|\mathbf{O}|j\rangle. \quad (30)$$

## 3.2 Variaatioperiaate

Variaatioperiaate on yksi kvanttimekaniikan tärkeimmistä kulmakivistä, kun ratkaistaan approksimatiivisia molekyyliorbitaaleja. Periaatteen mukaan sopivien yritefunktioiden  $\tilde{\Psi}$  avulla laskettu energian odotusarvo  $\tilde{E}$  on aina suurempi tai yhtä suuri kuin perustilan energia  $E_0$ :

$$\tilde{E} = \langle\tilde{\Psi}|\mathbf{H}|\tilde{\Psi}\rangle \geq E_0 \quad (31)$$

Tässä tapauksessa sopivilla tarkoitetaan normalisoituja ja ongelman reunaehdot täyttäviä yritefunktioita.<sup>60</sup> Sopivina yritefunktioina voidaan käyttää lineaarikombinaatiota  $n$  kappaleesta kantafunktioita<sup>61</sup>

$$\tilde{\Psi} = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i. \quad (32)$$

Tällöin optimaalisten kertoimien  $c_i$  ratkaisu saadaan muutettua matriisin diagonalisoimiseksi. Nyt variaatioperiaatteen mukaan täytyy olla

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_i} = \frac{\partial}{\partial c_i} \langle\tilde{\Psi}|\mathbf{H}|\tilde{\Psi}\rangle = 0 \quad \text{kaikilla } i. \quad (33)$$

Tämän seurauksena energian odotusarvoksi saadaan stationaarinen tila kertoimien  $c_i$  avulla. Tällainen on myös minimienergiatila. Seuraavassa kappaleessa tulemme kuitenkin huomaamaan, että variointi joudutaan todellisuudessa suorittamaan numeerisesti. Lisäksi kantajoukon koko on ratkaisevassa asemassa siihen, kuinka lähelle perustilan energiaa eri kvanttimekaanisilla menetelmillä on mahdollista päästä.<sup>59</sup>

### 3.3 Hartree–Fock-teoria

Hartree–Fock-teoria on yksi yksinkertaisimmista kvanttimekaanisista teorioista, joihin muut teorit pitkälti pohjautuvat ja jolla voidaan ratkaista monen hiukkasen aikariippumaton Schrödingerin yhtälö

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi. \quad (34)$$

Hamiltonin operaattori voidaan jakaa eri komponentteihin

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn}, \quad (35)$$

missä  $\mathbf{T}$  on kineettisen energian ja  $\mathbf{V}$  on potentiaalienergian operaattorit sekä indeksi  $n$  tarkoittaa ydintä ja  $e$  elektronia.

Millainen sitten on aaltofunktio  $N$  kappaleelle elektroneja? Yksinkertaisimmillaan aaltofunktio voi olla tulo yksihiukkasaaltofunktioista  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi(\mathbf{x}_1)\chi(\mathbf{x}_2) \cdots \chi(\mathbf{x}_N)$ , jota myös Hartree-tuloksi sanotaan ja missä  $\mathbf{x}$  sisältää avaruudellisten koordinaattien lisäksi hiukkasen spinin. Valitettavasti tämä ei päde elektroneille, jotka ovat fermioneja. Fermionien spin-luku on puolikas ja niille aaltofunktion täytyy olla antisymmetrinen vaihdettaessa kahden fermionin koordinaatteja keskenään. Tämä luo elektronien välille niin kutsutun Fermi korrelaation,<sup>62</sup> joka tunnetaan myös Paulin kieltosääntönä. Aaltofunktio voidaan ilmaista niin sanotun Slaterin determinantin avulla, jolloin antisymmetrisyysehto täyttyy.

Hartree–Fock-teoria perustuu oletukseen, jossa aaltofunktio on yksittäinen Slaterin determinantti (tällöin kaavassa 32 otetaan vain yksi determinantti huomioon ja tätä merkitään  $\Psi_0$ :lla)  $N$  kappaleesta spin-orbitaaleja, toisin sanoen spinoreita

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (36)$$

Kerroin  $1/\sqrt{N!}$  normalisoi kokonaisaaltofunktion ja  $\mathbf{x}$  sisältää hiukkasen avaruudelliset koordinaatit ja spinin. Laskemalla determinantti auki saadaan vuorotteleva sarja  $N!$  kappaleesta Hartree-tuloja. Tällöin  $N$  kappaletta elektroneja voidaan järjestää  $N!$  tavalla  $N$  kappaleelle spin-orbitaaleja. Yhden Slaterin determinantin approksimaation takia elektronien välinen repulsio otetaan huomioon vain keskimääräisesti. Spinorit voidaan ilmaista avaruudellisten ja spinifunktioiden tulona:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{tai} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega). \end{cases} \quad (37)$$

Jos avaruudellisten aaltofunktioiden joukon alkioit  $\{\psi_i\}$  ovat keskenään ortonormaaleja, ovat myös spinorien alkioit  $\{\chi_i\}$  ortonormaaleja:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{kun } i = j \\ 0, & \text{kun } i \neq j. \end{cases} \quad (38)$$

Paulin kieltoääntö voidaan ilmaista matemaattisesti vaihtamalla elektronien  $i$  ja  $j$  paikkoja

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (39)$$

Jotta voidaan nähdä vaihtokorrelaation synty, tutkitaan Hartree-tulon antisymmetrisaation vaikutusta elektronitiheydelle. Käsitellään Slaterin determinantti kahdelle elektronille, jossa spinorit  $\chi_1$  ja  $\chi_2$  ovat miehitettyjä

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\chi_1(\mathbf{x}_1), \chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle. \quad (40)$$

Mikäli elektronien spinit ovat vastakkaiset ja sijaitsevat eri avaruudellisilla orbitaaleilla,

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1), \quad (41)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2). \quad (42)$$

Tällöin laskemalla determinantti auki, saadaan

$$|\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (43)$$

Yhtälö 43 kertoo todennäköisyyden sille, että ensimmäinen elektroni on elementissä  $d\mathbf{x}_1$  ja toinen elementissä  $d\mathbf{x}_2$  samanaikaisesti. Todennäköisyys  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  kertoo samanaikaisen todennäköisyyden ensimmäisen elektronin sijainnille tilavuuselementissä  $d\mathbf{r}_1$  ja toisen elektronin sijainnille  $d\mathbf{r}_2$ :ssa, joka saadaan integroimalla (keskiarvoistamalla) kaava 43 elektronien spineillä

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} [|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (44)$$

Ensimmäinen termi kaavassa 44 kertoo todennäköisyyden löytää samanaikaisesti ensimmäinen elektroni tilavuuselementissä  $d\mathbf{r}_1$  kohdasta  $\mathbf{r}_1$  ja toinen elektroni tilavuuselementissä  $d\mathbf{r}_2$  kohdasta  $\mathbf{r}_2$ , jos ensimmäinen elektroni miehittää  $\psi_1:n$  ja toinen  $\psi_2:n$ . Vastaavasti toisessa termissä ensimmäinen elektroni miehittää  $\psi_2:n$  ja toinen elektroni  $\psi_1:n$ . Koska elektronit ovat erottamattomia, oikea todennäköisyys saadaan edellä mainittujen todennäköisyyksien keskiarvona. Tällöin näiden kahden elektronien liike ei ole korreloitua. Tämä on erityisen selkeää, jos  $\psi_1 = \psi_2$ , jolloin

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (45)$$

Tällöin huomionarvoista on, että  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \neq 0$ , jolloin vastakkaisilla spineillä olevat elektronit voivat löytyä samasta pisteestä.

Mikäli elektroneilla on sama spin (esim.  $\beta$ ), niin

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1), \quad (46)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2). \quad (47)$$

Tällöin vastaavilla välivaiheilla kuin yllä, saadaan

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 - [\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)] \}, \quad (48)$$

missä ylimääräinen ristitermi verrattuna kaavaan 45 aiheuttaa korrelaation elektronien liikkeen välille. Tällöin  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$ . Tiivistettynä voidaan sanoa, että yhden Slaterin determinantin käyttö luo korrelaation elektroneille, joilla on samansuuntaiset spinit, mutta vastakkaisilla spineillä tätä korrelaatiota ei esiinny.<sup>61</sup>

Kun tehdään Born–Oppenheimer-approksimaatio, voidaan jättää ydinten kineettinen energia huomiotta, jolloin monen hiukkasen elektroninen Hamiltonin operaattori (kaava 35) saa muodon

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn}, \\ \mathbf{T}_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2, \\ \mathbf{V}_{ne} &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_a^N \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}, \\ \mathbf{V}_{ee} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (49)$$

$$\mathbf{V}_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}.$$

Termit riippuvat eri määristä elektronien indeksejä, jolloin ne voidaan jakaa indeksien määrän mukaan:

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_i &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}, \\ \mathbf{g}_{ij} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\ \mathbf{H}_e &= \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{g}_{ij} + \mathbf{V}_{nn}, \end{aligned} \tag{50}$$

missä kaksielektronioperaattori  $\mathbf{g}_{ij}$  voidaan jakaa vielä kahteen termiin, joista  $J_{ij}$  on kahden elektronin välinen Coulombinen integraali ja  $K_{ij}$  niin sanottu vaihtointegraali, joka johtuu Paulin kieltoäännöstä, estäen elektronin vuorovaikutuksen itsensä kanssa:

$$\begin{aligned} J_{12} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_1(1)\psi_2(2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \psi_1(1)\psi_2(2) \rangle, \\ K_{12} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_1(1)\psi_2(2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \psi_2(1)\psi_1(2) \rangle. \end{aligned} \tag{51}$$

Energia voidaan nyt kirjoittaa muodossa

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}, \tag{52}$$

missä puolikas kerroin tulee, kun indeksi  $j$  on vaihdettu alkamaan ykkösestä. Päämääränä on nyt etsiä molekyyliorbitaalit, jotka tuottavat minimienergian varioimalla orbitaaleja siten, että ne pysyvät edelleen ortonormaaleina. Tämä voidaan tehdä *Lagrangen* kertoimien avulla. Ehtona on, että pieni muutos orbitaalissa ei muuta itse Lagrangen funktiota

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}), \\ \delta \mathcal{L} &= \delta E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta \chi_j \rangle) = 0, \end{aligned} \tag{53}$$

missä energian variaatio on

$$\begin{aligned}\delta E &= \sum_i^N (\langle \delta\chi_i | \mathbf{h}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \mathbf{h}_i | \delta\chi_i \rangle) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \delta\chi_i | \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_j | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \delta\chi_i \rangle) \\ &+ \langle \delta\chi_j | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_j | \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i | \delta\chi_j \rangle.\end{aligned}\quad (54)$$

Koska summaus tapahtuu jokaisen indeksin  $i$  ja  $j$  yli, ovat kolmas ja viides sekä vastaavasti neljäs ja kuudes termi identtisiä. Tällöin summan edestä voidaan supistaa kerroin  $\frac{1}{2}$ . Tällöin voidaan määritellä niin sanottu Fock-operaattori

$$\delta E = \sum_i^N (\langle \delta\chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \mathbf{F}_i | \delta\chi_i \rangle), \quad (55)$$

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_j^N (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j). \quad (56)$$

Tärkeä huomio on, että Fock-operaattori liittyy energian varioimiseen eikä niinkään itse energiaan. Käytetään nyt hyväksi sääntöä  $\langle \chi | \delta\chi \rangle = \langle \delta\chi | \chi \rangle^*$  ja  $\langle \chi | \mathbf{F} | \delta\chi \rangle = \langle \delta\chi | \mathbf{F} | \chi \rangle^*$ , jolloin Lagrangen funktion varioinnille saadaan

$$\begin{aligned}\delta \mathcal{L} &= \sum_i^N \langle \delta\chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle \\ &+ \sum_i^N \langle \delta\chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle^* - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} \langle \delta\chi_j | \chi_i \rangle^* = 0.\end{aligned}\quad (57)$$

Nyt joko  $\langle \delta\chi |$ :n tai  $\langle \delta\chi |^*$ :n variointi antaa  $\delta \mathcal{L} = 0$ , jolloin kahden ensimmäisen termin erotuksen pitää olla nolla kuten myös kahden viimeisen termin erotuksen. Kun kahdesta viimeisestä termistä otetaan kompleksikonjugaatti ja vähennetään ne kahdesta ensimmäisestä, saadaan

$$\sum_{ij}^N (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle = 0. \quad (58)$$

Lagrangen kertoimet ovat Hermiittisen matriisin alkioita, jolloin  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$ . Tällöin niin sanotut Hartree–Fock-yhtälöt voidaan kirjoittaa Lagrangen kertoimien avulla

$$\mathbf{F}_i \chi_i = \sum_j^N \lambda_{ij} \chi_j. \quad (59)$$

Yhtälöt yksinkertaistuvat, kun tehdään unitaarinen muunnos siten, että Lagrangen kerroinmatriisista tulee diagonaalinen. Toisin sanoen diagonaalelementit vastaavat



nyt molekyyliorbitaalien energioita

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_i\chi'_i &= \epsilon_i\chi'_i, \\ \epsilon_i &= \langle\chi'_i|\mathbf{F}_i|\chi'_i\rangle.\end{aligned}\tag{60}$$

Kokonaisenergia kuitenkin riippuu kokonaisaaltofunktiosta  $\Psi$ , eikä sitä saada pelkästään summaamalla kaikkia molekyyliorbitaalien energioita. Kokonaisenergian lauseke (kaava 52) voidaan ilmaista myös muodossa

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}.\tag{61}$$

Koska Fock-operaattori riippuu kaikista molekyyliorbitaaleista, johtaa se lopulta iteratiiviseen ratkaisemiseen. Molekyyliorbitaalien ratkaisemiseksi täytyy näille käyttää yrittettä. Yrite muodostetaan kantajoukon avulla, joka koostuu joukosta kantafunktioita. Molekyyliorbitaalit voidaan nyt ilmaista lineaarikombinaationa  $M$  kappaaleesta kantafunktioita

$$\chi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \phi_{\alpha},\tag{62}$$

jolloin Hartree–Fock-yhtälöt saavat muodon

$$\mathbf{F}_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \phi_{\alpha} = \epsilon_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \phi_{\alpha}.\tag{63}$$

Kun tehdään suljetun kuoren oletus (engl. restricted Hartree–Fock, RHF) ja kerrotaan tietyllä kantafunktiolla vasemmalta puolen sekä integroidaan, saadaan Roothaan–Hall-yhtälöt. Oletuksen mukaan elektronit täyttävät orbitaalit pareittain vastakkaisin spinein. Oletus on useimmiten täysin pätevä, mutta esimerkiksi radikaaleille oletusta ei voida käyttää. Kaikki  $M$  kappaletta yhtälöitä voidaan esittää matriisimuodossa kantafunktioiden kannassa

$$\begin{aligned}\mathbf{FC} &= \mathbf{SC}\epsilon, \\ F_{\alpha\beta} &= \langle\phi_{\alpha}|\mathbf{F}|\phi_{\beta}\rangle, \\ S_{\alpha\beta} &= \langle\phi_{\alpha}|\phi_{\beta}\rangle,\end{aligned}\tag{64}$$

missä  $\mathbf{S}$ -matriisi sisältää kantafunktioiden peittointegraalit,  $\mathbf{F}$ -matriisi sisältää Fock-matriisialkiot ja  $\mathbf{C}$ -matriisi sisältää kantafunktioiden kertoimet. Jokainen  $F_{\alpha\beta}$ -alkio sisältää sekä yksielektroni-integraalit että kaksielektroni-integraalit Fock-operaattorista (kaava 56). Kaksielektroni-integraaleista lasketaan summa, missä  $j$  käy kaikkien mie-

hitettyjen molekyyliorbitaalien yli

$$\begin{aligned}
\langle \phi_\alpha | \mathbf{F} | \phi_\beta \rangle &= \langle \phi_\alpha | \mathbf{h} | \phi_\beta \rangle + \sum_j^{mieh.MO} \langle \phi_\alpha | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \phi_\beta \rangle \\
&= \langle \phi_\alpha | \mathbf{h} | \phi_\beta \rangle + \sum_j^{mieh.MO} \langle \phi_\alpha \chi_j | \mathbf{g} | \phi_\beta \chi_j \rangle - \langle \phi_\alpha \chi_j | \mathbf{g} | \chi_j \phi_\beta \rangle \\
&= \langle \phi_\alpha | \mathbf{h} | \phi_\beta \rangle + \sum_j^{mieh.MO} \sum_\gamma^{KF} \sum_\delta^{KF} c_{\gamma j} c_{\delta j} (\langle \phi_\alpha \phi_\gamma | \mathbf{g} | \phi_\beta \phi_\delta \rangle \\
&\quad - \langle \phi_\alpha \phi_\gamma | \mathbf{g} | \phi_\delta \phi_\beta \rangle),
\end{aligned} \tag{65}$$

missä lyhenne KF tarkoittaa kantafunktioita.

Kokonaisenergia voidaan nyt ilmaista kantafunktioiden avulla

$$\begin{aligned}
E &= \sum_i^N \langle \chi_i | \mathbf{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \chi_i \chi_j | \mathbf{g} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \mathbf{g} | \chi_j \chi_i \rangle) + V_{nn} \\
&= \sum_i^N \sum_{\alpha\beta}^M c_{\alpha i} c_{\beta i} \langle \phi_\alpha | \mathbf{h}_i | \phi_\beta \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^M c_{\alpha i} c_{\gamma j} c_{\beta i} c_{\delta j} (\langle \phi_\alpha \phi_\gamma | \mathbf{g} | \phi_\beta \phi_\delta \rangle - \langle \phi_\alpha \phi_\gamma | \mathbf{g} | \phi_\delta \phi_\beta \rangle) + V_{nn}.
\end{aligned} \tag{66}$$

Roothaan–Hall-yhtälöiden ratkaisu lähtee määrittämällä Fock-matriisin ominaisarvot. Fock-matriisi kuitenkin vaatii tiedon kaikista molekyyliorbitaalien kertoimista  $c_{\alpha i}$ . Tämän takia kertoimille tehdään alkuarvaus, muodostetaan Fock-matriisi ja diagonalisoidaan se. Tällöin saadaan uudet molekyyliorbitaalien kertoimet, joiden avulla voidaan muodostaa uusi Fock-matriisi. Tätä jatketaan iteratiivisesti, kunnes uudet kertoimet ovat riittävän lähellä vanhoja eli ratkaisu konvergoituu. Tätä proseduuria kutsutaan itseytyvän kentän menetelmäksi (self-consistent field, SCF).<sup>63–65</sup>

Suurimpana Hartree–Fock-teorian puutteista voidaan pitää sen tapaa ottaa huomioon elektronien välinen korrelaatio. Elektronien spinien välinen (Fermin) korrelaatio huomioidaan Slaterin determinantissa, mutta elektronien välinen Coulombinen repulsio/korrelaatio otetaan huomioon vain keskimääräisenä. Tämä aiheuttaa virheen eksaktin Schrödingerin yhtälön ja Hartree–Fock-menetelmän ratkaisujen välille, joiden erotusta kutsutaan usein korrelaatioenergiaksi. Kappaleessa 3.5 käydään läpi menetelmiä korrelaatioenergian huomioimiseksi.

### 3.4 Tiheysfunktionaaliteoria

Vuonna 1964 Hohenberg ja Kohn<sup>66</sup> osoittivat todeksi kaksi teoreemaa tiheysfunktionaaliteorian (density functional theory, DFT) takana. Ensimmäisen teoreeman mukaan vuorovaikuttavien hiukkasten energia ja muut ominaisuudet on mahdollista formuloida elektronitiheyden avulla. Toisen teoreeman mukaan systeemin perustilan energia ja elektronitiheys voidaan löytää variaatioperiaatteella eksaktisti vuorovaikutusenergiat kuvaavalla funktionaalilla. Vuonna 1978 Percus<sup>67</sup> lisäsi teoriaan muuttujan itsenäisille fermioneille, jonka avulla Levy<sup>68</sup> johti seuraavana vuonna yksinkertaisemman ja yleispätevämmän teorian.

Hamiltonin operaattori  $N$  kappaleelle elektroneja ulkoisessa potentiaalissa  $\mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  (l. ytimistä johtuva potentiaali) voidaan kirjoittaa muodossa

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{ee}} + \mathbf{V}_{\text{ext}}, \quad (67)$$

missä  $\mathbf{T}$  on kineettinen ja vastaavasti  $\mathbf{V}_{\text{ee}}$  on elektroni-elektroni-vuorovaikutusoperaattori.  $\mathbf{T}$ - ja  $\mathbf{V}_{\text{ee}}$ -operaattorit ovat universaaleja, sillä ne ovat samoja jokaiselle  $N$ -elektroniselle systeemille. Sitä vastoin  $\mathbf{V}_{\text{ext}}$ -operaattori on systeemistä riippuvainen. Kuten Hartree–Fock-teoriassa, elektronitila toteutuu jollakin antisymmetrisellä aaltofunktiolla  $\Psi$  ( $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$ ). DFT:ssä kuitenkin käytetään elektronitiheyttä variaationaalisenä oliona, joka voidaan normitetun aaltofunktion avulla ilmaista muodossa

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N, \quad (68)$$

missä integrointi tapahtuu ensimmäisen elektronin spinin sekä muiden elektronien avaruudellisten muuttujien suhteen. Elektronitiheyden ominaisuuksista seuraa

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad (69)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = N. \quad (70)$$

Energian minimointi voidaan tehdä etsimällä alin odotusarvo Hamiltonin operaattoreille

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{Ne}} + \mathbf{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle, \quad (71)$$

missä  $\Psi \rightarrow N$  tarkoittaa etsintää kaikkien antisymmetristen  $N$ -elektronisten aaltofunktioiden yli. Lisäksi ulkoinen potentiaali ( $\mathbf{V}_{\text{ext}}$ ) on nyt rajattu vain ytimien aiheuttamalle vetovoimalle ( $\mathbf{V}_{\text{Ne}}$ ).

Levy esitteli kaksivaiheisen minimointiperiaatteen

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left( \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \right), \quad (72)$$

missä ulkoisen potentiaalin energia määrittyy puhtaasti elektronitiheyden perusteella ja on tällöin riippumaton aaltofunktioista. Tällöin ensimmäinen minimointi on mahdollista suorittaa aaltofunktioiden joukosta, jotka kuvautuvat  $N$  elektronin elektronitiheydeksi ilman ulkoisen potentiaalin huomioimista. Jälkimmäinen minimointi voidaan nyt suorittaa näille kaikille edellisestä minimoinnista saatujen elektronitiheksien joukosta.

Määrittelemällä universaali ns. Hohenberg–Kohn-funktionaali

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (73)$$

voidaan perustilan energia kirjoittaa muodossa

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left( F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \right). \quad (74)$$

Mikäli  $F[\rho]$  tunnettaisiin eksaktisti, voitaisiin systeemiä vastaava Schrödingerin yhtälö ratkaista myös eksaktisti. Valitettavasti HK-teoreemat eivät kuitenkaan kerro sitä, miten funktionaali voidaan muodostaa vaan ne pelkästään osoittavat sen olemassaolon.

Tähän ongelmaan Kohn ja Sham esittelivät idean, jossa kaikki se, mikä on mahdollista, lasketaan eksaktisti. Tällöin puuttuvista vuorovaikutuksista syntyvä energia-kontribuutio voidaan esittää approksimoituna niin kutsutun vaihto- ja korrelaatio-funktionaalin  $E_{XC}[\rho]$  perusteella. Nyt HK-funktionaali voidaan esittää muodossa

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (75)$$

missä  $T_S[\rho]$  on kineettinen funktionaali vuorovaikuttamattomille elektroneille ja  $J[\rho]$  on klassinen Coulombinen vuorovaikutusfunktionaali elektronien välillä. Tällöin vaihto- ja korrelaatiofunktionaali sisältää jäännösosan todellisesta kineettisestä energiasta sekä ei-klassisen elektrostaattisen kontribuution. Tunnetut funktionaalit voidaan kirjoittaa muodossa

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (76)$$

ja

$$\begin{aligned} J[\rho] &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\chi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (77)$$

missä  $\chi_i$  on niin kutsuttu Kohn–Sham-orbitaali. Vastaavasti elektronien ja ytimien välinen vuorovaikutusermi voidaan kirjoittaa eksplisiittisesti muodossa

$$V_{\text{Ne}} = - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\chi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1. \quad (78)$$

Tällöin lopulliseksi energiafunktionaaliksi saadaan

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + E_{\text{Ne}}[\rho] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\chi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + E_{\text{XC}}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\chi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (79)$$

Yhtälön ratkaisuna saadaan yksielektroniset Kohn–Sham-yhtälöt, jotka ovat DFT:n vastineet HF-yhtälöille:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \chi_i = \epsilon_i \chi_i, \quad (80)$$

missä vaihtokorrelaatiopotentiaali on määritelty muodossa

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (81)$$

Tällöin myös KS-yhtälöt täytyy ratkaista iteratiivisesti. Tiheysfunktionaaliteorian etuna on sen keveys, sillä elektronitiheys riippuu vähemmistä muuttujista verrattuna puhtaasti aaltofunktioihin perustuviin teorioihin. Toisaalta haittana on, että vaihto- ja korrelaatiofunktionaalia ei tiedetä, jolloin sen approksimaatio voi johtaa epäfysikaalisiin ratkaisuihin. On esimerkiksi mahdollista saada perustilaa matalampi energia, mikäli funktionaali on johdettu huonosti tai sitä käytetään systeemille, jolle sitä ei ole tarkoitettu.<sup>69,70</sup> Eri DFT-menetelmien erot perustuvat tapaan, jolla vaihto- ja korrelaatiofunktionaalia approksimoidaan. Lisäksi ns. hybridifunktionaalit käyttävät osittain HF-teorian mukaista ns. eksaktia vaihtokorrelaatiota (engl. exact exchange).

### 3.5 Post-Hartree–Fock-menetelmät

Tässä kappaleessa käsitellään lyhyesti Hartree–Fock-teorian jälkeen kehitettyjä edistyneempiä aaltofunktioihin perustuvia teorioita (pHF), jotka ottavat huomioon HF-teoriaa paremmin elektronien välisen (Coulombisen) korrelaation. Kappaleessa käydään läpi Møller–Plesset-häiriöteoria (MP), Coupled cluster- (CC) ja itseytyvän kentän multikonfiguraatio (MCSCF) -menetelmät. Coulombinen korrelaatio on usein tapana jakaa dynaamiseen ja staattiseen osaan. Dynaaminen osa perustuu elektronien liikkeen väliseen korrelaatioon ja pääosin pHF-menetelmät keskittyvät pelkästään tähän. Mikäli molekyylin perustila kuvautuu huonosti yhden Slaterin determinantin avulla, voidaan perustila kuvata lineaarikombinaationa erilaisista elektronikonfiguraatiotilafunktioista (CSF) kuten MCSCF-menetelmässä. Tätä kutsutaan staattiseksi korrelaatioksi ja se on erityisen tärkeää, kun elektronitilat ovat lähes degeneroituneita. Muita pHF-menetelmiä kuten konfiguraatiovuorovaikutusmenetelmää (CI) ei tässä yhteydessä käsitellä tarkemmin, sillä yllä mainitut ovat yleisimmin NMR-laskentaan käytettyjä menetelmiä.

#### 3.5.1 Møller–Plesset-häiriöteoria

Häiriöteorian ideana on käsitellä ongelmaa, joka poikkeaa vain hieman jo ratkaistusta ongelmasta. Tällöin matemaattisesti voidaan ongelma muotoilla kahdessa osassa: referenssin ( $\mathbf{H}_0$ ) ja häiriön ( $\mathbf{H}'$ ) avulla. Korrelaatioenergian laskemiseksi täytyy valita häiritsemätön Hamiltonin operaattori. Yleisin valinta on ottaa summa Fock-operaattoreista (kaava 56), joka tällöin johtaa Møller–Plesset-häiriöteoriaan (MP). Fock-operaattorien summa laskee keskimääräisen elektronien välisen repulsion kahdesti, jolloin häiriöksi tulee eksakti  $\mathbf{V}_{ee}$ -operaattori vähennettynä kahdesti  $\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle$ -operaattorilla. Tällainen häiriö ei todellisuudessa ole pieni verrattuna referenssiin, mutta täyttää kuitenkin toisen ehdon, jonka mukaan häiritsemätön Hamiltonin operaattori pitäisi tuntea. Nyt saadaan

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 &= \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i = \sum_{i=1}^N \left[ \mathbf{h}_i + \sum_j^N (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle, \\ \mathbf{H}' &= \mathbf{H} - \mathbf{H}_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{g}_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{g}_{ij} \rangle = \mathbf{V}_{ee} - 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle. \end{aligned} \tag{82}$$

Nollannen kertaluvun aaltofunktio on HF-teoriasta saatava determinantti ja vastavasti energia on summa MO:ien energioista

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H}_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (83)$$

Orbitaalienergia on elektronien energia ytimien aiheuttamassa kentässä ja sisältää myös elektronin repulsion kaikkien muiden elektronien välillä. Tämän seurauksena summaus näistä energioista sisältää elektronien välisen repulsion kaksinkertaisena. Ensimmäisen kertaluvun energiakorjaus on keskimääräinen häiriö nollannen kertaluvun aaltofunktioon

$$E_1 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \mathbf{V}_{ee} \rangle - 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle = -\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle, \quad (84)$$

joka korjaa repulsion yliarvioimisen. Laskemalla nämä kaksi energiatermiä yhteen saadaan sama energia kuin HF-teoriasta ( $E_0 + E_1 = E_{\text{HF}}$ ). Lisäkorrelaation huomiointiseksi tarvitaan vähintään toisen kertaluvun MP-häiriöteoriaa (MP2).

Alimman energian ratkaisu häiritsemättömään systeemiin on HF-teorian mukainen aaltofunktio ja korkeammat energiaratkaisut ovat tällöin viritystilojen Slaterin determinantteja. Toisen kertaluvun korjaus energiaan ja samalla ensimmäinen kontribuutio korrelaatioenergiaan saadaan summuna kahdesti viritettyistä determinanteista. Tällöin elektronit  $i$ - ja  $j$ -orbitaaleilta ovat siirtyneet virtuaalisille orbitaaleille  $a$  ja  $b$ . Summaus on rajoitettu siten, että jokainen viritystila lasketaan vain kerran

$$E_2 = \sum_{i < j}^{\text{Mieh. Virt.}} \sum_{a < b} \frac{\langle \Psi_0 | \mathbf{H}' | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Psi_{ij}^{ab} | \mathbf{H}' | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}}. \quad (85)$$

HF- ja kahdesti virityneen tilan väliset matriisielementit saadaan molekyyliorbitaalien yli muodostetuista kaksielektroni-integraaleista. Kokonaisenergian erotus kahden Slaterin determinantin välillä tulee erotukseksi MO energioiden välillä, jolloin toisen kertaluvun korjaustermi voidaan kirjoittaa

$$E_2 = \sum_{i < j}^{\text{Mieh. Virt.}} \sum_{a < b} \frac{(\langle \chi_i \chi_j | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_b \chi_a \rangle)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \quad (86)$$

Tyypillisesti toisen kertaluvun energiakorjaus kattaa noin 80-90% korrelaatioenergiasta ja MP2 on siten hyvin nopea menetelmä korrelaatioenergian huomiointiseksi. Korkeampien kertalukujen korjaustermien monimutkaisuus kasvaa hyvin nopeasti, minkä perusteella niitä ei käydä tässä läpi. Korrelaatioenergiaa ei voi aina käsitellä pienenä häiriönä, mikä voi korkeampien kertalukujen tapauksessa aiheuttaa sen, että laskettu energia alkaa hajaantua korjaustermejä lisättäessä.

### 3.5.2 Coupled cluster

Coupled cluster -menetelmä perustuu viritysoperaattoriin ( $\mathbf{T}$ ), joka voidaan muotoilla

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \cdots + \mathbf{T}_{N_e}, \quad (87)$$

missä  $\mathbf{T}_i$ -operaattori vaikuttaa HF-referenssiaaltofunktioon muodostaen kaikki  $i$ :nnet viritystilän Slaterin determinantit:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_1 \Psi_0 &= \sum_i^{\text{Mieh. Virt.}} \sum_a t_i^a \Psi_i^a, \\ \mathbf{T}_2 \Psi_0 &= \sum_{i < j}^{\text{Mieh. Virt.}} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (88)$$

missä  $t$  on ns. amplitudi. Aaltofunktioksi saadaan tällöin

$$\begin{aligned} \Psi_{CC} &= e^{\mathbf{T}} \Psi_0, \\ e^{\mathbf{T}} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{T}^k. \end{aligned} \quad (89)$$

Yhtälöiden 87 ja 89 avulla eksponenttioperaattori voidaan kirjoittaa muodossa

$$\begin{aligned} e^{\mathbf{T}} &= 1 + \mathbf{T}_1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2) + (\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3) \\ &+ (\mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_3 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_2^2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1^2 + \frac{1}{24} \mathbf{T}_1^4) + \cdots \end{aligned} \quad (90)$$

Ensimmäinen termi luo HF-referenssin ja toinen termi kaikki yksittäin virittyneet tilat. Ensimmäinen sulkutermi luo kahdesti virittyneet tilat ja toinen sulkutermi kolmesti virittyneet jne. Coupled cluster -aaltofunktion avulla Schrödingerin yhtälöksi saadaan

$$\mathbf{H} e^{\mathbf{T}} \Psi_0 = E e^{\mathbf{T}} \Psi_0. \quad (91)$$

Tässä vaiheessa voitaisiin energia laskea CC-aaltofunktion odotusarvona ja käyttää variaatioperiaatetta amplitudien määrittämiseksi

$$\begin{aligned} E_{CC}^{\text{var}} &= \frac{\langle \Psi_{CC} | \mathbf{H} | \Psi_{CC} \rangle}{\langle \Psi_{CC} | \Psi_{CC} \rangle} = \frac{\langle e^{\mathbf{T}} \Psi_0 | \mathbf{H} | e^{\mathbf{T}} \Psi_0 \rangle}{\langle e^{\mathbf{T}} \Psi_0 | e^{\mathbf{T}} \Psi_0 \rangle} \\ &= \frac{\langle (1 + \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \cdots + \frac{1}{N!} \mathbf{T}^N) \Psi_0 | \mathbf{H} | (1 + \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \cdots + \frac{1}{N!} \mathbf{T}^N) \Psi_0 \rangle}{\langle (1 + \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \cdots + \frac{1}{N!} \mathbf{T}^N) \Psi_0 | (1 + \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \cdots + \frac{1}{N!} \mathbf{T}^N) \Psi_0 \rangle}. \end{aligned} \quad (92)$$

Valitettavasti kaava johtaa  $N_{\text{elek}}$ -kertaluvun termeihin ja tällöin sen käyttäminen on laskennallisesti hyvin raskasta. Ongelma voidaan kuitenkin kiertää projektoimalla



CC-Schrödingerin yhtälö (kaava 91) referenssiaaltofunktioon. Kertomalla vasemmalta  $\Psi_0^*$ :lla ja integroimalla saadaan

$$\begin{aligned}\langle \Psi_0 | \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Psi_0 \rangle &= E_{CC} \langle \Psi_0 | e^{\mathbf{T}} \Psi_0 \rangle, \\ E_{CC} &= \langle \Psi_0 | \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Psi_0 \rangle.\end{aligned}\quad (93)$$

Kirjoittamalla eksponenttioperaattori auki ja käyttämällä hyväksi tietoa, että Hamiltonin operaattori sisältää vain yksi- ja kaksielektronioperaattorit, saadaan

$$\begin{aligned}E_{CC} &= \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1 \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_2 \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1^2 \Psi_0 \rangle \\ &= E_0 + \sum_i^{\text{Mieh. Virt.}} \sum_a t_i^a \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_i^a \rangle + \sum_{i < j}^{\text{Mieh. Virt.}} \sum_{a < b} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle.\end{aligned}\quad (94)$$

On syytä huomata, että eksponenttioperaattori päättyy  $\mathbf{T}_2$ - eikä  $\mathbf{T}_N$ -tasolle.

Käytettäessä HF-orbitaaleja Slaterin determinantin muodostamiseen, kaavan 94 ensimmäiset matriisielementit ovat nollia ja toiset ovat molekyyliorbitaalien kaksielektroni-integraaleja

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i < j}^{\text{Mieh. Virt.}} \sum_{a < b} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) (\langle \chi_i \chi_j | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_b \chi_a \rangle). \quad (95)$$

Tällöin CC-menetelmän korrelaatioenergia määräytyy täysin singletti- ja dupletti-amplitudien sekä kaksielektronisten MO-integraalien avulla.

Yhtälöt amplitudien määrittämiseksi saadaan projektoimalla Schrödingerin yhtälön (kaava 91) singletti-, dupletti, tripletti, jne. viritystilojen determinanttien kantaan. Tämä voidaan toteuttaa Hamiltonin operaattorin similaarimuunnoksella ( $e^{-\mathbf{T}}$ ):

$$e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} \Psi_0 = E \Psi_0. \quad (96)$$

Kuten viritysoperaattori  $e^{\mathbf{T}}$  operoi oikealle,  $e^{-\mathbf{T}}$  toimii virituksen purkamisoperaattorina vasemmalle. Kertomalla  $\Psi^*$  vasemmalta ja integroimalla saadaan energian yhtälö

$$E_{CC} = \langle \Psi_0 | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Psi_0 \rangle. \quad (97)$$

Koska  $e^{-\mathbf{T}}$  yrittää purkaa viritystilan referenssistä  $\Psi_0^*$ , se ei ole mahdollista ja tällöin kaavat 97 ja 93 vastaavat toisiaan. Amplitudien yhtälöt saadaan kertomalla viritystilalla:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_m^e | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Psi_0 \rangle &= 0 \\
\langle \Psi_{mn}^{ef} | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Psi_0 \rangle &= 0 \\
\langle \Psi_{mnl}^{efg} | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Psi_0 \rangle &= 0 \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{98}$$

Tällöin  $e^{-\mathbf{T}}$ :llä operoitaessa  $\langle \Psi_m^e |$ :tä syntyy referenssin lisäksi singlettiviritys

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_m^e | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Psi_0 \rangle &= 0 \\
\langle \Psi_m^e (1 - \mathbf{T}_1) | \mathbf{H} | (1 + \mathbf{T}_1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2) + (\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3)) \Psi_0 \rangle &= 0.
\end{aligned} \tag{99}$$

Vain yllä olevat termit jäävät jäljelle, koska Slaterin determinantit ovat keskenään ortogonaalisia ja Hamiltonin operaattori sisältää vain yksi- ja kaksi-elektronitermejä. Vastaavasti voidaan  $e^{-\mathbf{T}}$ :llä operoida  $\langle \Psi_{mn}^{ef} |$ :tä, jolloin näiden kahden kaavan avulla voidaan muodostaa typistetty CCSD-menetelmä, joka sisältää pelkästään singletti-duplettiviritykset ( $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$ , tällöin  $\mathbf{T}_3$  ja korkeammat viritykset jätetään huomiotta).

CCSD-energia saadaan yleisestä CC-yhtälöstä (kaava 95) ja amplitudien yhtälöt voidaan johtaa kaavasta 99, jolloin saadaan

$$\begin{aligned}
&\langle \Psi_m^e | \mathbf{H} | (\mathbf{T}_1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2) + (\mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3)) \Psi_0 \rangle \\
&\quad - t_m^e \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | (1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2)) \Psi_0 \rangle = 0 \\
&\sum_{ia} t_i^a \langle \Psi_m^e | \mathbf{H} | \Psi_i^a \rangle + \sum_{ijab} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Psi_m^e | \mathbf{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \\
&\quad + \sum_{ijkabc} (t_{ij}^{ab} t_k^c + \dots + t_i^a t_j^b t_k^c + \dots) \langle \Psi_m^e | \mathbf{H} | \Psi_{ijk}^{abc} \rangle \\
&\quad - t_m^e E_0 - t_m^e \sum_{ijab} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = 0.
\end{aligned} \tag{100}$$

Notaatiolla  $(t_i^a t_j^b t_k^c + \dots)$  tarkoitetaan, että permutaatioon liittyvät indeksit on jätetty pois.

Vastaavasti  $\langle \Psi_{mn}^{ef} |$ :ään liittyville amplitudien yhtälöille saadaan

$$\begin{aligned}
& \left\langle \Psi_{mn}^{ef} \left( 1 - \mathbf{T}_1 - \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 \right) \middle| \mathbf{H} \left( \begin{array}{c} 1 + \mathbf{T}_1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2) \\ + (\mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3) \\ + (\frac{1}{2} \mathbf{T}_2^2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1^2 + \frac{1}{24} \mathbf{T}_1^4) \end{array} \right) \Psi_0 \right\rangle = 0 \\
& \left\langle \Psi_{mn}^{ef} \middle| \mathbf{H} \left( \begin{array}{c} 1 + \mathbf{T}_1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2) + (\mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3) \\ + (\frac{1}{2} \mathbf{T}_2^2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1^2 + \frac{1}{24} \mathbf{T}_1^4) \end{array} \right) \Psi_0 \right\rangle \\
& \quad - t_n^f \langle \Psi_m^e | \mathbf{H} | (\mathbf{T}_1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2) + (\mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3)) \Psi_0 \rangle \\
& \quad + (-t_{mn}^{ef} + t_m^e t_n^f - t_m^f t_n^e) \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | (1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2)) \Psi_0 \rangle = 0 \\
& \langle \Psi_{mn}^{ef} | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{ia} t_i^a \langle \Psi_{mn}^{ef} | \mathbf{H} | \Psi_i^a \rangle + \sum_{ijab} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Psi_{mn}^{ef} | \mathbf{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \\
& \quad + \sum_{ijkabc} (t_{ij}^{ab} t_k^c + \dots + t_i^a t_j^b t_k^c + \dots) \langle \Psi_{mn}^{ef} | \mathbf{H} | \Psi_{ijk}^{abc} \rangle \\
& + \sum_{ijklabcd} (t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} + \dots + t_{ij}^{ab} t_k^c t_l^d + \dots + t_i^a t_j^b t_k^c t_l^d + \dots) \langle \Psi_{mn}^{ef} | \mathbf{H} | \Psi_{ijkl}^{abcd} \rangle \\
& \quad - t_n^f \sum_{ia} t_i^a \langle \Psi_m^e | \mathbf{H} | \Psi_i^a \rangle - t_n^f \sum_{ijab} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Psi_m^e | \mathbf{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \\
& \quad - t_n^f \sum_{ijkabc} (t_{ij}^{ab} t_k^c + \dots + t_i^a t_j^b t_k^c + \dots) \langle \Psi_m^e | \mathbf{H} | \Psi_{ijk}^{abc} \rangle \\
& \quad + (-t_{mn}^{ef} + t_m^e t_n^f - t_m^f t_n^e) \left[ E_0 + \sum_{ijab} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \right] = 0.
\end{aligned} \tag{101}$$

Kaikki matriisielementit voidaan muodostaa MO-integraaleina ja kaavat 100 sekä 101 muodostavat kytkeytyneet epälineaariset yhtälöt singletti- ja duplettiamplitudeille. Kun amplitudit tiedetään, voidaan energia ja aaltofunktio ratkaista. Tärkeä huomioi on, että amplitudien yhtälöihin liittyy korkeampia virityksiä kuin typistettyyn  $\mathbf{T}$ -operaattoriin. Esimerkiksi kvadrupolinen viritys aikaansaadaan  $\mathbf{T}_2^2$ -operaattorilla ja amplitudiyhtälöissä näiden painotus saadaan duplettiamplitudien tulona.

Korkeampia viritystiloja käytetään harvemmin, sillä niiden tapauksessa laskenta-aika pitenee huomattavasti ja CCSD-menetelmällä saadaan lähes koko korrelaatioenergia huomioitua. Mikäli kuitenkin halutaan sisällyttää myös triplettiviritykset, voidaan käyttää CCSDT-menetelmää kevyempää versiota CCSD(T), missä triplettiviritykset lisätään CCSD-tuloksiin häiriöteorian avulla.

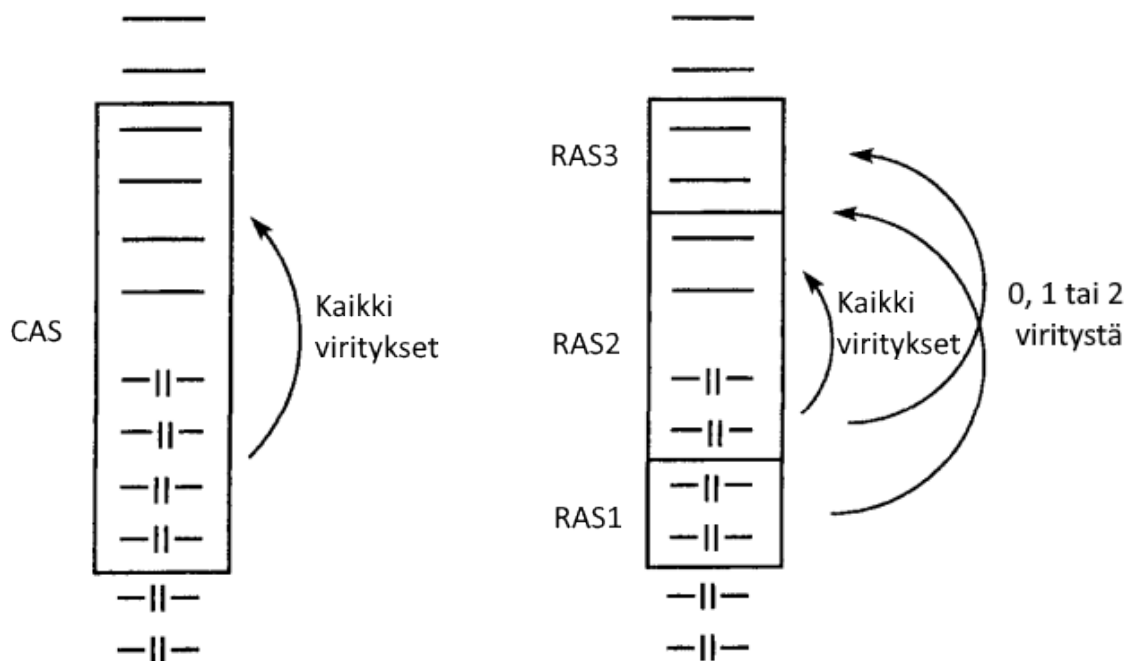
### 3.5.3 Itseytyvän kentän multikonfiguraatio

Itseytyvän kentän multikonfiguraatio -menetelmä (engl. multi-configuration self-consistent field, MCSCF) on konfiguraatiovuorovaikutusmenetelmän kaltainen, mis-

sä determinanttien kertoimien lisäksi optimoidaan myös MO-kertoimet (kuten SCF-proseduurissa). Kuten itsestään kentän menetelmä, myös MCSCF-menetelmä on iteratiivinen. Mikäli systeemin perustila on lähes degeneroitunut, ei yksittäinen determinantti ole välttämättä riittävä esittämään aaltofunktiota. Tällöin käytetään kahta tai useampaa konfiguraatiotilafunktiota, ts. symmetriasovitettua lineaarikombinaatiota Slaterin determinanteista. CSF:t ovat kokonaisspinoperaattorin neliön ( $S^2$ ) ominaisfunktioita, joita (avoimen kuoren) Slaterin determinantit itsessään eivät välttämättä ole.<sup>61</sup> Tässä vaiheessa on hyvä huomata, että aiemmin läpikäytyt pHF-menetelmät ovat perustuneet HF-teoriasta laskettuun referenssiaaltofunktioon, jonka MO:ien kertoimet ovat tämän jälkeen kiinnitetty ja jonka avulla saadaan myös viritystilan determinantit laskettua. MCSCF-menetelmässä sitä vastoin useampi CSF on alusta asti mukana kuvaamassa perustilaa. MCSCF-menetelmässä determinanttien kertoimien lisäksi MO-kertoimet optimoidaan uudelleen kuten HF-teorian SCF-proseduurissa. Tällöin MO:t relaxoituvat ja staattinen korrelaatio lisääntyy suhteessa HF-aaltofunktioon. Staattinen korrelaatio saadaan useimmiten kuvattua hyvin pienellä määrällä CSF:iä. Tähän perustuu myös se, miksi aiemmin mainitut menetelmät ovat perustuneet vain yksittäisestä determinantista luotuun HF-referenssiaaltofunktioon.

MCSCF on kuitenkin vain yleisnimitys menetelmille, jotka hyödyntävät useita konfiguraatiotilafunktioita aaltofunktion luomiseksi. Konfiguraatiotilafunktioiden valinta riippuu menetelmästä ja yksi yleisimmistä menetelmistä on CASSCF (complete active space self-consistent field). CASSCF-menetelmässä RHF-laskusta saadut MO:t jaetaan aktiivisiin ja inaktiivisiin, joista inaktiiviset ovat täysin miehitettyjä tai tyhjiä ja aktiiviset muodostavat osan eniten/vähiten miehitetyistä MO:eista. Aktiivisiin orbitaaleihin on tarkoitus sisällyttää kaikki ne orbitaalit, jotka ovat tärkeitä staattisen korrelaation kuvaamiseksi. Mikäli esimerkiksi halutaan laskea potentiaalienergian pinnalta useita pisteitä, näihin pitäisi sisällyttää kaikki MO:t, jotka muuttuvat merkittävästi tai joilla staattisen elektronikorrelaation odotetaan muuttuvan. Tämä tarkoittaa esimerkiksi sidossidossiaatiassa miehitettyjä sitovia orbitaaleja ja miehittämättömiä hajottavia orbitaaleja kyseisessä sidoksessa, ja metallikomplekseissa tyypillisesti ainakin d- ja f-orbitaaleja. Aktiiviset MO:t joudutaan valitsemaan itsensä perusteella, mitä halutaan laskea ja paljonko voidaan käyttää laskenta-aikaa. Aktiivisten orbitaalien joukossa tehdään kaikki mahdolliset viritykset ja kaikki sopivat symmetriasovitetut konfiguraatiotilafunktiot otetaan mukaan MCSCF-optimointiin. Yleisesti käytetty notaatio  $[n,m]$ -CASSCF ilmaisee  $n$ -määrän elektroneja jaettavan kaikilla mahdollisilla tavoilla  $m$ -määrälle orbitaaleja.

CASSCF tulee nopeasti hallitsemattoman raskaaksi, vaikka aktiivisten orbitaalien joukko olisi rajoitettu melko pieneksi. Vaihtoehtona on tällöin RASSCF-menetelmä (restricted active space self-consistent field), jossa aktiiviset MO:t jaetaan kolmeen



Kuva 14. CAS- ja RAS-menetelmien väliset erot.<sup>63</sup>

osaan (RAS1, RAS2 ja RAS3). RAS2:een valitaan MO:eja, joista osa on tyhjiä ja osa täysiä. Kaikki viritykset RAS2:en sisällä (ja RAS3:een) voidaan huomioida tai vain osa virityksistä, esimerkiksi SDTQ-viritykset. RAS1:een valitaan HF-referenssiaaltofunktiosta vain täysiä MO:eja, joista vain osa elektroneista viritetään (esim. 0-2 elektronia). Vastaavasti RAS3:een valitaan tyhjiä MO:eja, joille voi viritettyä vastaava määrä elektroneja kuin RAS1:ltä. Kuvassa 14 on havainnollistus, miten CAS ja RAS eroavat toisistaan.

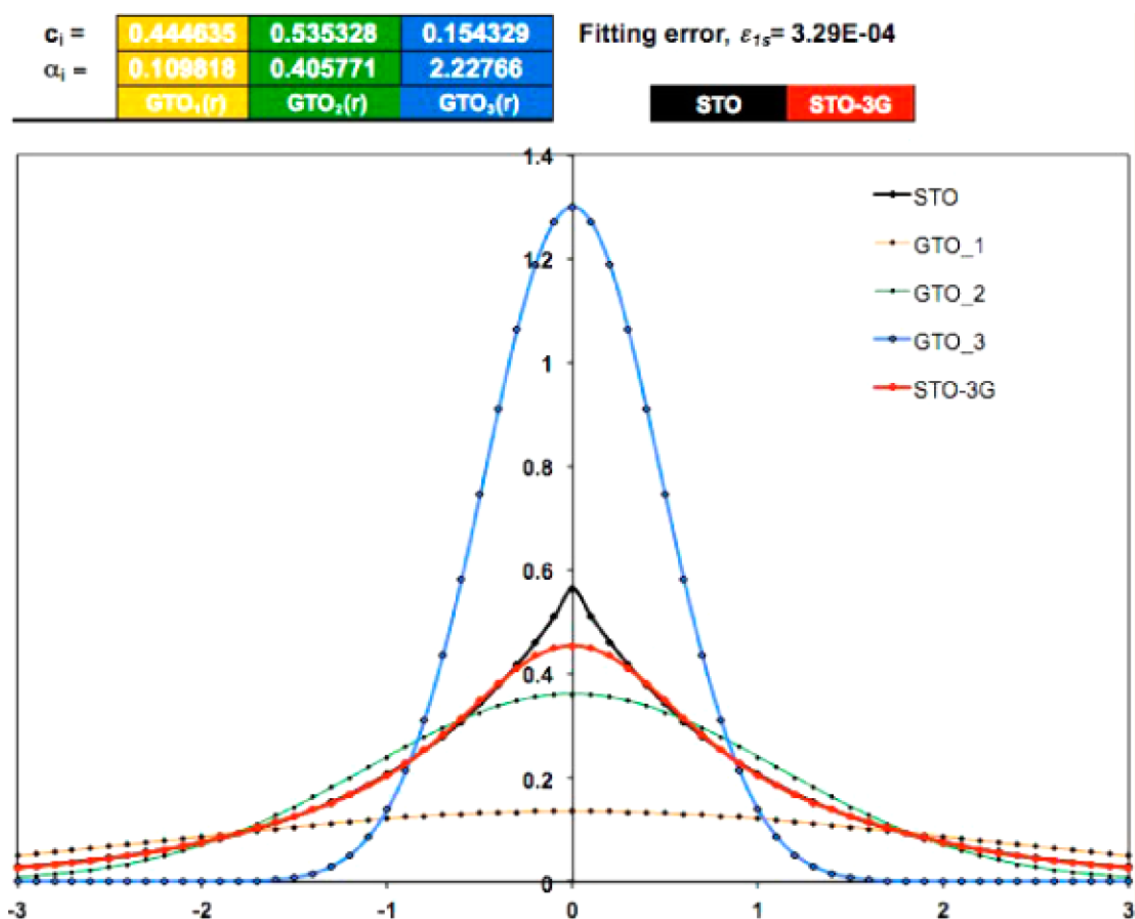
Koska staattinen korrelaatio kuvautuu hyvin melko pienellä määrällä CSF:iä, on järkevää kiinnittää MO-kertoimet ja käyttää tällaista MCSCF-aaltofunktiota referenssinä dynaamisen korrelaation kuvaamiseksi. Dynaamisen korrelaation kuvaamisessa voidaan käyttää esimerkiksi multireferenssivuorovaikutusmenetelmää (MRCI) tai erilaisia häiriöteorioita. Näistä yleisimmin käytettyjä CASSCF-aaltofunktion perustuvia menetelmiä ovat mm. CASPT2 (complete active space second-order perturbation theory) ja NEVPT ( $n$ -electron valence state perturbation theory) sekä RASSCF-aaltofunktion perustuvista menetelmistä RASPT2 (restricted active space second-order perturbation theory).

### 3.6 Kantajoukot

Kantajoukko on ennalta määritetty funktioiden joukko, joiden lineaarikombinaatioiden avulla voidaan kuvata molekyyliorbitealeja. Molekyyliorbitaalien kuvaaminen tunnettujen funktioiden avulla ei ole approksimatiivinen, mikäli kantajoukko on täy-

dellinen (CBS, complete basis set). Täydellinen kantajoukko tosin vaatii äärettömän määrän kantafunktioita, eikä siten ole mahdollinen.

Kantajoukon tulee käyttäytyä fysikaalisesti oikein eli funktioiden tulee lähestyä nolaa äärettömän kaukana systeemistä sekä muodostaa (terävä) huippu ytimen sijainnissa. Toisaalta käytännön syistä kantajoukon tulisi olla myös helposti integroitavissa. Ensimmäinen ehto täyttyy eksponenttifunktioilla, joiden origo on sijoitettu ytimen sijaintiin. Nämä ovat eksaktisti oikeita vetyatomille. Toisaalta näiden integraalit ovat vaativia (l. hitaita laskea). Gaussin funktiot sitä vastoin ovat helposti integroitavissa, mutta kuvaavat huonommin fysikaalista systeemiä. Integraalien laskeminen on merkittävästi nopeampaa Gaussin funktioilla, jolloin on järkevämpää approksimoida eksponenttifunktion käyttäytymistä usealla Gaussin funktiolla. Kuvassa 15 voidaan nähdä miten kolmen Gaussin funktion avulla approksimoitu eksponenttifunktio eroaa todellisesta. Näitä kolmea Gaussin funktiota kutsutaan primitiiveiksi ja lisäämällä Gaussin funktioita voidaan virhettä pienentää edelleen.



**Kuva 15.** Kolmen Gaussin funktion avulla approksimoitu eksponenttifunktio (STO-3G). ©Uudelleenjulkaistu 2019 American chemical society'n luvalla.<sup>71</sup>

Eksponenttifunktion perustuva aaltofunktio tai niin sanottu Slaterin orbitaali (STO) voidaan ilmaista muodossa

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta,\phi), \quad (102)$$

missä  $N$  on normalisointivakio,  $n$  pääkvanttiluku,  $l$  sivukvanttiluku,  $m$  magneettinen kvanttiluku ja  $\zeta$  määrittää orbitaalin säteen. Tämä voidaan ilmaista myös karteesisessa koordinaatistossa

$$\psi_{k,m,n}(x,y,z) = Nx^k y^m z^n e^{-\zeta r}, \quad (103)$$

missä sivukvanttiluku  $l = k + m + n$  ja eksponentissa oleva säde aukikirjoitettuna  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ . Vastaavasti Gaussin orbitaali (GTO) voidaan kirjoittaa karteesisessa koordinaatistossa

$$\psi_{k,m,n}(x,y,z) = Nx^k y^m z^n e^{-\zeta r^2}. \quad (104)$$

Kantafunktiot muodostetaan kuvaamaan atomiorbitaaleja yleensä atomille tehdyllä HF-laskulla. Molekyylien tapauksessa HF-laskuista saatavat atomiorbitaalit kuvaavat kuitenkin huonosti sidoksia atomien välillä. Orbitaaleista tehdään tästä syystä joustavampia niin sanotuilla polarisaatiofunktioilla, minkä takia vanhentunut termi ”atomiorbitaalien lineaarikombinaatio” on tässä yhteydessä harhaanjohtava.

Suurin osa, kuten esimerkiksi Poplen  $K - LMG$ - tai  $K - LMNG$ -tyypin (esim. 3-21G tai 6-311G) kantajoukot muodostetaan minimoimalla Hartree–Fock-energia atomeille. Koska atomien suurin energiakontribuutio johtuu sisäkuorten elektroneista, tämä menetelmä keskittyy kuvaamaan näitä orbitaaleja. Poplen kantajoukoissa  $K$  viittaa primitiivifunktioiden määrään, joita käytetään kuvaamaan sisäkuorten orbitaaleja. Valenssikuoren elektroneille käytettävien orbitaalien määrä riippuu arvoista  $LM$  tai  $LMN$ , jolloin orbitaalit muodostetaan lineaarikombinaationa kahdesta tai kolmesta kantafunktioista. Näistä ensimmäiseen kantafunktioon on käytetty  $L$  määrä primitiivisiä Gaussin funktioita, toiseen  $M$  ja kolmanteen  $N$  määrä. Tällaisia kantajoukkoja kutsutaan pilkotun valenssin (engl. split valence) kantajoukoiksi, jolla viitataan sisäkuoren elektroneille käytettävän yhtä kantafunktiota ja valenssi-kuoren elektroneille useampaa kantafunktiota. Esimerkkinä Li-Ne-atomeille Poplen  $K - LMG$ -kantafunktiot<sup>72</sup> määritellään:

$$\begin{aligned} \psi_{1s}(\mathbf{r}) &= \sum_{k=1}^K d_{1s,k} g_s(\zeta_{1k}, \mathbf{r}), \\ \psi'_{2s}(\mathbf{r}) &= \sum_{k=1}^L d'_{2s,k} g_s(\zeta'_{2k}, \mathbf{r}), \\ \psi'_{2p}(\mathbf{r}) &= \sum_{k=1}^L d'_{2p,k} g_p(\zeta'_{2k}, \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (105)$$

$$\psi''_{2s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M d''_{2s,k} g_s(\zeta''_{2k}, \mathbf{r}),$$

$$\psi''_{2p}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M d''_{2p,k} g_p(\zeta''_{2k}, \mathbf{r}),$$

missä  $g_s$  ja  $g_p$  ovat normalisoidut s- ja p-tyypin GTO:t ja  $d$ :t ovat optimoituja kertoimia. Huomion arvoista on, että saman kuoren aaltofunktioille käytetään samoja eksponentteja ( $\zeta'_{2s,k} = \zeta'_{2p,k} \neq \zeta''_{2s,k} = \zeta''_{2p,k}$ ).

Koska H- ja He-atomien elektronit sijaitsevat valenssikuorella, käytetään niille vain kahta s-tyypin kantafunktiota, jotka koostuvat  $L$ - ja  $M$ -määrästä primitiivejä:

$$\psi'_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^L d_{1s,k} g_s(\zeta'_k, \mathbf{r}),$$

$$\psi''_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M d''_{1s,k} g_s(\zeta''_k, \mathbf{r})$$
(106)

Tarkat laskut molekyyille vaativat kuitenkin useampia funktioita kuin atomit, sillä molekyyeissä elektronitiheys ei ole pallosymmetrisesti eri atomien ympärillä. Tämä voidaan korjata lisäämällä polarisaatiofunktioita tekemään orbitaaleista joustavampia. Polarisaatiofunktioit lisäävät ylimääräisen solmukohtan orbitaalille (esim.  $K - LMG^*$  lisää heliumia raskaammille atomeille tai  $K - LMG^{**}$  lisää kaikille atomeille polarisaatiofunktion). Kantajoukkoon lisätyt polarisaatiofunktioiden kertoimet ja eksponentit lasketaan yleensä keskiarvona pienelle molekyylijoukolle energiaminimoiduista polarisaatiofunktioista.

Anionien tai heikkoja sidoksia omaavien yhdisteiden kohdalla on tärkeää lisätä myös diffuuseja funktioita. s- ja p-tyypin diffuusit Gaussin funktiot voidaan lisätä raskaille atomeille (esim.  $K - LM+G$ ). Näiden lisäksi vety- ja heliumatomeille voidaan lisätä s-tyypin Gaussin funktio (esim.  $K - LM++G$ ).

Nykyaikaisemmat kantajoukot voidaan muodostaa funktioiden avulla, jotka kuvaavat eksponenttien käyttäytymistä kuin kantafunktioita olisi äärettömästi. Yleisimmin käytetty menetelmä on ”even-tempered”, joka viittaa eksponenttien olevan tasavälisiä. Tätä käyttäytymistä voidaan kuvata geometrisella sarjalla  $\zeta_i = \alpha\beta^i$ ,  $i = 1, 2, \dots, M$ . Tällaiset kantajoukot suunnitellaan ekstrapoloimalla konvergoitumaan systemaattisesti raja-arvoon, joka voitaisiin saavuttaa äärettömän suurella kantajoukolla post-HF-menetelmillä. Tällöin kasvattamalla asteittain kantajoukon kokoa ja toistamalla lasku kokonaisenergialle, pystytään muodostamaan energialle korkeimman kulmaliikemää-



rän (sivukvanttiluku) funktio ja ratkaisemaan sen arvo täydelliselle (l. äärettömän kokoiselle) kantajoukolle.

Nykyaikaisempien kantajoukkojen yhteydessä käytetään yleensä termejä ”double-” (DZ), ”triple-” (TZ), ”quadruple”-zeta (QZ), joiden jälkeen siirrytään numeroihin (esim. 5Z). Z-kirjaimella viitataan STO-aaltofunktioista asti käytettyyn kreikkalaiseen  $\zeta$ -kirjaimeseen. Näillä viitataan kantafunktioiden määrään, joilla atomiorbitaaleja kuvataan. Esimerkiksi yksi suosituimmista kantajoukoista on Dunningin kehittämät cc-pVXZ-kantajoukot.<sup>73</sup> Lyhenne ”cc-pV” tulee sanoista correlation-consistent polarized valence-only, joilla viitataan kantajoukon olevan ”split valence” ja siten pelkästään valenssielektroneille lisättäviin polarisaatiofunktioihin. Tämän lisäksi ne soveltuvat elektronikorrelaatiomenetelmiin. Korrelaatioenergia on mahdollista ottaa huomioon myös sisäkuoren elektroneille cc-pCVXZ-kantajoukoilla, missä ”C” (core) viittaa sisäkuoriin. Kantajoukon kasvattaminen tehdään siten, että korrelaatioenergialtaan samaa suuruusluokkaa olevien funktioiden lisääminen tapahtuu yhtä aikaa. Tällöin jokainen kantajoukon kasvatus lisää yhden funktion jokaiselle ennestään löytyvälle sivukvanttiluvulle sekä yhden korkeamman sivukvanttiluvun omaavan funktion. Esimerkiksi vedylle pienin tällainen kantajoukko on cc-pVDZ, jossa kontraktoitujen Gaussianien määrä on [2s,1p]. Kantajoukon kasvatus johtaa [3s,2p,1d] kontraktoituun Gaussianiin (kontraktoidut Gaussianit koostuvat useammasta primitiivisestä Gaussianista). Lisäksi kantafunktioiden määrä ei riipu suoraan elektronien määrästä vaan kuorien määrästä. Tällöin esimerkiksi kaikille atomeille litiumista neoniin on määritetty sama määrä kantafunktioita. Dunningin kantajoukkoihin on myös mahdollista lisätä diffuuseja funktioita, joita merkitään ”aug-”-etuliitteellä (esim. aug-cc-pVTZ).

Elektronikorrelaatiomenetelmien kantajoukkojen konvergoituvuus poikkeaa riippumattomien hiukkasten menetelmistä (HF ja DFT), minkä seurauksena myös optimaalinen kantajoukko on näille erilainen. HF- ja DFT-menetelmille matalan kulma-  
liikemäärän funktiot ovat tärkeämpiä kuin pHF-menetelmille. DFT-menetelmille on kehitetty systemaattisesti CBS-rajaa konvergoituvia kantajoukkoja. Esimerkiksi pc-kantajoukot (polarization consistent) on kehitetty analogisesti korrelaatiokonsistenttien kantajoukkojen kanssa. Nimi viittaa kantajoukkojen keskittyvän pikemminkin elektronitiheyden polarisaation kuin korrelaatioenergiaan. Koska riippumattomien hiukkasten menetelmien (HF ja DFT) ja vielä vähemmän eri DFT-menetelmien välillä on eroa, sopivat pc-kantajoukot yleisesti näille menetelmille. Polarisaatiotaso voidaan määrätä kirjainlyhenteen jälkeisellä lukuarvolla pc-*n*, tällöin esim. pc-0 on polarisoimaton. Dunningin kantajoukkoa vastaavasti diffuuseja funktioita voidaan lisätä ”aug-”-etuliitteellä.

Jaksollisen järjestelmän alaosassa sijaitsevilla atomeilla, ns. raskailla atomeilla, on runsaasti sisäkuoren elektroneja. Tunnetusti sisäkuoren elektroneilla on hyvin pieni merkitys kemiallisessa sitoutumisessa. Efektiiviset ydinpotentiaali -kantajoukot (effective core potential, ECP) kuvaavat nämä sisäkuorten elektronit sopivalla funktiolla ja valenssielektronit eksplisiittisesti. Eksplisiittisen käsittelyn huomiotta jättäminen sisäkuorten elektroneille johtaa useimmiten varsin hyviin tuloksiin murto-osalla ajasta verrattuna kaikkien elektronien eksplisiittiseen käsittelyyn. ECP:hen voidaan sisällyttää myös osa suhteellisuusteoreettisista vuorovaikutuksista (erityisesti skalaariset) ilman täydellistä relativistista käsittelyä. ECP-kantajoukoille löytyy useita erilaisia toteutuksia, mutta niiden eroihin ei tässä tutkielmassa syvennytä tarkemmin. Näiden kantajoukkojen nopeus ja laskennallinen tarkkuus on luonnollisesti riippuvainen toteutuksesta ja efektiivisellä ydinpotentiaalilla käsiteltävien elektronien määrästä. On syytä huomata, että kemiallinen siirtymä riippuu voimakkaasti ytimen elektronitiheydestä, minkä takia kyseisen ytimen kemiallista siirtymää ei tulisi laskea ECP-kantajoukkoa käyttäen.

Näiden yllä mainittujen kantajoukkojen lisäksi on olemassa lukuisia muita. NMR-laskuihin käytettävistä kantajoukoista yleisimpinä voidaan mainita Poplen, Dunningin, pc- sekä Alrichin kantajoukot. Jensenin suositus varjostusvakioiden laskemiseen olisi käyttää pc-kantajoukosta muokattua pcS-kantajoukkoa DFT-menetelmien kanssa.<sup>74</sup> Kyseiseen kantajoukkoon on lisätty tiukka (ts. suuriekspONENTTINEN) p-tyypin funktio verrattuna pc-kantajoukkoon. pcS-kantajoukko on kuitenkin määritelty vain atomeille H-Ar eikä se siten sovellu kovin suurelle osalle molekyylijä. Varjostusvakioiden laskemiseen soveltuvat parhaiten kantajoukot, jotka kuvaavat hyvin sisäkuorten elektronitiheyttä, mutta myös diffuusit funktiot parantavat tulosta poolisille yhdisteille.<sup>74,75</sup> Varjostusvakioita kuitenkin verrataan aina referenssiin, jolloin sisäkuorten elektroneista aiheutuva systemaattinen virhe kumoutuu osittain. Toisin on kytkeytymisvakioiden kohdalla, jolloin olennaista on kytkeytymisvakion absoluuttinen arvo. Lisäksi kytkeytymisvakiot riippuvat vielä voimakkaammin ytimen elektronitiheydestä, sillä Fermi kontakti on yleisesti ottaen suurin yksittäinen tekijä kytkeytymisessä.<sup>76</sup> Tällöin lisätarkkuutta saadaan esimerkiksi lisätyistä tiukoista s-tyypin funktioista tai sisäkuorten elektronit huomioivasta korrelaatiokonsistentista kantajoukosta yhdessä pHF-menetelmien kanssa.

### 3.7 Raskaan atomin vaikutus

Kvanttimekaanisten laskujen varjostusvakiot ovat tunnetusti liian vähän varjostuneita hiiliytimille, joihin on sitoutunut halogeeniatomi tai vaihtoehtoisesti atomi jaksollisen järjestelmän kolmannesta jaksosta alkaen. Elektronien määrän lisääntyessä myös elektronikorrelaation merkitys kasvaa. Raskaammille atomiytimille elektronikorrelaa-

tion suhteellinen määrä kokonaisenergiasta kuitenkin vähenee, vaikka absoluuttinen määrä kasvaakin. Tämän lisäksi etenkin raskaiden atomien sisimmät elektronit vaativat suhteellisuusteoreettisen korjauksen niiden suuren nopeuden takia. Tämä on seurausta suhteellisuusteorian nopeasti lisääntyvästä merkityksestä kokonaisenergiaan.<sup>77</sup> Tällä on suuri merkitys myös varjostus- ja kytketymsvakioille, sillä merkittävä kontribuutio näille syntyy juuri lähellä ydintä olevasta elektronitiheydestä.<sup>78</sup> Raskaiden atomien vaikutus riippuu sekä niiden lukumäärästä että niiden raskaudesta, jolloin ilmiön luonne on hyvin systemaattinen. Raskaista atomeista johtuva virhe voi olla jopa useita kymmeniä miljoonasosia (ppm) hiilen kemiallisen siirtymän tapauksessa, mutta vaikutus on onneksi melko lokaalia eikä tällöin vaikuta merkittävästi hiilten tai protonien siirtymiin useamman sidoksen päähän. Vaikka esimerkkinä on käytetty hiiliydintä, vaikuttaa raskas atomi muidenkin ytimien siirtymiin. Esimerkiksi vetyjodidin laskennallisessa protonisiirtymässä on noin 12 ppm virhe ilman suhteellisuusteoreettista korjausta.<sup>1,51,79</sup>

Hiukkasen relativistinen kuvaaminen tarvitsee karteesisien koordinaattien lisäksi vielä neljännen koordinaatin, ajan. Relativistinen koordinaattimuunnos voidaan tehdä ns. Lorentz-muunnoksen avulla, joka takaa fysiikan lakien yhtäpitävyyden eri (inertiaalisissa) koordinaatistoissa. Aikariippuva Schrödingerin yhtälö (kaava 26) ei voi tällöin olla relativistisesti oikea, sillä ajan ja avaruudellisten koordinaattien derivaatat ovat eri kertaluokkaa. Dirac ehdotti, että tämä korvattaisiin vapaalle elektronille yhtälöllä

$$\mathbf{H}_D \Psi(\mathbf{x}, t) = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2) \Psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}, \quad (107)$$

joka tunnetaan myös nimellä Diracin yhtälö. Yhtälössä  $\boldsymbol{\alpha} = (\boldsymbol{\alpha}_x, \boldsymbol{\alpha}_y, \boldsymbol{\alpha}_z)$ , ja  $\boldsymbol{\alpha}_i$ :t sekä  $\beta$  ovat  $4 \times 4$  matriiseja. Lisäksi liikemääräoperaattori  $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ . Diracin yhtälö toteutuu vain erityisen suhteellisuusteorian edellytyksellä, jossa oletetaan hiukkasten nopeuden olevan vakio. Tämä valitettavasti ei ole paras approksimaatio elektronin liikkeelle atomin ympärillä, mutta toistaiseksi kvanttimekaniikkaa ja yleistä suhteellisuusteoriaa ei olla pystytty yhdistämään tämän kuvaamiseksi.

Koska olemme kiinnostuneita stationäärisistä tiloista, jotka ovat Hamiltonin ajasta riippumattomia ominaisfunktioita, voidaan Hamilton separoida. Kun sähkömagneettinen potentiaali huomioidaan, ajasta riippumaton Diracin yhtälö yhdelle elektronille voidaan kirjoittaa muodossa<sup>80</sup>

$$\mathbf{H}_D \Psi(\mathbf{x}) = c\boldsymbol{\alpha} \cdot (-i\hbar \nabla + e\mathbf{A}) \Psi(\mathbf{x}) + \beta' mc^2 \Psi(\mathbf{x}) - e\phi \Psi(\mathbf{x}) = E \Psi(\mathbf{x}). \quad (108)$$

Nyt  $\beta'$  korvaa  $\beta$ :n asettamalla energian referenssitason nolaksi, kun elektroni on äärettömän kaukana atomista/systemistä (vrt.  $\beta$ :lla referenssitaso on  $E = mc^2$ ).  $\mathbf{A}$  on (magneettinen) vektori- ja  $\phi$  skalaaripotentiali, joka on vastuussa ytimen ja elektronin välisestä Coulombisesta potentiaalista. Monen elektronin tapauksessa tarvi-

taan vielä elektronien välinen Coulombinen ( $\mathbf{g}_{ij,C}$ ) ja Breit-vuorovaikutusoperaattori ( $\mathbf{g}_{ij,B}$ ), jolloin saadaan ns. Dirac–Coulomb–Breit–Hamiltonin operaattori  $N$ -kappaleelle elektroneja

$$\mathbf{H}_{\text{DCB}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_{i,D} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \mathbf{g}_{ij,C} + \mathbf{g}_{ij,B}, \quad (109)$$

$$\mathbf{g}_{ij,C} + \mathbf{g}_{ij,B} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \left( 1 - \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j - \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right).$$

Breit-operaattori tuo mukanaan magneettisen termin sekä osittaisen potentiaalin jälkeenjääneisyyden, joka on seurausta äärellisestä vuorovaikutusnopeudesta  $c$ .<sup>81,82</sup> Yhtälö muistuttaa nyt HF-teorian kaavaa 50, jolloin vastaavalla tavalla voidaan muotoilla relativistinen HF-teoria, ts. Dirac–Hartree–Fock-teoria (DHF). Yhtälön ratkaisuna saadaan aaltofunktio, joka on nelispinori. Spinori voidaan jakaa suureen (L) ja pieneen (S) komponenttiin ja edelleen niiden spinien mukaan

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi^{L\alpha} \\ \Psi^{L\beta} \\ \Psi^{S\alpha} \\ \Psi^{S\beta} \end{pmatrix}. \quad (110)$$

Energia ratkaisuksi saadaan sekä positiivinen elektronin energia että negatiivinen energia, joka voidaan tulkita positronin energiaksi. Tämän seurauksena nelikomponenttinen DHF-menetelmä on laskennallisesti hyvin vaativa, mikä on motivoinut kehittämään approksimatiivisia menetelmiä. Yleisimpiä NMR-laskuihin käytettyjä menetelmiä ovat häiriöteoreettinen Breit–Pauli-approksimaatio (BP) sekä variaatio-periaatetta noudattavat Zeroth order regular approximation (ZORA) ja Douglas–Kroll–Hess (DKH) -menetelmät.

BP-approksimaatio lähtee liikkeelle yhden elektronin Diracin yhtälöstä 108, joka  $\Psi_L$ :n avulla voidaan ilmoittaa muodossa

$$\left[ V + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{mc^2}{2mc^2 - (V - E)} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right] \Psi_L = E \Psi_L, \quad (111)$$

missä  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  ja jokainen  $\sigma_i$  on  $2 \times 2$  Paulin spin-matriisi, joista myös  $\boldsymbol{\alpha}_i$ -matriisit koostuvat. BP-menetelmä muuttuu approksimatiiviseksi, kun yllä olevan yhtälön käänteisoperaattorit kehitetään  $(V - E)/(2mc^2)$ :n potensseina ja korkeamman asteen termit hylätään. Vaihtoehtoisesti BP-approksimaatio saadaan katkaisemalla Foldy–Wouthuysen-unitaarimuunnoksen Taylor-kehitemmä  $(p/c)^2$  termiin. FW-unitaarimuunnosten ideana on saada matriisi lohkodeagonaaliseksi matriisiksi.

DKH-menetelmä perustuu näiden FW-muunnosten sarjaan  $\mathbf{U} = \dots \mathbf{U}_3 \mathbf{U}_2 \mathbf{U}_1 \mathbf{U}_0$  ja lähtee liikkeelle vapaan hiukkasen ( $V = 0$ ) FW-muunnoksesta  $\mathbf{U}_0$  liikemäärä- avaruudessa. Menemättä tarkempiin yksityiskohtiin, unitaarimuunnoksia voidaan tehdä mielivaltaisen määrä ja saada suhteellisuusteoreettiset ilmiöt kuvattua yhä tarkemmin. Tavallisiin kemiallisiin ongelmiin riittää kuitenkin yleisesti ottaen toisen kertaluvun kehitelmä.<sup>83</sup>

Yksi BP-Hamiltonin operaattorin kompastuskivi on, että  $(p/c)^2$  kehitelmä ei ole oikeutettu, kun elektronin liikemäärä on liian suuri, esim. Coulombisessa potentiaalissa.<sup>83</sup> ZORA-menetelmä välttää tämän kehittämällä  $E/(2mc^2 - V)$  ensimmäiseen kertalukuun asti, jolloin  $\mathbf{H}_{\text{ZORA}}$  pysyy vakaana varioitaessa ja se on määritelty elektronille ulkoisessa potentiaalissa

$$\mathbf{H}_{\text{ZORA}} = V + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{mc^2}{2mc^2 - V} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}). \quad (112)$$

Korkeamman kertaluvun korjaustermejäkin on kehitetty, vaikka tällöin menetetään energian variointimahdollisuus. ZORA-menetelmän etuna on sen keveys tiheysfunktionaaliformalismilla verrattuna muihin relativistisiin menetelmiin. Nopeusetu kuitenkin menetetään siirryttäessä aaltofunktiomenetelmiin, minkä takia sitä tavataan käyttää pelkästään DFT-menetelmillä.

### 3.8 Solvataation huomioiminen laskuissa

Kemiallisten siirtymien laskemisessa tarkkuutta voidaan parantaa huomioimalla solvataatio, sillä kaasufaasissa (l. tyhjiössä) tehtävät laskut aiheuttavat aina hieman virhettä kemiallisiin siirtymiin. Virhe voi johtua liuottimen vaikutuksesta sekä rakenteen geometriaan että varjostusvakioihin, vaikkakin suhteellisen poolittomalla ja yleisellä NMR-liuottimella, esimerkiksi  $\text{CDCl}_3$ , virhe ei yleensä ole kovin suuri.<sup>1</sup>

Solvataatiolaskut voidaan pääasiassa jakaa kahteen ryhmään, eksplisiittiseen ja implisiittiseen solvataatiomalliin. Eksplisiittisessä mallissa liuotinmolekyylit asetetaan molekyylin ympärille, jolloin ne aiheuttavat muutoksen molekyylin rakenteeseen sekä kemiallisten siirtymien arvoihin. Eksplisiittinen malli onkin mahdollisesti intuitiivisin tapa ottaa huomioon liuottimen vaikutus, vaikka se saattaa aiheuttaa merkittäviä haasteita sopivien liuotinmolekyylien sijaintien valitsemisessa. Lisäksi ”ylimääräiset” atomit ja suhteellisen heikoista vuorovaikutuksista johtuvat konvergointiongelmat kasvattavat helposti laskennallisten resurssien tarvetta. Resurssien tarvetta voidaan vähentää esimerkiksi hybridimenetelmillä, joissa tutkittavan aineen ominaisuudet lasketaan kvanttimekaanisesti ja liuotinmolekyylien vaikutus molekyylimekaniikalla. Tämän haittapuolena on, ettei se huomioi liuotinmolekyylin aiheuttamaa muutosta

elektronirakenteessa. Tähän on esimerkiksi kehitetty ONIOM-malli,<sup>84</sup> jonka avulla keveämmillä kvanttimekaanisilla malleilla voidaan ottaa huomioon muutokset elektronirakenteessa. Liuotinmolekyylien sijoittuminen molekyylin ympärille on mahdollista mallintaa myös molekyyliidynamiikan avulla. Tällöin liuottimen liikkeestä johtuvat geometriamuutokset voidaan löytää.<sup>1</sup>

Liuottimien huomioiminen eksplisiittisesti on kuitenkin äärimmäisen hankalaa, minkä seurauksena kvanttimekaanisiin ohjelmistoihin on kehitetty implisiittisiä liuotinmalleja. Tällaiset mallit perustuvat dielektrisyysjatkumoon, missä tutkittava molekyyli sijaitsee onkalossa, jonka määrittää jokaisen atomin ympärillä oleva solvataatiotilavuus.<sup>85</sup> Implisiittisistä malleista onkin tullut yleinen menetelmä NMR-laskuissa johtuen sen helppoudesta käytännön laskuissa. Erilaisia implisiittisiä malleja on suuri määrä, mutta yleisimpänä voidaan pitää IEFPCM-mallia (Integral equation formalism polarizable continuum model, yleensä vain PCM).<sup>1</sup> Tämän kanssa muodollisesti yhtäläinen liuotinmalli SS(V)PE (surface and simulation of volume polarization for electrostatics) pääsee lähimmäksi periaatteessa eksaktia SVPE-mallia (surface and volume polarization for electrostatics).<sup>86</sup> Mikäli liuenneen aineen varausta ei pääse tunkeutumaan kaviteetin ulkopuolelle, näiden kolmen mallin tulokset ovat yhtäläiset. Käytännössä pieni, mutta havaittava määrä varausta pääsee kaviteetin ulkopuolelle ja näiden tuloksissa on siksi eroja. Näiden liuotinmallien kanssa hyvin samanlaisia ovat myös COSMO (conductor screening model) ja CPCM (conductor-like polarizable continuum model). Näiden keskinäinen ero on pääasiassa skaalauskerrotoimessa  $(\epsilon - 1)/(\epsilon + x)$ , missä  $x = 0$  CPCM:ssä aina ja COSMO:ssa ioneille sekä neutraaleille yhdisteille  $x = 0,5$ .<sup>87</sup> COSMO ja CPCM toimivat parhaimmillaan, kun  $\epsilon \rightarrow \infty$ .

### 3.9 NMR kvanttimekaanisesti

Seuraavissa alakappaleissa muotoillaan ns. NMR-spin-Hamilton-operaattori, ulkoisella magneettikentällä ja ytimien magneettisilla momenteilla häiritty molekyylin elektroninen Hamiltonin operaattori sekä muodostetaan näiden välille yhteys, jolloin on mahdollista elektronirakenteen avulla laskea sekä varjostus- että kytkeytymistensorit. Sähkömagneettiset ominaisuudet on käsitelty kvasiklassisesti eikä se siten sovellu tarkasti kvadrupolisille ytimille ( $I \geq 1$ ). Kappaleet mukailevat Helgaker *et al.*<sup>51</sup> julkaisemaa artikkelia ja ne sisältävät joitain tarkennuksia lähteistä [88] ja [89].

#### 3.9.1 NMR-spin-Hamilton-operaattori

Ytimiä kiertävät elektronit muokkaavat ytimien magneettisten momenttien ja ulkoisen magneettikentän välistä vuorovaikutusta, jolloin vuorovaikutukset ovat suhteel-

lisen mutkikkaita. Tästä huolimatta NMR-spektriien pääominaisuudet ilman ydin-  
kvadrupolivuorovaikutusta pystytään epärelativistisesti kuvaamaan melko hyvin efek-  
tiivisellä spin-Hamilton-operaattorilla

$$\mathbf{H} = - \sum_K \gamma_K \hbar \mathbf{B}^T (1 - \sigma_K) \mathbf{I}_K + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \gamma_K \gamma_L \hbar^2 \mathbf{I}_K^T (\mathbf{D}_{KL} + \mathbf{K}_{KL}) \mathbf{I}_L, \quad (113)$$

missä  $\mathbf{I}_K$  on ydinspinoperaattori, jonka suhde ydinmagneettiseen dipolimomenttiin  $\mathbf{M}_K$  voidaan ilmaista

$$\mathbf{M}_K = \gamma_K \hbar \mathbf{I}_K. \quad (114)$$

Kaavassa 113 varjostustensori  $\sigma_K$  kuvaa elektronien aiheuttamaa varjostusta,  $\mathbf{D}_{KL}$  kuvaa ydinmagneettisten dipolimomenttien suoraa kytkeytymistä ja  $\mathbf{K}_{KL}$  elektronien välittämää epäsuoraa *reduoitua* kytkeytymistä ydinmagneettisten dipolimomenttien välillä.

Nopeasti pyörivän molekyylin tapauksessa spin-Hamilton keskiarvoistuu. Tällöin suorat spin-spin-kytkeytymisvakiot ( $\mathbf{D}_{KL}$ ) katoavat, mutta epäsuorat kytkeytymiset ( $\mathbf{K}_{KL}$ ) eivät. Tällöin epäsuoran kytkeytymisen isotrooppiset osat ovat vastuussa pienestä ydinten välisestä kytkeytymisestä. Isotrooppinen spin-Hamilton voidaan tällöin kirjoittaa muodossa

$$\mathbf{H}_{\text{iso}} = - \sum_K \gamma_K \hbar (1 - \sigma_K) B I_{Kz} + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \gamma_K \gamma_L \hbar^2 K_{KL} \mathbf{I}_K \cdot \mathbf{I}_L, \quad (115)$$

missä varjostusvakiot  $\sigma_K$  ja redusoidut epäsuorat kytkeytymisvakiot  $K_{KL}$  voidaan ilmaista niitä vastaavien tensorien avulla

$$\sigma_K = \frac{1}{3} \text{Tr } \sigma_K, \quad (116)$$

$$K_{KL} = \frac{1}{3} \text{Tr } \mathbf{K}_{KL}. \quad (117)$$

Vaikka spin-Hamilton-operaattori on ilmaistu redusoidun epäsuoran spin-spinkytkey-  
tymistensorin  $\mathbf{K}_{KL}$  avulla, voidaan se ilmaista myös tutumman epäsuoran (reduoi-  
mattoman) spin-spinkytkeytymistensorin  $\mathbf{J}_{KL}$  avulla, joille pätee relaatio

$$\mathbf{J}_{KL} = h \frac{\gamma_K}{2\pi} \frac{\gamma_L}{2\pi} \mathbf{K}_{KL}. \quad (118)$$

### 3.9.2 Spin-Hamilton-operaattorin parametrit energian derivaattoina

Jotta spin-Hamilton-operaattorin avulla olisi mahdollista ratkaista varjostus- ja kyt-  
keytymisvakiot, täytyy niiden ja elektronien aaltofunktioiden avulla saatavien suu-

reiden välille muodostaa relaatio. Tämä yhteys voidaan muodostaa häiriöteorian avulla, sillä magneettikentän ja ydinmagneettisten momenttien aiheuttamaa ”häiriötä” voidaan pitää hyvin pienenä. Tällöin energia voidaan kehittää näiden suureiden avulla

$$E(\mathbf{B}, \mathbf{M}) = E_0 + \frac{1}{2} \mathbf{B}^T \mathbf{E}^{(20)} \mathbf{B} + \sum_K \mathbf{B}^T \mathbf{E}_K^{(11)} \mathbf{M}_K + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \mathbf{M}_K^T \mathbf{E}_{KL}^{(02)} \mathbf{M}_L + \dots, \quad (119)$$

missä energian derivaatat ovat

$$\mathbf{E}^{(20)} = \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}^2} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0}, \quad (120)$$

$$\mathbf{E}_K^{(11)} = \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B} d\mathbf{M}_K} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0}, \quad (121)$$

$$\mathbf{E}_{KL}^{(02)} = \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K d\mathbf{M}_L} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0}. \quad (122)$$

Suljetun kuoren systeemeille ensimmäisen kertaluvun termit katoavat eikä niitä sen takia ole huomioitu kaavassa 119. Korkeamman kertaluvun termit sitä vastoin voidaan jättää huomiotta niiden pienuuden takia.

Vertaamalla kehitettä (kaava 119) spin-Hamilton-operaattoriin (kaava 113), voidaan havaita yhteys  $\mathbf{E}_K^{(11)}$  ja varjostustensorin välillä sekä  $\mathbf{E}_{KL}^{(02)}$  ja spin-spinkytkeytymistensorin välillä

$$\boldsymbol{\sigma}_K = \mathbf{E}_K^{(11)} + \mathbf{1}, \quad (123)$$

$$\mathbf{K}_{KL} = \mathbf{E}_{KL}^{(02)} - \mathbf{D}_{KL}. \quad (124)$$

$\mathbf{E}^{(20)}$ -tensori kuvaa molekyylin magnetoituvuutta eikä sitä esiinny spin-Hamilton-operaattorissa.

### 3.9.3 Energian derivaatat Taylorin sarjana

Nyt energian derivaattojen avulla voidaan ilmaista sekä varjostustensorit että spin-spin-kytkeytymistensorit. Nämä energian derivaatat voidaan kirjoittaa elektronisen Hamiltonin operaattorin avulla

$$\frac{dE(\mathbf{x})}{d\mathbf{x}_i} = \left\langle 0 \left| \frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{x}_i} \right| 0 \right\rangle, \quad (125)$$



$$\frac{d^2 E(\mathbf{x})}{d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j} = \left\langle 0 \left| \frac{d^2 \mathbf{H}}{d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j} \right| 0 \right\rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\left\langle 0 \left| \frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{x}_i} \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{x}_j} \right| 0 \right\rangle}{E_n - E_0}, \quad (126)$$

missä derivaatat otetaan  $\mathbf{x} = 0$ :ssa (ts. magneettikenttä ja magneettiset momentit ovat nolliä). Kerroin 2 summatermin edessä on seurausta Taylorin sarjan kehittämisestä. Ensimmäinen derivaatta (kaava 125) on pelkästään ensimmäisen kertaluvun Hamiltonin operaattorin odotusarvo (Hellmann–Feynman-teoreema), jossa tarvitaan tiedoksi vain ”häiritsemätön” tila  $|0\rangle$ . Toinen derivaatta (kaava 126) sisältää edelliselle analogisen odotusarvon, mutta myös summan yli jokaisen viritystilan  $|n\rangle$ , joiden energiat ovat  $E_n$ . Tämä odotusarvo vastaa varjostuksen diamagneettista ja summatermi paramagneettista osaa.

### 3.9.4 Molekyylin elektroninen Hamiltonin operaattori

Ennen kuin voidaan laskea varjostustensorit, tarvitaan myös tieto, miten nämä elektroniset Hamiltonin operaattorit muuttuvat ulkoisen magneettikentän ja magneettisten momenttien vaikutuksesta.

Elektronit vuorovaikuttavat näiden häiriöiden kanssa niiden liikkeen ja pysyvän magneettisen momentin takia. Spinistä johtuva magneettinen momentti voidaan ilmaista

$$\mathbf{m}_i = -|g|\mu_B \mathbf{s}_i, \quad (127)$$

missä  $g$  on elektronin  $g$ -kerroin ( $g \approx -2$ ) ja  $\mu_B$  on Bohrin magnetoni

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad (128)$$

Magneettisten häiriöiden läsnä ollessa, epärelativistinen molekyylin elektroninen Hamiltonin operaattori voidaan kirjoittaa muodossa

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{B}, \mathbf{M}) &= \frac{1}{2m_e} \sum_i \boldsymbol{\pi}_i^2 - \sum_i \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_i) - \sum_{iK} \frac{e^2 Z_K}{4\pi\epsilon_0 r_{iK}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \frac{e^2 Z_K Z_L}{4\pi\epsilon_0 R_{KL}} - \sum_K \mathbf{M}_K \cdot \mathbf{B}^{\text{tot}}(\mathbf{R}_K) + \sum_{K > L} \mathbf{M}_K^T \mathbf{D}_{KL} \mathbf{M}_L. \end{aligned} \quad (129)$$

Elektronin liikemäärälle on nyt esitelty operaattori

$$\boldsymbol{\pi}_i = -i\hbar \nabla_i + e\mathbf{A}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_i), \quad (130)$$

missä  $\mathbf{A}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_i)$  on vektoripotentiali  $i$ -nnen elektronin sijainnissa siten, että sen roottorin avulla saadaan magneettinen induktio  $\mathbf{B}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_i)$ , joka johtuu ulkoisesta magneettikentästä ja NMR-aktiivisista ytimestä:

$$\mathbf{B}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_i) = \nabla_i \times \mathbf{A}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_i). \quad (131)$$

Vektoripotentiali ja magneettinen induktio voidaan molemmat jakaa vielä kontribuutioihin, jotka riippuvat erikseen ulkoisesta magneettikentästä ja jokaisesta ytimestä

$$\mathbf{A}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{A}_O(\mathbf{r}_i) + \sum_K \mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i), \quad (132)$$

$$\mathbf{B}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{B} + \sum_K \mathbf{B}_K(\mathbf{r}_i), \quad (133)$$

missä jokaiselle kontribuutiolle magneettisen induktion ja vektoripotentialin välinen relaatio saadaan kuten kaavassa 131. Kaavojen 129-131 avulla voidaan huomata, että elektronien liike kytkeytyy vektoripotentialiin ja sen spin induktioon.

Homogeenisessä magneettikentässä ulkoinen magneettikenttä esitetään vakiosuuruisena magneettisena induktiovektorina  $\mathbf{B}$ , jolloin siihen liittyvä vektoripotentiali  $\mathbf{A}_O(\mathbf{r}_i)$  voidaan kirjoittaa muodossa

$$\mathbf{A}_O(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}_{iO}, \quad (134)$$

missä indeksi  $O$  viittaa potentiaalın katoavan sen origossa  $O$ , joka tunnetaan myös mittakorona. Huomioimisen arvoista on, että vektoripotentiali riippuu sen origon valinnasta, tästä huolimatta induktio  $\mathbf{B}$  ei riipu. Myöhemmin (kappale 3.9.8) perehdytään tarkemmin myös tästä syntyvään ”mittakoroo-ongelmaan” (engl. gauge problem), jonka takia vain atomeille on mahdollista valita ainutlaatuinen mittakoroo.

Käsitellään nyt ytimen magneettisesta dipolimomentista  $\mathbf{M}_K$  aiheutuva kontribuutio Hamiltonin operaattoriin. Ytimestä johtuva vektoripotentiali on mahdollista kirjoittaa muodossa

$$\mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i) = \alpha^2 \frac{\mathbf{M}_K \times \mathbf{r}_{iK}}{r_{iK}^3}, \quad (135)$$

missä  $\alpha$  on niin kutsuttu hienorakennevakio, jonka arvo on  $\alpha \approx \frac{1}{137}$ . Toisin kuin  $\mathbf{A}_O(\mathbf{r}_i)$ :lle, vektoripotentiali  $\mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i)$ :lle on olemassa suositeltava mittakoroo, ytimen sijainti.

Kun vektoripotentiali  $\mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i)$  vuorovaikuttaa elektronien liikkeen kanssa, vuorovaikutus elektronien spinin ja magneettisen induktion  $\mathbf{B}_K(\mathbf{r}_i)$  välillä saadaan ottamalla

roottori vektoripotentialista  $\mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i)$ . Tällöin saadaan

$$\mathbf{B}_K(\mathbf{r}_i) = -\alpha^2 \frac{r_{iK}^2 \mathbf{1} - 3\mathbf{r}_{iK}\mathbf{r}_{iK}^T}{r_{iK}^5} \mathbf{M}_K + \frac{8\pi\alpha^2}{3} \delta(\mathbf{r}_{iK}) \mathbf{M}_K, \quad (136)$$

missä ensimmäinen termi kuvaa elektronien ja ytimen välistä dipoli-dipolivuorovaikutusta ja jälkimmäinen elektronien Fermi-kontaktin vuorovaikutusta ytimen kanssa.

Kaavan 129 Hamiltonin operaattori voidaan nyt derivoida  $\mathbf{B}$ :n ja  $\mathbf{M}_K$ :n suhteen. Tällöin saadaan operaattorit, joita kaavoissa 125 ja 126 käytettäessä, voidaan laskea varjostus- ja spin-spin-kytkeytymisvakiot.

### 3.9.5 Ensimmäisen kertaluvun (paramagneettinen) vuorovaikutustermi

Ensimmäisen kertaluvun kehite saadaan kaavan 129 Hamiltonin operaattorista magneettikentän suhteen derivoituna ja asettamalla sekä magneettinen induktio  $\mathbf{B}$  että magneettiset momentit nolliksi

$$\left. \frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{B}} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} = \mathbf{h}_B^{\text{orb}} + \mathbf{h}_B^{\text{spn}}, \quad (137)$$

missä

$$\mathbf{h}_B^{\text{orb}} = \frac{e}{2m_e} \sum_i \mathbf{I}_{iO} = \frac{\mu_B}{\hbar} \sum_i \mathbf{I}_{iO}, \quad (138)$$

$$\mathbf{h}_B^{\text{spn}} = - \sum_i \mathbf{m}_i. \quad (139)$$

Ensimmäinen termi kytkee ulkoisen kentän elektronin liikkeeseen kulmaliikemääräoperaattorin avulla:

$$\mathbf{I}_{iO} = -i\hbar \mathbf{r}_{iO} \times \nabla_i \quad (140)$$

Toinen termi kytkee sitä vastoin spin-kulmaliikemäärän ulkoiseen magneettikenttään.

Hamiltonin operaattorin derivointi ytimen magneettisen momentin suhteen antaa hienorakenneoperaattorit

$$\frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{M}_K} = \mathbf{h}_K^{\text{psO}} + \mathbf{h}_K^{\text{sd}} + \mathbf{h}_K^{\text{fc}}. \quad (141)$$

Näistä ensimmäinen, paramagneettinen spin-rataoperaattori (PSO), kytkeytyy elektronin liikkeeseen ja se määritellään muodossa

$$\mathbf{h}_K^{\text{psO}} = \alpha^2 \frac{2\mu_B}{\hbar} \sum_i \frac{\mathbf{I}_{iK}}{r_{iK}^3}. \quad (142)$$

Kaksi jälkimmäistä termiä kytkee ytimen magneettisen momentin elektronin spiniin. Spin-dipolioperaattori (SD) voidaan määritellä muodossa

$$\mathbf{h}_K^{\text{sd}} = \alpha^2 \sum_i \frac{r_{iK}^2 \mathbf{m}_i - 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{iK}) \mathbf{r}_{iK}}{r_{iK}^5} \quad (143)$$

ja vastaavasti Fermi-kontaktioperaattori (FC)

$$\mathbf{h}_K^{\text{fc}} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_i \delta(\mathbf{r}_{iK}) \mathbf{m}_i. \quad (144)$$

Ydinmagneettisella momentilla kerrottuna SD-operaattori kuvaa klassista vuorovaikutusta kahden magneettisen dipolin välillä. FC-operaattori taas kuvaa suoraa vuorovaikutusta elektronin dipolimomentin ja ytimen luoman magneettikentän välillä, kun elektroni sijaitsee ytimessä. Useimmiten FC-vuorovaikutus on näistä vuorovaikutuksista hallitseva.

Tutkimalla ensimmäisen kertaluvun operaattorien vaikutuksia suljetun kuoren aaltofunktioihin voidaan nähdä, että

$$\frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{B}} \Big| 0 \rangle = \begin{array}{l} \mathbf{h}_B^{\text{orb}} |0\rangle \leftarrow \text{imaginäärinen singletti} \\ +\mathbf{h}_B^{\text{spn}} |0\rangle \leftarrow \text{katoaa,} \end{array} \quad (145)$$

sillä

$$\sum_i \mathbf{m}_i |0\rangle = -\mathbf{S} |0\rangle = 0 \quad (146)$$

eli kokonaisspin on nolla suljetun kuoren tiloille. Hienorakennevuorovaikutuksille saadaan

$$\frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{M}_K} \Big| 0 \rangle = \begin{array}{l} \mathbf{h}_K^{\text{psO}} |0\rangle \leftarrow \text{imaginäärinen singletti} \\ +\mathbf{h}_K^{\text{sd}} |0\rangle \leftarrow \text{reaalinen tripletti} \\ +\mathbf{h}_K^{\text{fc}} |0\rangle \leftarrow \text{reaalinen tripletti,} \end{array} \quad (147)$$

jotka ovat tällöin kombinaatioita imaginäärisestä singletttilasta ja reaalista triplettiloista.

Kuten aiemmin mainittiin, suljetun kuoren systemille ensimmäisen kertaluvun termit, jotka esittävät molekyylin pysyvää magneettista momenttia  $\mathbf{M}_{\text{mol}}$  ja hienorakennekytketymsensoria  $\mathbf{A}_K$ , katoavat:

$$\mathbf{M}_{\text{mol}} = -\left\langle 0 \left| \frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{B}} \right| 0 \right\rangle = 0, \quad (148)$$

$$\mathbf{A}_K = \left\langle 0 \left| \frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{M}_K} \right| 0 \right\rangle = 0. \quad (149)$$

Tämä on seurausta siitä, että reaalisia singlettitermejä ei esiinny kaavoissa 145 ja 147. Sitä vastoin avoimen kuoren systeemeille molekyylin pysyvä magneettinen momentti ( $\mathbf{M}_{\text{mol}}$ ) ja ytimien hienorakennekytketymentensorit ( $\mathbf{A}_K$ ) eivät katoa ja ovat itse asiassa dominoivia termejä.

### 3.9.6 Toisen kertaluvun (diamagneettinen) vuorovaikutustermi

Toisen kertaluvun vuorovaikutustermit saadaan luonnollisesti derivoimalla kahdesti Hamiltonin operaattoria (kaava 129) ja asettamalla magneettinen häiriö ja magneettiset momentit nolnaan, jolloin

$$\left. \frac{d^2 \mathbf{H}}{d\mathbf{B}d\mathbf{M}_K} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} = -\mathbf{1} + \mathbf{h}_{BK}^{\text{dia}}, \quad (150)$$

$$\left. \frac{d^2 \mathbf{H}}{d\mathbf{M}_K d\mathbf{M}_L} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} = \mathbf{D}_{KL} + \mathbf{h}_{KL}^{\text{dso}}, \quad (151)$$

missä diamagneettiset elektroniset operaattorit ovat

$$\mathbf{h}_{BK}^{\text{dia}} = \alpha^2 \frac{e^2}{2m_e} \sum_i \frac{(\mathbf{r}_{iO} \cdot \mathbf{r}_{iK})\mathbf{1} - \mathbf{r}_{iK}\mathbf{r}_{iO}^T}{r_{iK}^3}, \quad (152)$$

$$\mathbf{h}_{KL}^{\text{dso}} = \alpha^4 \frac{e^2}{2m_e} \sum_i \frac{(\mathbf{r}_{iK} \cdot \mathbf{r}_{iL})\mathbf{1} - \mathbf{r}_{iK}\mathbf{r}_{iL}^T}{r_{iK}^3 r_{iL}^3}. \quad (153)$$

Huomattavaa on, että kaavat 150 ja 151 sisältävät ytimeistä riippuvan termin ja näitä numeerisesti huomattavasti pienemmän, elektroneista riippuvan diamagneettisen vuorovaikutustermien (kaavat 152 ja 153). Kaava 150 on seurausta ytimen Zeemanvuorovaikutuksen derivoinnista (kaavan 129 kuudes termi). Kaava 151 kuvaa klassisen dipolisen vuorovaikutuksen kahden magneettisen dipolin välillä (vastaavasti Hamiltonin operaattorin seitsemäs termi). DSO-operaattori tunnetaan diamagneettisena spin-rataoperaattorina (kaava 153).

### 3.9.7 Ramseyyn lausekkeet

Ramseyyn lausekkeet saadaan, kun sijoitetaan edellisissä kappaleissa määritellyt vuorovaikutusoperaattorit toisen kertaluvun yhtälöön 126, jolloin saadaan varjostus- ja

spin-spin-kytkeytymistensoreille lausekkeet

$$\boldsymbol{\sigma}_K = \langle 0 | \mathbf{h}_{BK}^{\text{dia}} | 0 \rangle - 2 \sum_{n_S \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{h}_B^{\text{orb}} | n_S \rangle \langle n_S | (\mathbf{h}_K^{\text{psO}})^T | 0 \rangle}{E_{n_S} - E_0}, \quad (154)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{KL} = \langle 0 | \mathbf{h}_{KL}^{\text{dso}} | 0 \rangle - 2 \sum_{n_S \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{h}_K^{\text{psO}} | n_S \rangle \langle n_S | (\mathbf{h}_L^{\text{psO}})^T | 0 \rangle}{E_{n_S} - E_0} \\ - 2 \sum_{n_T} \frac{\langle 0 | \mathbf{h}_K^{\text{sd}} + \mathbf{h}_K^{\text{fc}} | n_T \rangle \langle n_T | (\mathbf{h}_L^{\text{sd}})^T + (\mathbf{h}_L^{\text{fc}})^T | 0 \rangle}{E_{n_T} - E_0}, \end{aligned} \quad (155)$$

missä  $|n_S\rangle$  tarkoittaa singletti- ja  $|n_T\rangle$  triplettiviritystilaa. Molemmat lausekkeet sisältävät diamagneettisen osan, joka vastaa häiritsemättömän tilan odotusarvoa, sekä paramagneettisen osan, joka vastaa aaltofunktion relaksaatiota vasteena ulkoiseen häiriöön. Varjostus- ja kytkeytymistensorien lausekkeista seuraa mielenkiintoinen ero, sillä varjostuksella ei ole spineistä riippuvaa kontribuutiota lainkaan, kun taas kytkeytymiseen liittyvät paramagneettiset spin-kontribuutiot ovat yleensä hallitsevia.

On myös hyvä huomata, että eristetyllä atomilla  $^1S$ -tilassa varjostustensorilla ei esiinny lainkaan paramagneettista kontribuutiota, mikäli mittarigo on valittu atomin sijaintiin. Tällöin varjostus voidaan kirjoittaa yksinkertaisesti kaavan 13 avulla, joka tunnetaan myös Lambin kaavana. Tämän seurauksena eristetyn atomin varjostus on aina positiivinen.

Lopullinen varjostus- ja kytkeytymistensorien ratkaiseminen riippuu myös valitusta kvanttimekaanisesta menetelmästä, sillä etenkin kaikki tarkimmat menetelmät eivät noudata variaatioperiaatetta (esim. MPx-menetelmät) aaltofunktioiden ratkaisemisen osalta. Kuten HF-teoriassa (kappale 3.3), näiden tensorien ratkaiseminen on mahdollista palauttaa toteuttamaan variaatioperiaatetta Lagrangen menetelmällä. Lisätietoa Lagrangen menetelmän käytöstä sekä kaavoissa 154 ja 155 tarvittavien singletti-/triplettiviritystilojen ratkaisemisesta voi löytää viitteestä [51].

### 3.9.8 Mittarigo-ongelma

Kuten kaavasta 134 nähdään, ulkoisen magneettikentän induktiota  $\mathbf{B}$  kuvaava vektoripotentiaali

$$\mathbf{A}_O(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{O}), \quad (156)$$

ja sen takia myöskään kaavan 129 Hamiltonin operaattori ei ole yksikäsitteisesti määritelty, sillä mittarigo  $\mathbf{O}$  voidaan valita vapaasti toteuttaen silti kaavan 131.

Kaikkien systeemin observaabelien pitäisi olla riippumattomia mittaorigon valinnasta. Tämä riippumattomuus täyttyy vain, jos aaltofunktio muuttuu tietyllä tavalla, kun mittaorigoa siirretään.

Käsitellään aluksi yleistä vektoripotentialin mittaorigon siirtoa. Jokaiselle skalaarifunktiolle  $f(\mathbf{r})$  pätee, että gradientin roottori katoaa

$$\nabla \times \nabla f = 0. \quad (157)$$

Tällöin siirretty vektoripotentiali voidaan kirjoittaa muodossa

$$\mathbf{A}_{O'}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_O(\mathbf{r}) + \nabla f(\mathbf{r}). \quad (158)$$

Vastaavasti aaltofunktio siirtyy

$$\psi'(\mathbf{r}) = \exp[-if(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}), \quad (159)$$

jolloin energian ja muiden suureiden mittainvarianssi säilyy. Tällainen siirto voidaan nyt määrittellä skalaarikolmitulona

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{O} - \mathbf{O}') \cdot \mathbf{r} \quad (160)$$

ja vastaavasti siirretty aaltofunktio saa muodon

$$\psi_{O'}(\mathbf{r}) = \exp \left[ -i \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{O} - \mathbf{O}') \cdot \mathbf{r} \right] \psi_O(\mathbf{r}), \quad (161)$$

missä  $\psi_{O'}(\mathbf{r})$  ja  $\psi_O(\mathbf{r})$  ovat aaltofunktiot, joiden mittaorigot ovat  $\mathbf{O}'$  ja vastaavasti  $\mathbf{O}$ .

Tällainen siirto ei tuota ongelmaa eksaktin aaltofunktion tapauksessa, mutta käytännön laskut tapahtuvat aina approksimatiivisten aaltofunktioiden avulla, jolloin ei ole takeita siitä, että ne siirtyvät korrektisti. Tämän seurauksena mittaorigon invarianssi ei säily koskaan eksaktisti ja lasketut suureet riippuvat mittaorigon valinnasta.

Tähän ongelmaan on kehitetty useita erilaisia ratkaisuja, joissa mittaorigoa siirretään esimerkiksi molekyylin atomien välillä. Näistä eniten käytetyt ovat ”gauge-invariant atomic orbitals” (GIAO) ja ”individual gauge for localized orbitals” (IGLO)-menetelmät. Erona näissä on, että GIAO:ssa siirto aiheuttaa faasikertoimen jokaiselle atomiorbitaalille, kun taas IGLO:ssa vain molekyyliorbitaalit saavat oman faasikertoimen. Kasvatettaessa kantajoukon kokoa GIAO:n on huomattu konvergoituvan nopeammin kuin IGLO:n.<sup>90</sup> Tämän perusteella GIAO:ta voidaan pitää tärkeimpänä

menetelmänä mittaorigo-ongelmaan, minkä takia se käydään lyhyesti läpi seuraavaksi.

GIAO poistaa magneettisten ominaisuuksien riippuvuuden valitusta mittaorigosta. Tämä toteutetaan tekemällä kantafunktioista magneettikentästä riippuvaisia kompleksisella faasikertoimella

$$\begin{aligned} X_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) &= e^{-\frac{i}{c}\mathbf{A}_A \cdot \mathbf{r}} \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \\ \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) &= N e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2}, \\ \mathbf{A}_A &= \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_0). \end{aligned} \tag{162}$$

Nyt nähdään suoraviivaisesti peittointegraalien ja potentiaalienergian riippumattomuus mittaorigon ( $\mathbf{R}_0$ ) valinnasta

$$\begin{aligned} \langle X_A | X_B \rangle &= \langle \phi_A | e^{\frac{i}{c}(\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_B) \cdot \mathbf{r}} | \phi_B \rangle, \\ \langle X_A | \mathbf{V} | X_B \rangle &= \langle \phi_A | e^{\frac{i}{c}(\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_B) \cdot \mathbf{r}} \mathbf{V} | \phi_B \rangle, \\ \mathbf{A}_A - \mathbf{A}_B &= \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B). \end{aligned} \tag{163}$$

Kineettisen energian lauseke on hieman mutkikkaampi, mutta sillekin saadaan mittaorigosta riippumaton lauseke

$$\begin{aligned} \langle X_A | \boldsymbol{\pi}^2 | X_B \rangle &= \langle X_A | (\mathbf{p} + \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0))^2 | X_B \rangle \\ &= \langle \phi_A | e^{\frac{i}{c}(\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_B) \cdot \mathbf{r}} (\mathbf{p} + \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_B))^2 | \phi_B \rangle. \end{aligned} \tag{164}$$

Näin ollen systeemin matriisielementit ja sitä kautta ominaisuudet ovat mittaorigosta riippumattomia, vaikka aaltofunktiosta itsessään tulee nyt mittaorigosta riippuvainen.<sup>63</sup>



## 4 Esimerkkejä

Tässä kappaleessa käsitellään kemiallisten siirtymien laskentaan liittyviä esimerkkejä sekä magneettikentän vaikutusta spektriin. Ennen varsinaisia ab initio -menetelmiä tarkastellaan myös empiiristen menetelmien lähtökohtana oleva lisäysmenetelmä, sillä useimpien ei-kvanttimekaanisten ohjelmistojen algoritmit perustuvat siihen joko kokonaan tai osittain. Ab initio -esimerkkeinä käsitellään puolestaan konformeerejä ja niiden huomioimista laskuissa, luottimen vaikutusta siirtymiin, eri kvanttimekaanisten menetelmien vertailua sekä suhteellisuusteorian huomioimista kemiallisia siirtymiä laskettaessa.

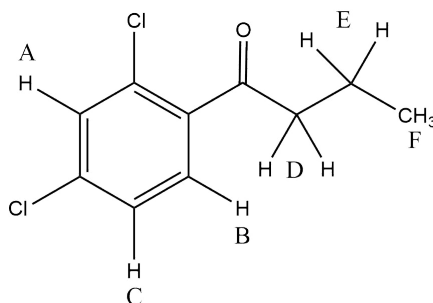
### 4.1 Lisäysmenetelmä

Lisäysmenetelmä on hyvin yksinkertainen ja laskennallisesti nopea menetelmä, mutta useimmiten myös epätarkka harvinaisemmille molekyyille, joilla esiintyy avaruusvälitteisiä vuorovaikutuksia (esim. rengasvirta) tai malli ei sisällä riittävästi kokeellista dataa tutkittaville molekyyille. Menetelmä lähtee liikkeelle määrittämällä jokaiselle kemiallisesti epäekvivalentille protonille aloitusarvon tai ”perussiirtymän”, johon lisätään substituentaista aiheutuvat korjaukset. Esimerkiksi Curphyn–Morrisonin parametrejä käyttäen ensimmäisenä määritellään tutkittavan protonin tyyppi ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  tai  $\text{CH}$ ). Näiden perussiirtymät ovat noin 0,9 ppm, 1,2 ppm ja 1,55 ppm. Tämän jälkeen määritellään kaikkia hiilen  $\alpha$ - ja  $\beta$ -asemissa olevia substituentteja vastaavat korjaukset. Kun perussiirtymä ja korjaukset lasketaan yhteen, saadaan arvioitu kemiallinen siirtymä. Hans Reichin<sup>91,92</sup> kokoamat Curphyn–Morrisonin parametrit ovat liitteissä 2-4.

Taulukoissa 4 ja 5 on esitetty Curphyn–Morrisonin parametrien avulla lasketut  $^1\text{H}$ -siirtymät 2',4'-diklooributyrofenonille (kuva 16) ja trimetoksimetaanille (kuva 17). Menetelmän heikkous näkyy erityisesti, kun useita voimakkaasti elektronegatiivisia ryhmiä on sitoutunut yhteen hiileen, kuten trimetoksimetaanin esimerkistä voidaan huomata.

**Taulukko 4.** Esimerkki Curphyn–Morrisonin parametrien käytöstä 2',4'-diklooributyrofenonin  $^1\text{H}$ -siirtymille

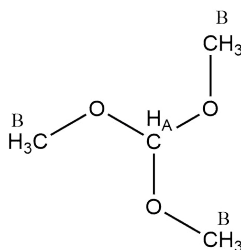
$H_i$	Tyyppi	Laskettu siirtymä	Mitattu siirtymä <sup>93</sup>
A	Aromaattinen	$7,36 + 2 \cdot (-0,02) + 0,1 = 7,42$	7,43
B	Aromaattinen	$7,36 + 2 \cdot (-0,07) + 0,6 = 7,82$	7,409
C	Aromaattinen	$7,36 - 0,02 - 0,13 = 7,31$	7,302
D	$-\text{CH}_2-$	$1,20 + 1,64 = 2,84$	2,897
E	$-\text{CH}_2-$	$1,20 + 0,50 = 1,70$	1,731
F	$-\text{CH}_3$	0,90	0,981



**Kuva 16.** 2',4'-diklooributyrofenoni.

**Taulukko 5.** Esimerkki Curphyn–Morrisonin parametrien käytöstä trimetoksimetaanin  $^1\text{H}$ -siirtymille

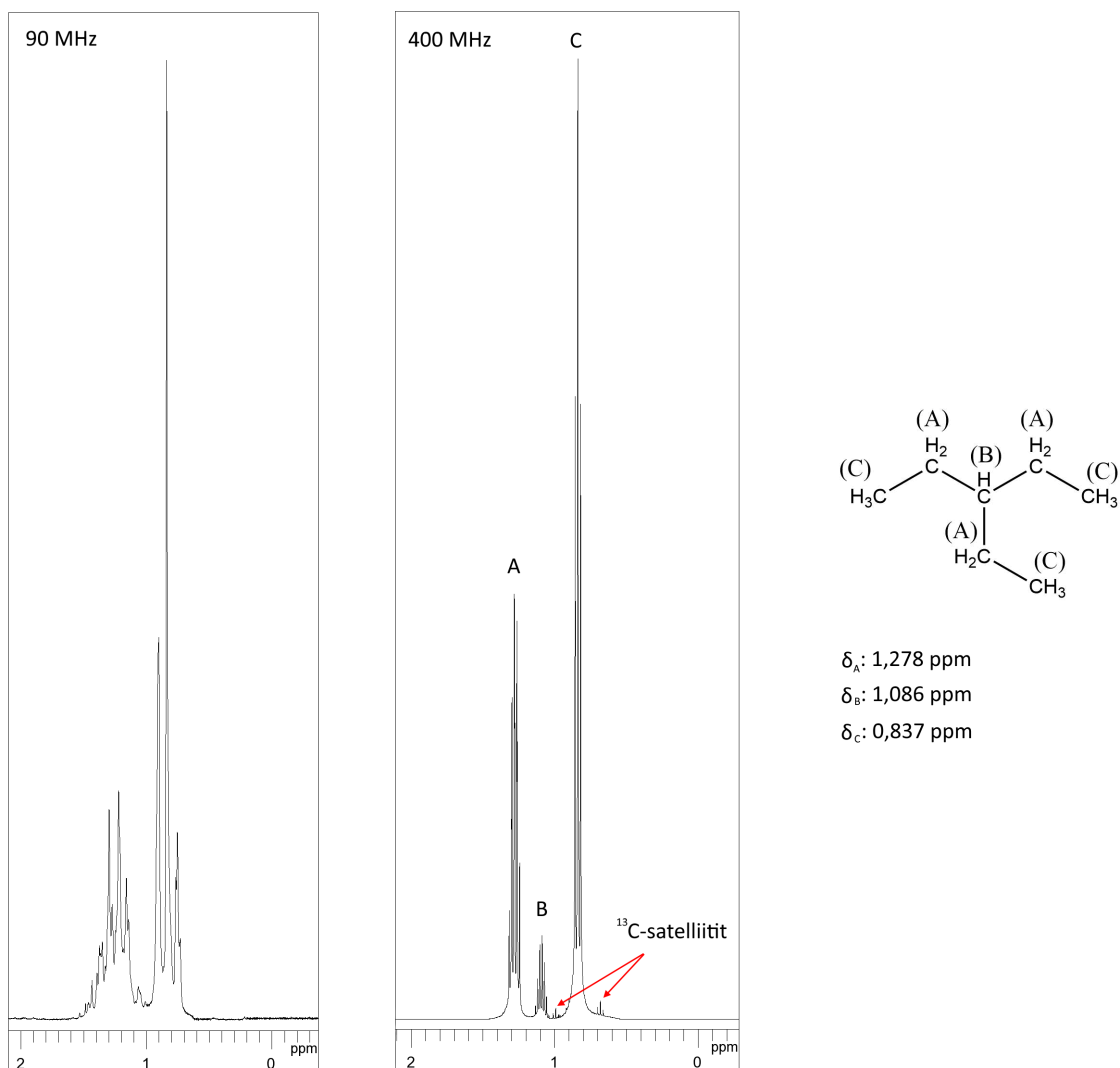
$H_i$	Tyyppi	Laskettu siirtymä	Mitattu siirtymä <sup>94</sup>
A	$>\text{CH}-$	$1,55 + 3 \cdot 2,10 = 7,85$	4,964
B	$-\text{CH}_3$	$0,90 + 2,45 = 3,35$	3,327



**Kuva 17.** Trimetoksimetaani.

## 4.2 Magneettikentän vaikutus

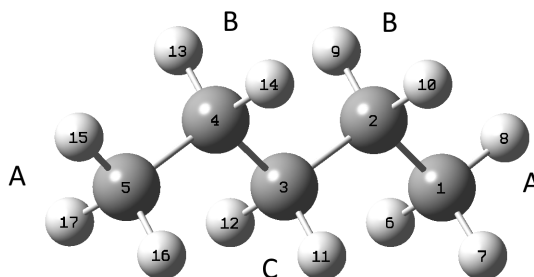
Kuten aiemmin on todettu, kemiallinen siirtymä eri magneettikentissä on vakio ppm-yksiköissä, kun taas  $J$ -kytkeytyminen on vakio Hertzeissä. Tämän takia spektrit eri magneettikentissä poikkeavat hieman toisistaan, kuten voidaan huomata kuvasta 18, jossa on esitetty 3-etyylipentaanin  $^1\text{H}$ -spektrit sekä 90 MHz:n että 400 MHz:n laitteella mitattuna. A- ja B-protonien signaalien tarkkoja paikkoja on hankala selvittää 90 MHz:n laitteella otetusta spektristä ilman tietokoneistettua apua. Tämä on yleistä varsinkin tyydyttyneiden alkaanien  $^1\text{H}$ -siirtymien kohdalla, sillä CH- ja  $\text{CH}_2$ -siirtymät poikkeavat toisistaan vain hieman. Suuremman magneettikentän spektrissä on lisäksi nähtävissä  $^{13}\text{C}$ -satelliittisignaalit, jotka selittyvät  $^1\text{H}$ - ja  $^{13}\text{C}$ -ytimien välisellä  $J$ -kytkeytymisellä.



**Kuva 18.** Magneettikentän vaikutus spektriin 3-etyylipentaanin tapauksessa.

### 4.3 Konformeerit ja niiden huomioiminen laskuissa

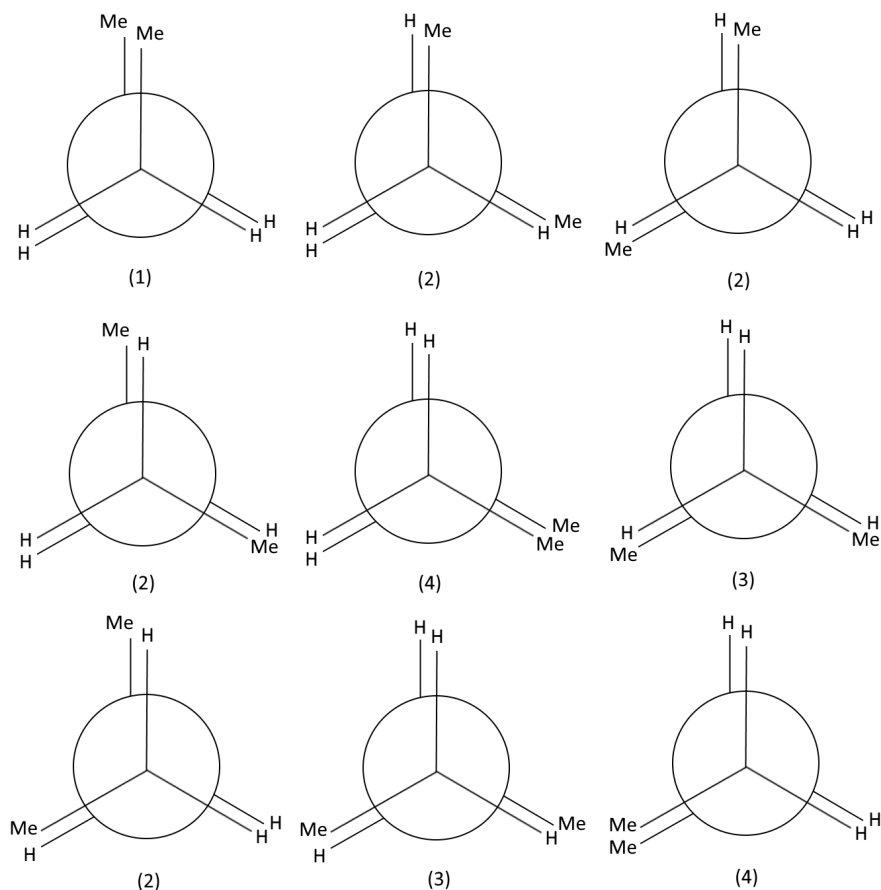
Tässä esimerkissä käsitellään lämpöliikkeen aikaansaamat konformaatiomuutokset ja niiden vaikutus kemiallisiin siirtymiin *n*-pentaanimolekyylin (kuva 19) tapauksessa. Esimerkissä ei ole keskitytty valitsemaan parhaiten kokeellisia tuloksia tuottavaa kvanttimekaanista menetelmää, vaan pikemminkin havainnollistettu konformeerien kemiallisten siirtymien keskiarvoistumista. Teorian tasona on käytetty B3LYP/6-311G(d,p):tä yhdessä PCM-liuotinmallin kanssa kloroformissa sekä rakenteen optimointiin että varjostusvakioiden laskemiseen.



**Kuva 19.** Pentaanin protonien nimeäminen. Kuvaan on merkitty Gaussian-ohjelman antamat indeksit atomeille sekä symmetrian/lämpöliikkeen perusteella annetut kirjaimet eri protonien ryhmille.

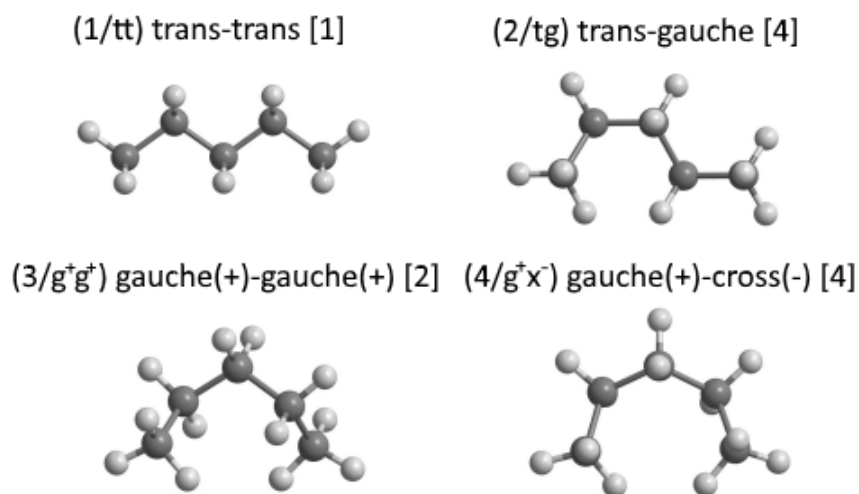
Pentaanimolekyylin konformeerit etsittiin aluksi pyörittämällä sidoksia  $120^\circ$  kerrallaan. Eri konformeerien määrää voidaan karkeasti arvioida kaavalla  $N = \left(\frac{360^\circ}{\theta}\right)^n$ , missä  $\theta$  on valittu astemäärä, jolla sidoksia pyöritetään ja  $n$  on pyöritettävien sidosten määrä. Kaavan avulla pentaanille saadaan  $N = \left(\frac{360^\circ}{120^\circ}\right)^2 = 9$  eri konformeeriä, kun pyöritetään pentaanin kahta keskimmäistä hiilten välistä sidosta. Kuvassa 20 on  $120^\circ$  sidosten pyöriytyksellä (torsioikulmat  $180^\circ$  ja  $\pm 60^\circ$ ) saadut Newmanin projektiot. Näistä osa on identtisiä sekä osa on toistensa peilikuvia ja siten isomorfisia keskenään. Esitetyistä konformeereista valittiin vain toisistaan poikkeavat konformeerit, joille suoritettiin rakenteen optimointi ja ne nimettiin pienienenergisisimmästä suurimpaan luvuilla 1-4. Rakenteen optimoinnin antamat torsioikulmat kuitenkin poikkesivat Newmanin projektioidissa käytetyistä, minkä seurauksena konformeeri 4:n degeneraatioaste nousi neljään.

Konformeerit voidaan nimetä myös kuten Tasi *et al.*<sup>95</sup> eli kahden CCCC-torsioikulman mukaan. Tällöin konformeeri 1 voidaan nimetä *tt* (trans-trans) ja vastaavasti konformeeri 2:n neljä isomorfista konformeeriä ovat  $tg^+$ ,  $tg^-$ ,  $g^+t$  ja  $g^-t$ , missä  $g^\pm$  vastaa ”*gauche*”-torsioikulmaa, joka on noin  $\pm 60^\circ$ . Konformeerin 3 isomorfiset konformeerit ovat  $g^+g^+$  ja  $g^-g^-$  sekä konformeerin 4 isomorfiset konformeerit ovat  $x^-g^+$ ,  $x^+g^-$ ,  $g^-x^+$  ja  $g^+x^-$ , missä  $x$  viittaa torsioikulman olevan lähes kohtisuorassa (n.  $\pm 90^\circ$ ).



**Kuva 20.** Pentaanimolekyylin eri konformeerit Newmanin projektioina ennen kvanttimekaanista rakenteen optimointia. Huomaa, että projektiossa on tasoa vastaan kohtisuorassa keskimmäiset kolme hiiltä tavanomaisen kahden sijaan. Tämän takia konformeerit 1 ja 4 ovat epäisomorfisia keskenään.

Kuvassa 21 on esitetty tällä tavalla nimetyt pentaanin epäisomorfiset konformeerit kolmeulotteisina.



**Kuva 21.** Pentaanin epäisomorfiset konformeerit.<sup>96</sup> Hakasuluissa on esitetty lisäksi degeneraatioasteet.

Taulukossa 6 on pentaanin eri konformeerien keskiarvoistetut isotrooppiset varjostusvakiot protoneille,  $^1\text{H}$ -siirtymät, Gibbsin vapaaenergiat, sekä konformeerien runsaudet huoneenlämpötilassa.  $^1\text{H}$ -siirtymät on laskettu TMS:n (31,9871 ppm) ja konformeerien varjostusvakioiden erotuksesta. Konformeerien runsaudet on laskettu kaavan 16 avulla, missä degeneraatioasteet huomioiden konformeeeri 1 on huomioitu kerran, konformeerit 2 ja 4 neljästi sekä konformeeeri 3 kahdesti. Vastaavasti kaavaa 17 on käytetty Boltzmann-keskiarvoistettujen siirtymien laskemiseen ja tämä on ilmoitettu taulukossa 6 ”Laskettu”. Erityisesti kannattaa huomioida, että konformeerin 1 runsaus on alle 40% huoneenlämpötilassa, kun taas konformeeeri 2:n runsaus on 60%. Tämä on seurausta konformeeeri 1:n korkeasta symmetriasta (vain yksi huomioitava konformeeeri) ja pienestä energiaerosta näiden konformeerien välillä.

**Taulukko 6.** Pentaanin eri konformeerien protoni- ja ryhmäkohtaiset isotrooppiset varjostusvakiot,  $^1\text{H}$ -siirtymät, Gibbsin vapaaenergiat ja konformeerien degeneraatioasteilla painotetut runsaudet

Konformeeeri	$\text{H}_i$	$\sigma_{\text{iso}}/(\text{ppm})^{\text{a}}$	$\delta/(\text{ppm})^{\text{a}}$	$\Delta G/(\text{kJ/mol})^{\text{b}}$	$p/(\%)^{\text{c}}$		
1/ <i>tt</i>	6	31,0767	30,9850	1,0021	0	36,9	
	7	31,0767					
	8	30,8017					
	15	30,8017					
	16	31,0767					
	17	31,0767					
	9	30,6316	30,6316	1,3555			
	10	30,6316					
	13	30,6316					
	14	30,6316					
	11	30,7409	30,7409	1,2462			
	12	30,7409					
	2/ <i>tg</i>	6	30,8455	31,0180			0,9691
		7	31,3204				
8		30,9304					
15		30,7736					
16		31,1022					
17		31,1359					
9		30,6562	30,5685	1,4186			
10		30,3469					
13		30,3405					
14		30,9302					
11		30,4769	30,6291	1,3580			
12		30,7813					

Jatkuu seuraavalla sivulla. . .

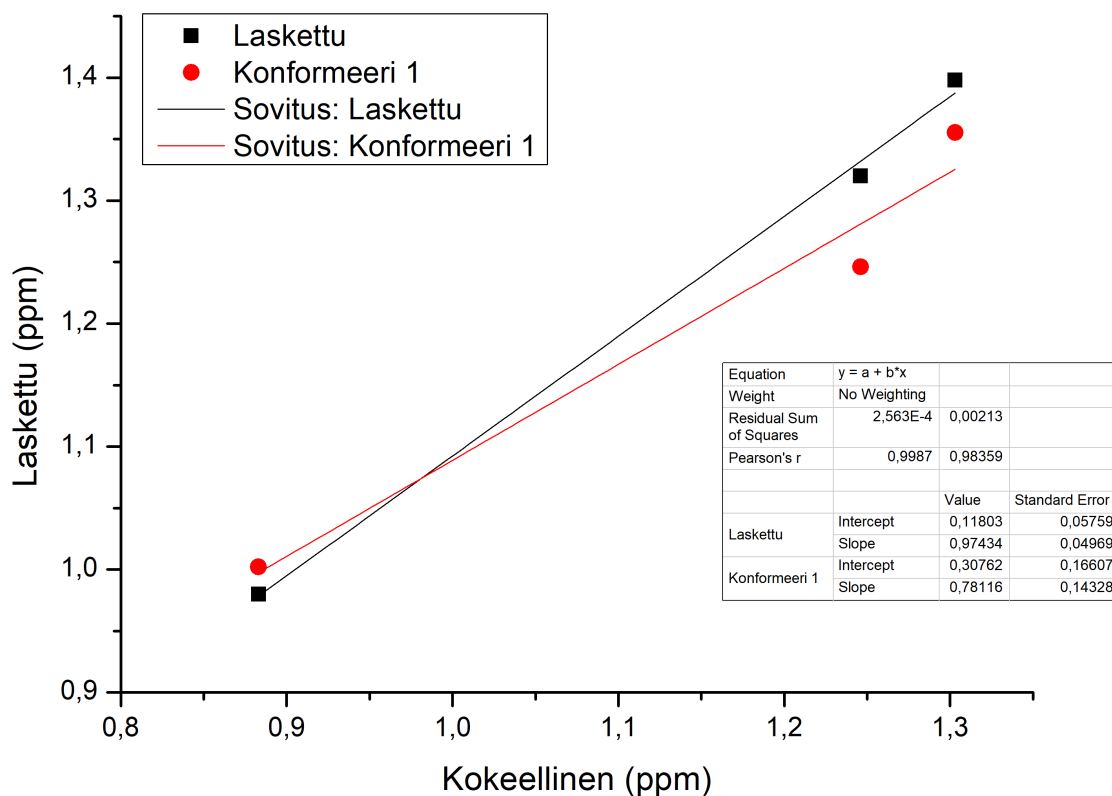
... jatkuu edelliseltä sivulta

Konformeeri	H <sub>i</sub>	σ <sub>iso</sub> /(ppm) <sup>a</sup>	δ/(ppm) <sup>a</sup>	ΔG/(kJ/mol) <sup>b</sup>	p/(%) <sup>c</sup>	
3/g <sup>-</sup> g <sup>-</sup>	6	30,8735	31,0898	0,8973	8,551	2,3
	7	31,4231				
	8	30,9727				
	15	30,9727				
	16	30,8735				
	17	31,4231				
	9	30,4119	30,4975	1,4896		
	10	30,5831				
	13	30,5831				
	14	30,4119	30,5079	1,4792		
	11	30,5079				
	12	30,5079				
4/g <sup>-</sup> x <sup>-</sup>	6	31,0978	30,9360	1,0511	13,017	0,8
	7	30,7935				
	8	30,8859				
	15	30,8764				
	16	30,7718				
	17	31,1905				
	9	30,2787	30,4720	1,5151		
	10	30,7072				
	13	30,3172				
	14	30,5848	30,5284	1,4587		
	11	30,9157				
	12	30,1410				
Laskettu <sup>d</sup>	A			0,980		
	B	-	-	1,398	-	-
	C			1,320		
Kokeellinen <sup>97</sup>	A			0,883		
	B	-	-	1,303	-	-
	C			1,246		

<sup>a</sup> Varjostusvakiot ja <sup>1</sup>H-siirtymät on keskiarvoistettu ryhmittäin (A, B ja C)<sup>b</sup> Suhteessa konformeeriin 1<sup>c</sup> Huoneenlämpötilassa<sup>d</sup> Boltzmann-keskiarvoistetut <sup>1</sup>H-siirtymät

B3LYP-funktioaali ja monet muut DFT-menetelmät aliarvioivat varjostusvakioiden arvot aiheuttaen systemaattista virhettä.<sup>98,99</sup> Tämän takia tulosten tarkkuutta kannattaa vertailla lineaarisen sovituksen kautta, minkä avulla voidaan poistaa lineaarisen systemaattisen virheen vaikutus tai ainakin vähentää sitä, mikäli syste-

maattinen virhe on epälineaarinen. Kuvassa 22 on kuvaaja kokeellisten ja laskettujen siirtymien välisestä sovituksesta. Kuvassa on myös vertailukohtana konformeeri 1:n siirtymät. Kuvasta nähdään, että kaikkien konformeerien painotetut siirtymät poikkeavat sovituksesta paljon vähemmän kuin pelkän konformeeri 1:n siirtymät. Tästä voidaan tehdä johtopäätös, että pelkästään alimman energian konformeeri ei tuota luotettavia laskettuja siirtymiä pentaanille.

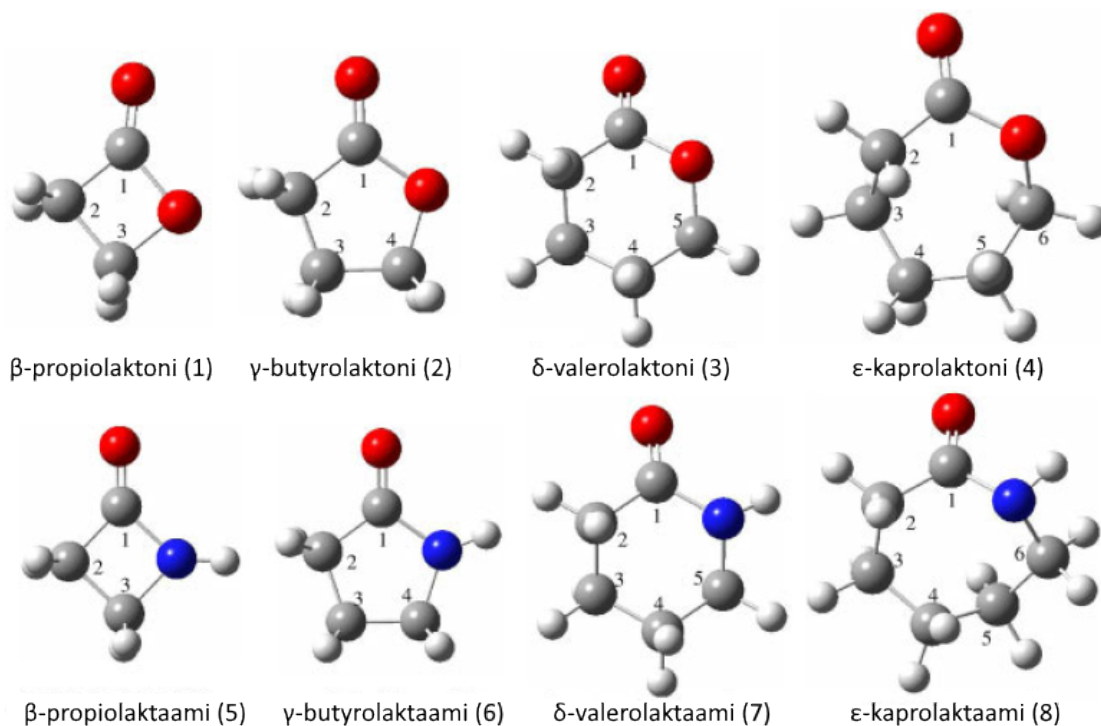


**Kuva 22.** Kokeellisten ja laskennallisten  $^1\text{H}$ -siirtymien sovitus Boltzmannkeskiarvoistetuille konformeereille (Laskettu) ja pienienergisimmälle konformeerille (Konformeeri 1).

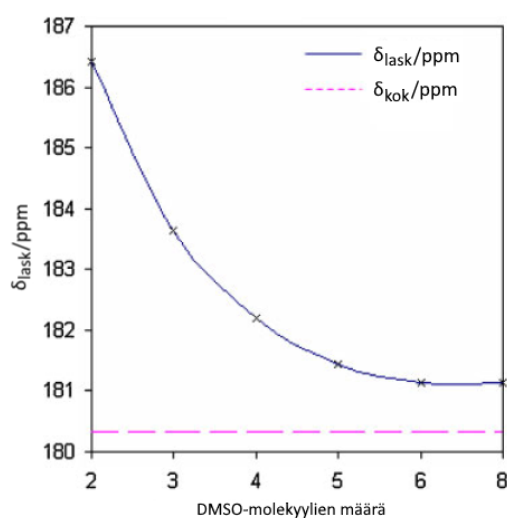
#### 4.4 Liuottimen vaikutus

Faska *et al.*<sup>100</sup> tutkivat liuottimen vaikutusta laktonien ja laktaamien  $^1\text{H}$ - ja  $^{13}\text{C}$ -siirtymiin. Tutkimukseen valittiin biologisesti mielenkiintoisia molekyyliä, joita esiintyy muun muassa lääkkeissä ja antibiooteissa. Näiden rakenteet on esitetty kuvassa 23. Molekyylit optimoitiin B3LYP/6-311+G(d,p)-tasolla yhdessä PCM-liuotinmallin sekä 0-8 eksplisiittisen liuotinmolekyylin kanssa 17 eri liuottimessa. Kemialliset siirtymät laskettiin samalla teorian tasolla GIAO-menetelmällä ja referenssinä käytettiin TMS:ää. Kuvassa 24 nähdään eksplisiittisten DMSO-liuotinmolekyyliden määrän vaikutus  $\gamma$ -butyrolaktonin karbonyylihiilen  $^{13}\text{C}$ -siirtymään ja vastaavasti kuvassa 25 asetonimolekyyliden määrän vaikutus  $\gamma$ -butyrolaktaamin karbonyylihiilen  $^{13}\text{C}$ -siirtymään.

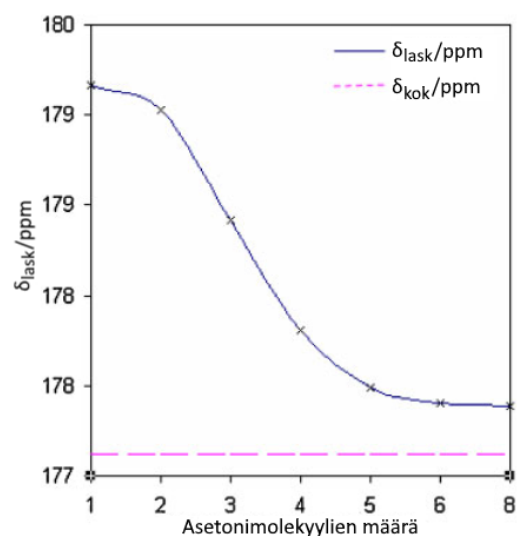




**Kuva 23.** Molekyylirakenteet laktaaneille (1-4) ja laktaameille (5-8).



**Kuva 24.**  $\gamma$ -butyrolaktonin karbonyylihiilen laskennalliset  $^{13}\text{C}$ -siirtymät eksplisiittisten DMSO-molekyylien määrän funktiona. Kokeellinen arvo on merkitty katkoviivalla. ©Uudelleenjulkaistu 2019 John Wiley and Sons luvalla.



**Kuva 25.**  $\gamma$ -butyrolaktaamin karbonyylihiilen laskennalliset  $^{13}\text{C}$ -siirtymät eksplisiittisten asetonimolekyylien määrän funktiona. Kokeellinen arvo on merkitty katkoviivalla. ©Uudelleenjulkaistu 2019 John Wiley and Sons luvalla.

Kaikkien molekyylien ensimmäisen liuotinkehän todettiin pääasiassa olevan täysi kuudella liuotinmolekyylillä. Liitteessä 5 on esitetty laktonien kokeelliset ja lasketut siirtymät kuudella eksplisiittisellä liuotinmolekyylillä yhdessä PCM-mallin kanssa epäaromaattisissa liuottimissa ja liitteessä 6 on esitetty vastaavat arvot aromaattisissa liuottimissa. Lisäksi vastaavat arvot laktaameille on esitetty liitteissä 7 ja

8. Liitteistä voidaan nähdä, että laskennalliset tulokset vastaavat hyvin kokeellisia arvoja.

Faska *et al.* tarkastelivat tämän lisäksi laskennallisten ja kokeellisten tulosten yhtäpitävyyttä lineaarisen solvatokromaattisen mallin kanssa. Solvatokromaattisen mallin<sup>101</sup> mukaan havaitulle kemialliselle siirtymälle laimeassa liuoksessa pätee

$$\begin{aligned}\delta(X,Y) &= \delta(X,c\text{-C}_6\text{H}_{12}) + s^X(\pi_Y^* + d^X\eta_Y) + a^X\alpha^Y + b^X\beta_Y \\ \Delta\delta(X,Y) &= s^X(\pi_Y^* + d^X\eta_Y) + a^X\alpha^Y + b^X\beta_Y,\end{aligned}\tag{165}$$

missä  $\delta(X,Y)$  on ytimen  $X$  siirtymä liuottimessa  $Y$  ja  $\delta(X,c - \text{C}_6\text{H}_{12})$  on vastaava siirtymä sykloheksaanissa (referenssiluotin, jolle kaikki deskriptorit ovat nollia). Empiirinen  $\pi_Y^*$ -parametri kuvaa liuottimen dipolisuus-polaroituvuusasteikkoa, kun taas  $\eta_Y$ -parametri on polarisoituvuuskorjaustermi polyklooratuille ( $\eta_Y = 0,5$ ) ja aromaattisille ( $\eta_Y = 1,0$ ) liuottimille.  $\alpha$ - ja  $\beta_Y$ -asteikot kuvaavat liuoksen happamuutta/emäksisyyttä ja siten sen kykyä toimia vetysidoksen luovuttajana/vastaanottajana. Kertoimet  $s^X$ ,  $a^X$  ja  $b^X$  kuvaavat  $\delta(X,Y)$ :n herkkyyttä näille vuorovaikutuksille.  $s^X d^X$ -kerroin kuvaa vastaavasti herkkyyttä polarisoituvuuskorjaukselle. Taulukossa 7 on julkaisuun valittujen liuottimien kokeelliset parametrit, joiden avulla kemiallisten siirtymien erotukset ( $\Delta\delta(X,Y)$ ) sovitettiin solvatokromaattisen mallin yhtälöön 165. Sovitukset aromaattisissa ja epäaromaattisissa liuottimissa tehtiin erikseen.

**Taulukko 7.** Liuottimien parametrit  $\pi^*$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  ja  $\eta$ <sup>102</sup>

Liuotin	$\pi^*$	$\beta$	$\alpha$	$\eta$
Sykloheksaani	0,00	0,00	0,00	0,00
Dietyylieetteri	0,27	0,47	0,00	0,00
Tetrakloorimetaani	0,28	0,00	0,00	0,50
Tetrahydrofuraani	0,58	0,55	0,00	0,00
Butyronitrili	0,71	0,00	0,00	0,00
Asetoni	0,71	0,48	0,08	0,00
1,2-dikloorietaani	0,81	0,00	0,00	0,50
Propyleenikarbonaatti	0,83	0,40	0,00	0,00
Dimetyyliformamidi	0,88	0,69	0,00	0,00
Dimetyylisulfoksidi	1,00	0,76	0,00	0,00
Tolueeni	0,54	0,11	0,00	1,00
Bentseeni	0,59	0,10	0,00	1,00
Fluoribentseeni	0,62	0,07	0,00	1,00
Anisoli	0,73	0,22	0,00	1,00
Asetofenoni	0,90	0,49	0,00	1,00
Bentsonitrili	0,90	0,41	0,00	1,00
Nitrobentseeni	1,01	0,39	0,00	1,00

Faska *et al.* tekemien multilineaaristen sovitusten (kts. alkuperäinen julkaisu<sup>100</sup>) perusteella <sup>13</sup>C-siirtymät voidaan sovittaa pelkkää  $\pi_Y^*$ -parametriä käyttäen, mikä antaa erinomaisen korrelaatiokertoimen sekä laskennallisten ja kokeellisten herkkyyksker-

mien suhteeksi  $s_{\text{lask}}^X/s_{\text{kok}}^X \approx 1$ .  $^1\text{H}$ -siirtymien sovituksen  $\beta$ -parametri oli kuitenkin välttämätön kuvaamaan liuottimen vaikutusta.  $^{13}\text{C}$ -ytimistä herkimpiä liuottimen vaikutukselle olivat karbonyylihiili ja  $\alpha$ -asemassa sijaitseva hiili. Laktaamien protonien tapauksessa suurin vaikutus liuottimella oli NH-protoneihin siirtymiin, joita seurasivat  $\alpha$ -aseman protonit. Laktonien tapauksessa herkimpiä olivat  $\alpha$ -aseman protonit.

Tutkielman aiheen kannalta olennaisimpana asiana voidaan pitää kuuden eksplisiittisen liuotinmolekyylin (ts. yksi täysinäinen liuotinkehä)+PCM-mallin kykyä antaa kokeellisiin tuloksiin verrattavia kemiallisia siirtymiä. Erityisen ongelman puhtaille implisiittisille malleille muodostavat molekyylit poolisessa liuotimessa, joista esimerkkinä kuvassa 24 oleva karbonyylihiilen siirtymä poikkeaa n. 5,5 ppm käyttäessä kahta eksplisiittistä liuotinmolekyylä yhdessä PCM-mallin kanssa. Tulos kuitenkin lähestyy kokeellista arvoa eksplisiittisiä DMSO-liuotinmolekyylejä lisätessä.

## 4.5 Menetelmien vertailu

Teale *et al.* vertailivat julkaisussaan<sup>98</sup> eri menetelmien tarkkuuksia varjostusvakioiden ja spin-rotaatiokytkeytymisten (ydinspin kytkeytynyt molekyylin pyörimisliikkeeseen) laskemisessa. Tuloksia verrattiin kokeellisiin arvoihin ja empiirisiin tasapainoarvoihin, jotka saatiin vähentämällä laskennallisesti saadut rotaatiovärähdykskontribuutiot kokeellisista arvoista. Rotaatiovärähdykskorjaukset laskettiin B3LYP/aug-cc-pCVTZ-teorian tasolla. Tähän esimerkkiin on koostettu julkaisun  $^1\text{H}$ - ja  $^{13}\text{C}$ -varjostusvakioiden tulokset eri menetelmillä (taulukot 8 ja 9). Varjostusvakiot laskettiin RHF- (restricted Hartree–Fock), CCSD- ja CCSD(T)-menetelmillä ja aug-cc-pCVQZ-kantajoukolla. Lisäksi julkaisussa laskettiin CBS-rajaaan ekstrapoloitu varjostusvakion arvo CCSD(T)-menetelmällä aug-cc-pCVQZ- ja aug-cc-pCVTZ-kantajoukkojen avulla käyttäen kaavoja 166 ja 167:

$$P_{\text{HF},\infty} = \frac{P_{\text{HF},X} \exp(\alpha X) - P_{\text{HF},Y} \exp(\alpha Y)}{\exp(\alpha X) - \exp(\alpha Y)}, \quad (166)$$

missä  $\alpha = 1,63$  ja  $P_{\text{HF},X/Y}$  on ominaisuus (varjostusvakio) laskettuna HF-teorialla sekä kantajoukolla aug-cc-pCV(X/Y)Z, jossa  $X = 4$  (Q),  $Y = 3$  (T).

$$P_{\infty} = P_{\text{HF},\infty} + \frac{X^3 P_{\text{Korr.},X} - Y^3 P_{\text{Korr.},Y}}{X^3 - Y^3}, \quad (167)$$

missä  $P_{\text{Korr.},X/Y}$  on vastaavasti CCSD(T)-menetelmällä laskettu ominaisuus.

**Taulukko 8.** Absoluuttiset lasketut ja kokeelliset isotrooppiset  $^1\text{H}$ -varjostusvakiot (ppm) Teale *et al.* julkaisussaan<sup>98</sup> tutkimille molekyyleille. Lasketut varjostusvakiot on laskettu RHF-, CCSD- ja CCSD(T)-menetelmillä aug-cc-pCVQZ-kantajoukolla. Ekstrapoloitu aug-cc-pCV[TQ]Z-tulos on saatu, kuten tekstissä on kerrottu. Rotatiovärähdykskorjaukset on laskettu B3LYP/aug-cc-pCVTZ-teorian tasolla.

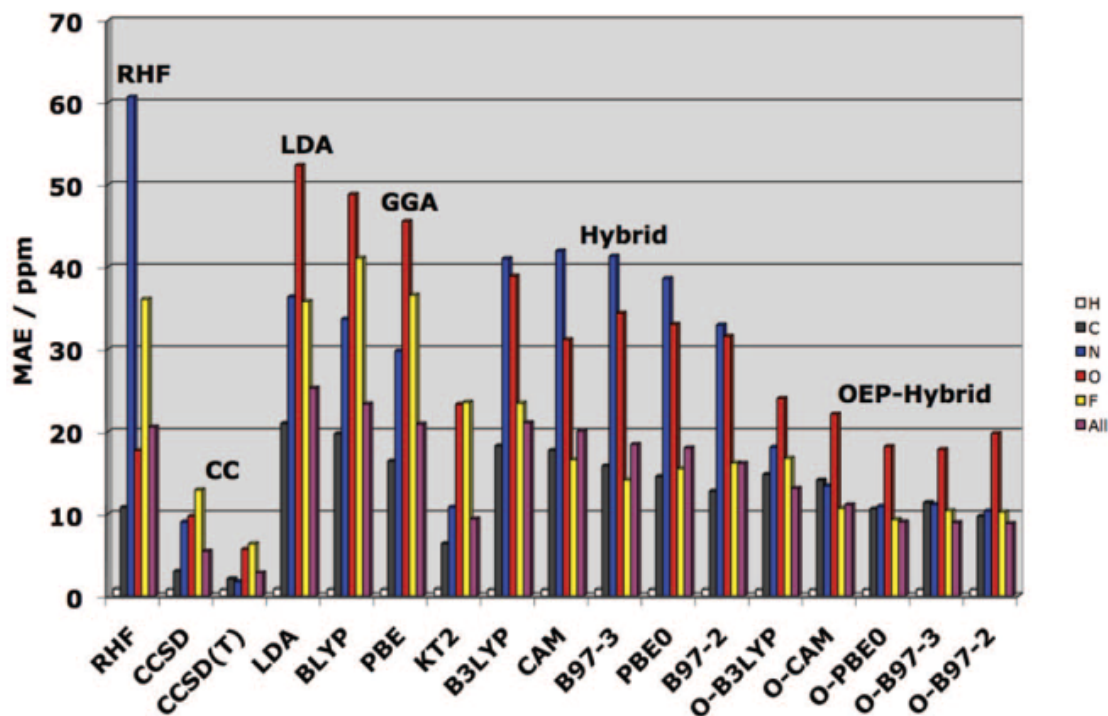
Molekyyli	RHF	CCSD	CCSD(T)	Ekstrap.	Kok. <sup>a</sup>	Vär.	Kok. tas.
HF	28,25	28,89	28,96	28,83	28,51	-0,33	28,84
H <sub>2</sub> O	30,59	30,75	30,77	30,65	30,05	-0,52	30,57
HCN	29,24	29,12	29,04	29,01	27,78	-0,76	28,54
HOF	19,09	19,91	19,72	19,57	18,511	-0,74	19,25
NH <sub>3</sub>	31,65	31,54	31,52	31,44	30,68	-0,61	31,29
H <sub>2</sub> CO	22,51	22,21	22,02	21,99	18,3	-0,51	18,81
CH <sub>4</sub>	31,58	31,38	31,35	31,30	30,61	-0,63	31,24
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	26,22	26,16	26,10	26,05	25,43	-0,53	25,96
CH <sub>3</sub> F	27,93	27,51	27,40	27,35	26,6	-0,63	27,23
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ,H <sub>1</sub>	24,10	24,46	24,42	24,37	24,0	-0,50	24,50
sykloprop.,H <sub>3</sub>	30,95	30,77	30,70	30,64	30,1	-0,69	30,79
FCCH	30,55	30,55	30,54	30,49	31,9	-1,00	32,9
H <sub>2</sub> S	30,56	30,56	30,55	30,45	30,53	-0,41	30,94
HCP	30,13	29,73	29,59	29,56	-	-0,93	-
HFCO	24,41	24,04	23,90	23,86	-	-0,48	-
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O	29,39	29,31	29,27	29,19	31,29	-0,40	31,69
keteeni							
LiH	26,59	26,58	26,57	26,58	25,7	-0,10	25,80
H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O	29,73	29,30	29,19	29,14	30,95	-0,65	31,60
oksiraani							

<sup>a</sup> Kokeellinen data on muutettu absoluuttiseksi varjostukseksi käyttäen  $\sigma(\text{H})_{\text{TMS}}^{\text{neste}} = 33,485$  ppm,  $\sigma(\text{H})_{\text{CH}_4}^{\text{kaasu}} = 30,61$  ppm ja  $\sigma(\text{H})_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{neste}} = 35,790$  ppm.

**Taulukko 9.** Absoluuttiset lasketut ja kokeelliset isotrooppiset  $^{13}\text{C}$ -varjostusvakiot (ppm) Teale *et al.* julkaisussaan<sup>98</sup> tutkimille molekyyleille. Lasketut varjostusvakiot on laskettu RHF-, CCSD- ja CCSD(T)-menetelmillä aug-cc-pCVQZ-kantajoukolla. Ekstrapoloitu aug-cc-pCV[TQ]Z-tulos on saatu, kuten tekstissä on kerrottu. Rotatiovärähdyskorjaukset on laskettu B3LYP/aug-cc-pCVTZ-teorian tasolla.

Molekyyli	RHF	CCSD	CCSD(T)	Ekstrap.	Kok. <sup>a</sup>	Vär.	Kok. tas.
CO	-26,63	-0,95	4,03	2,24	0,9	-2,42	3,32
HCN	70,56	83,44	85,71	84,58	82,0	-2,44	84,44
H <sub>2</sub> CO	-7,87	2,03	3,36	1,53	-0,5	-4,21	3,71
CH <sub>4</sub>	194,98	198,81	199,25	198,93	195,0	-3,74	198,74
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	59,51	69,19	70,83	69,71	64,4	-5,34	69,74
CH <sub>3</sub> F	125,02	123,71	122,96	122,15	116,7	-5,13	121,83
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ,C <sub>1</sub>	70,75	83,06	84,72	83,69	84	-6,56	90,56
sykloprop.,C <sub>3</sub>	193,28	192,97	192,61	192,10	190,4	-5,51	195,91
FCCH,C <sub>H</sub>	176,47	179,47	180,58	179,86	168,9	-5,30	174,20
C <sub>F</sub>	100,82	101,45	100,86	100,06	93,9	-5,27	99,17
FCN	75,26	82,16	83,27	82,24	-	-1,44	-
HCP	13,31	34,51	38,87	37,55	32,97	-4,35	37,32
HFCO	33,43	39,67	40,98	39,63	-	-2,43	-
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O,C <sub>H</sub>	189,32	192,81	193,93	193,32	184,5	-2,91	187,41
keteeni,C <sub>O</sub>	-14,87	-6,26	-4,76	-6,34	-7,0	-2,32	-4,68
OCS	7,33	25,05	31,43	30,18	30	-2,13	32,13
H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O oksiraani	155,44	154,57	153,94	153,20	147,9	-5,41	153,31

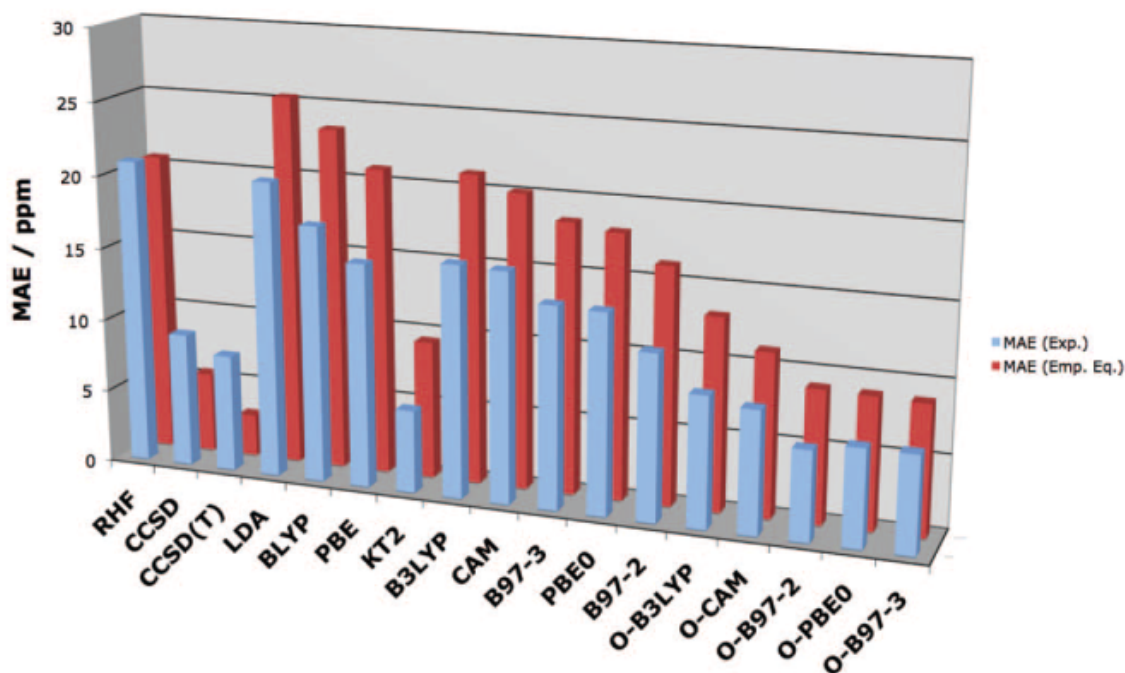
<sup>a</sup> Kokeellinen data on muutettu absoluuttiseksi varjostukseksi käyttäen  $\sigma(C)_{\text{TMS}}^{\text{neste}} = 186,97$  ppm ja  $\sigma(C)_{\text{bentseeni}}^{\text{neste}} - \sigma(C)_{\text{TMS}}^{\text{neste}} = -128,1$  ppm.



**Kuva 26.** Teale *et al.* julkaisussaan tutkimien molekyylien ytimien absoluuttisten varjostusvakioiden keskipoikkeamat verrattuna kokeellisiin tasapainoarvoihin ppm-yksiköissä. Ytimet: H (valkoinen), C (harmaa), N (sininen), O (punainen), F (keltainen) ja kaikki ytimet (lila). ©Uudelleenjulkaistu 2019 AIP Publishing:n luvalla.<sup>98</sup>

Lisäksi Teale *et al.* vertailivat myös eri DFT-menetelmien tarkkuuksia verrattuna kokeellisiin tasapainoarvoihin. Vertailuun otettiin puhtaat DFT-funktionaalit LDA ja GGA (BLYP, PBE ja KT2) sekä hybridifunktionaalit (B3LYP, B97-2, B97-3, PBE0 ja CAM-B3LYP) ja näiden optimoidut versiot. Tiheysfunktioaalien optimoidut versiot saatiin optimoidun efektiivisen potentiaalin -menetelmällä<sup>103,104</sup> (optimized-effective-potential, OEP), joiden laskemiseksi käytettiin Yangin ja Wun<sup>105,106</sup> kehittämää algoritmia. Kuvaan 26 on koottu keskipoikkeamat (MAE) eri ytimille ja menetelmille. Kaikkien ytimien arvojen keskipoikkeamia verrattiin sekä kokeelliseen arvoon että kokeelliseen tasapainoarvoon (kuva 27).

Johtopäätöksissä todetaan ekstrapoloidun CCSD(T)/aug-cc-pCV[TQ]Z-teorian tasolla laskettujen varjostusvakioiden olevan pääosin sopusoinnussa mitattujen arvojen kanssa. Eri DFT-menetelmillä päästään pääasiassa hieman parempiin tuloksiin kuin HF-teorialla, mutta CCSD- ja CCSD(T)-menetelmien verrattavaan tarkkuuteen ja luotettavuuteen pääseminen on ongelmallista. Pääosin DFT-menetelmät aliarvioivat hieman varjostusvakioita ja värähdyskorjausten huomioonottaminen heikentää näiden menetelmien ja kokeellisten tulosten yhtäpitävyyttä. Toisin on kuitenkin korrelaatiomenetelmien kanssa, joille värähdyskorjauksen huomioiminen parantaa tulosten yhtäpitävyyttä.



**Kuva 27.** Teale *et al.* julkaisussaan tutkimien molekyylien kaikkien ytimien absoluuttisten varjostusvakioiden keskipoikkeamat verrattuna kokeellisiin arvoihin (sininen) ja kokeellisiin tasapainoarvoihin (punainen) ppm-yksiköissä. ©Uudelleenjulkaistu 2019 AIP Publishing:n luvalla.<sup>98</sup>

DFT-menetelmissä GGA-funktionaalit (erityisesti KT2) parantavat selkeästi tuloksia verrattuna LDA-funktionaaleihin. RHF-menetelmän vaikeudet periytyvät hybridifunktionaaleille typen varjostusvakioita laskettaessa, mutta muiden ytimien kohdalla tulokset parantuvat selkeästi verrattuna LDA-funktionaaleihin. OEP-hybridifunktionaalien tulokset kohentuvat edelleen verrattuna muiden funktionaalien tuloksiin.

Yleisenä huomiona voidaan lisäksi todeta, että  $^1\text{H}$ -varjostusvakiot eivät juurikaan tarkennu korrelaatiomenetelmien avulla, mutta muiden ytimien kohdalla elektronikorrelaation merkitys on huomattava.

## 4.6 Relativistiset korjaukset

Visscher *et al.* tutkivat julkaisussaan<sup>107</sup> relativistisen menetelmän vaikutusta vetyhalidien kemiallisiin siirtymiin ja kytkeytymisvakioihin. Julkaisussa verrattiin näitä relativistisia tuloksia myös epärelativistisiin sekä relativistisilla termeillä korjattuihin epärelativistisiin tuloksiin. Relativistisena menetelmänä käytettiin nelikomponenttista toisen kertaluvun analyttistä häiriöteoriaa satunnaisfaasiapproksimaatioksi (random phase approximation, RPA)<sup>108</sup> muotoiltuna käyttäen Dirac–Coulomb–Hamiltonin operaattoriin perustuvaa DHF-menetelmää. Relativistiset korjaustermit, joilla epärelativistisia tuloksia korjattiin, saatiin laskettua Vaara *et al.*<sup>109</sup> ja Fukui *et*

*al.*<sup>110</sup> raportoimien vasteteorioiden avulla. Varjostusvakioiden laskemiseen käytettiin yhteistä mittaorigo -formalismia (engl. common gauge) sijoitettuna halogeeniytimeen. Epärelativistisena vertailukohtana käytettiin lisäksi Londonin orbitaali -formalismia (ts. GIAO-menetelmää) mittaorigoriippuvuuden tutkimiseen. Laskut suoritettiin käyttäen kokeellisia tasapainogeometrioita<sup>111</sup> lukuun ottamatta HF-molekyylä, jolle käytettiin Sund *et al.* raportoimaa laskennallista geometriaa.<sup>112</sup> Kantajoukko- na käytettiin bromille ja jodille relativistisesti optimoituja kantafunktioita käyttäen tasavälisesti (engl. even tempered) generoivaa kaavaa kuten heidän edellisessä julkaisussaan.<sup>113</sup> Fluorille, kloorille ja vedylle käytetyt kantajoukot perustuivat olennaisesti Dunningin ja Woonin kontraktoimattomiin cc-pVTZ-kantajoukkoihin.<sup>114,115</sup> Relativistisissa laskuissa käytettiin isotrooppista Gaussin varausjakaumaa mallintamaan äärellisen kokoista ydintä elektrostaattisissa vuorovaikutuksissa elektronien ja ytimien välillä.<sup>113</sup> Ytimien magneettisten momenttien vuorovaikutuksille ytimet mallinnettiin kuitenkin pistemäisinä magneettisina dipoleina. Vertailun vuoksi spin-ratakytkeytymisen vaikutusta epärelativistisiin varjostuksiin tutkittiin neliöllisten Fermin kontakti- ja spin-dipolivastefunktioiden avulla sekä lineaarisen skalaarirelativistisen massanopeusvastefunktion<sup>110</sup> avulla täydennettynä. Ulkoisen kentän massanopeuden ja Fermin kontakti -operaattorin yhdistelmä (MVEF-FC) vaikuttaa vain isotrooppiseen varjostusvakioon, kun taas MVEF:n ja spin-dipolioperaattorin yhdistelmä (MVEF-SD) vaikuttaa vain anisotrooppiseen arvoon.

Lasketut varjostusvakiot eivät ole invariantteja mittaorigon valinnan suhteen, minkä takia epärelativistisia arvoja verrattiin Londonin orbitaali -formalismilla laskettuihin (Taulukko 10). Mittaorigon sijoittaminen vetyatomin sijaintiin paljasti suuren poikkeaman Londonin orbitaalien tuloksesta, erityisesti protonin varjostuksissa. Mittaorigoriippuvuus johtuu pitkälti halogeenien tiukkojen d-funktioiden puutteesta virtuaalisessa avaruudessa, mikä johtaa paramagneettisen kontribuution aliarvioimiseen mittaorigon sijaitessa vetyatomissa. Halogeeniatomiin sijoitettu mittaorigo ei aiheuta vastaavaa poikkeamaa ja tulokset ovat hyvin sopusoinnussa Londonin orbitaali -formalismilla laskettujen arvojen kanssa.

Varjostusvakioihin aiheutuvat relativistiset vaikutukset olivat suuria ja vaikuttivat sekä vety- että halogeeniytimien varjostustensoreihin. Protoni- ja halogeeniytimien siirtymille havaittiin Breit–Paulin spin-rataoperaattorin lisäämisen epärelativistisiin laskuihin tuovan varjostusvakiot sopusointuun relativististen arvojen kanssa (kuva 28).

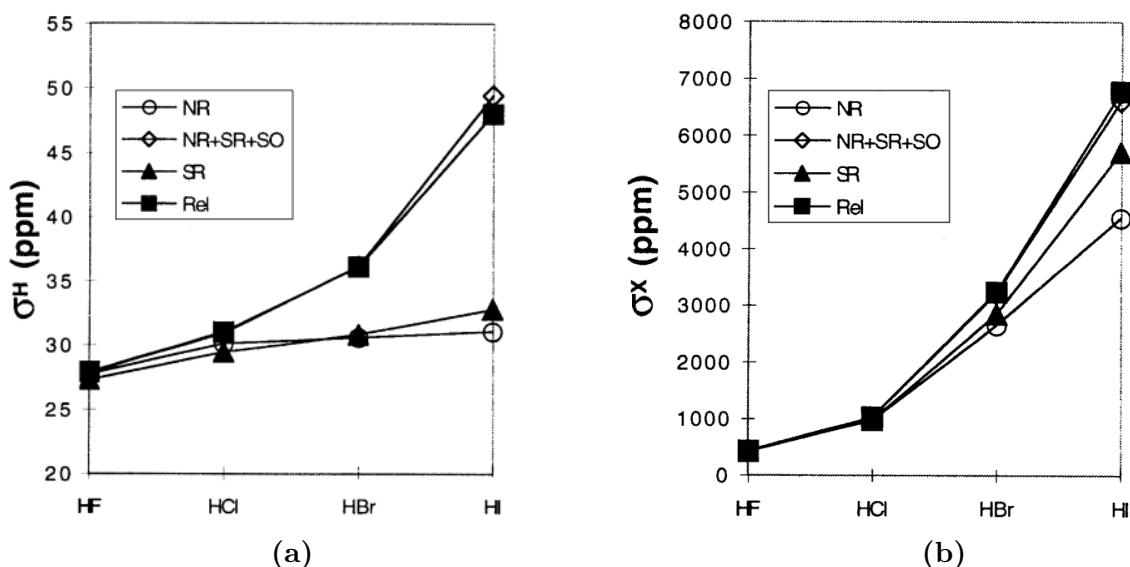
Taulukkoon 11 on vastaavasti kerätty vetyhalidien isotrooppiset redusoidut ( $K$ ) ja redusioimattomat ( $J$ ) spin-spin-kytkeytymisvakiot.



**Taulukko 10.** Isotrooppiset varjostusvakiot vetyhalideille

Yhdiste	ydin	$\sigma^{\text{NR}}$	$\sigma^{\text{SO}}$	$\sigma^{\text{MC}}$	$\sigma^{\text{NR+SO+MC}}$	$\sigma^{\text{Rel}}$
HF	H	27,73 (28,37)	0,13	-0,02	27,84	27,87
HCl	H	30,12 (30,62)	0,84	-0,01	30,95	31,00
HBr	H	30,55 (30,72)	5,58	-0,02	36,12	36,08
HI	H	31,05 (31,20)	18,38	-0,02	49,41	47,98
HF	F	414,3 (414,0)	0,3	8,6	423,2	423,3
HCl	Cl	957,0 (957,3)	2,6	60,5	1020,1	1020,1
HBr	Br	2634,2 (2634,1)	33,2	543,2	3210,5	3224,6
HI	I	4541,4 (4541,5)	141,7	1919,1	6602,2	6768,4

Mittaarigo on asetettu halogeenin sijaintiin.  $\sigma^{\text{NR}}$  on laskettu epärelativistisesti ja sulussa olevat arvot on laskettu GIAO-menetelmällä.  $\sigma^{\text{SO}}$  on spin-ratakorjaus laskettuna neliöllisen vasteteorian avulla,<sup>109</sup>  $\sigma^{\text{MC}}$  on skalaarirelativistinen MVEF-FC-korjaus laskettuna lineaarisen vasteteorian avulla,<sup>110</sup>  $\sigma^{\text{NR+SO+MC}}$  on varjostus laskettuna häiriöteoreettisella spin-rata- ja MVEF-FC-korjauksella sekä  $\sigma^{\text{Rel}}$  on varjostus laskettuna nelikomponenttisellä RPA-menetelmällä. Kaikki arvot ovat ppm-yksiköissä.



**Kuva 28.** HF-, HCl-, HBr- ja HI-molekyylien protonien (a) ja halogeeniytimien (b) isotrooppiset varjostusvakiot (ppm) laskettuna epärelativistisesti (NR), epärelativistisesti korjattuna häiriöteoreettisella skalaarisella relativistisellä efektillä ja spin-ratakytkeytyemisellä (NR+SR+SO), skalaarirelativistisesti<sup>116</sup> (SR) sekä nelikomponenttisellä relativistisellä RPA-formalismilla (Rel).

**Taulukko 11.** Vetyhalidien isotrooppiset spin-spin-kytkeytymisvakiot

Molekyyli	${}^1K_{\text{HX}}^{\text{FC}}$	${}^1K_{\text{HX}}^{\text{NR}}$	${}^1K_{\text{HX}}^{\text{NR-FCS}}$	${}^1K_{\text{HX}}^{\text{Rel}}$	${}^1J_{\text{HX}}^{\text{NR}}$	${}^1J_{\text{HX}}^{\text{Rel}}$
${}^1\text{H}^{19}\text{F}$	37,57	54,15	54,50	53,99	612,23	610,42
${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	15,75	27,46	27,99	26,27	32,36	30,95
${}^1\text{H}^{79}\text{Br}$	-13,92	4,81	2,68	-15,82	14,52	-47,76
${}^1\text{H}^{127}\text{I}$	-32,74	-12,97	-26,20	-113,20	-31,38	-273,94

Vakiot laskettiin epärelativistisesti (NR), epärelativistisesti skaalatun Fermi kontakti -kontribuution<sup>116</sup> (NR-FCS) kanssa sekä nelikomponenttisellä relativistisellä (Rel) RPA-formalismilla. Toisessa sarakkeessa on lisäksi skaalaamaton Fermi kontaktin kontribuutio redusoimattomaan kytkeytymisvakioon. Redusoimattomat kytkeytymisvakiot  $K$  on annettu yksiköissä  $10^{19}\text{T}^2\text{J}^{-1}$ ,  $J$ -kytkeytymisvakiot ovat Hertzeissä.

Isotrooppisten arvojen lisäksi Visscher *et al.* tutkivat relativististen menetelmien vaikutusta myös *anisotrooppisiin* varjostus- ja kytkeytymisvakioihin. Tutkielman aiheen kannalta olennaisimpina voidaan kuitenkin pitää isotrooppisia arvoja, minkä takia anisotrooppisia arvoja ei ole esitetty.

Yhteenvetona Visscher *et al.* toteavat relativististen efektien aiheutuvan protonien isotrooppisille varjostusvakioille pääosin yhden elektronin spin-ratatermistä, jonka aiheuttaa Fermi kontaktivuorovaikutus. Kahden elektronin spin-ratavuorovaikutus-termi ja spin-dipolitermit aiheuttavat alle 10% relativistisista efekteistä vetybromidille ja -jodidille. Raskaille atomeille spin-ratatermi aiheuttaa vain osan relativistisista efekteistä ja sen takia skalaarirelativistiset termit ovat välttämättömiä. Epärelativistisia spin-spin-kytkeytymisvakioita sitä vastoin ei pystytä korjaamaan häiriöteoreettisesti relativistisilla korjaustermeillä. Tällöin Breitin esittämä Fermi-kontaktin skaalausproseduuri<sup>117</sup> ei paranna epärelativistisia kytkeytymisvakioita juurikaan tutkituilla molekyyeillä.

Elektronikorrelaation merkityksen voidaan olettaa olevan melko pieni varjostusvakioiden tapauksessa, kuten nähdään esimerkiksi Vaara *et al.* tekemästä tutkimuksesta.<sup>109</sup> Spin-spin-kytkeytymisvakioille sen sijaan elektronikorrelaation merkitys on yleisesti suurempi ja useimmiten pienentää relativististen efektien suuruutta.

## Viitteet

- [1] M. W. Lodewyk, M. R. Siebert ja D. J. Tantillo, Computational prediction of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts: A useful tool for natural product, mechanistic, and synthetic organic chemistry, *Chem. Rev.*, 112(3), **2011**, 1839–1862 (ks. s. 1, 2, 17, 18, 51, 53, 54).
- [2] F. London, Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques, *J. Phys. Radium*, 8, **1937**, 397 (ks. s. 1).
- [3] P. Pykkö, Perspective on Norman Ramsey's theories of NMR chemical shifts and nuclear spin–spin coupling, *Theor. Chem. Acc.*, 103(3-4), **2000**, 214–216 (ks. s. 1).
- [4] J. C. Facelli, Calculations of chemical shieldings: Theory and applications, *Concepts Magn. Reson. A*, 20(1), **2004**, 42–69 (ks. s. 1).
- [5] R. Ditchfield, Self-consistent perturbation theory of diamagnetism: I. A gauge-invariant LCAO method for NMR chemical shifts, *Mol. Phys.*, 27(4), **1974**, 789–807 (ks. s. 1).
- [6] W. Kutzelnigg, Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities, *Isr. J. Chem.*, 19(1-4), **1980**, 193–200 (ks. s. 1).
- [7] M. Schindler ja W. Kutzelnigg, Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities. II. Application to some simple molecules, *J. Chem. Phys.*, 76(4), **1982**, 1919–1933 (ks. s. 1).
- [8] M. Schindler, Magnetic properties in terms of localized quantities. 5. Carbocations, *J. Am. Chem. Soc.*, 109(4), **1987**, 1020–1033 (ks. s. 1).
- [9] J. C. Facelli, Density functional theory calculations of the structure and the  $^{15}\text{N}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of methyl bacteriopheophorbide a and bacteriochlorophyll a, *J. Phys. Chem. B*, 102(11), **1998**, 2111–2116 (ks. s. 2).
- [10] M. Bugaj, P. A. Baran, P. Bernatowicz, P. Brożek, K. Kamińska-Trela, A. Krówczyński ja B. Kamiński, Structural studies on aryl-substituted enamino-ketones and their thio analogues. Part I. Analysis of high-resolution  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  CP MAS spectra combined with GIAO-DFT calculations, *Magn. Reson. Chem.*, 47(10), **2009**, 830–842 (ks. s. 2).
- [11] M. N. Lawson, M. T. Blanda, S. J. Staggs, L. N. Sederholm ja D. C. Easter, Computational studies of the cone and 1, 2, 3 alternate calix [6] arene bis-crown-4 isomers: structures, NMR shifts, atomic charges, and steric compression, *J. Phys. Org. Chem.*, 22(12), **2009**, 1212–1224 (ks. s. 2).

- [12] M. Karabacak, M. Cinar ja M. Kurt, Molecular structure and vibrational assignments of hippuric acid: A detailed density functional theoretical study, *Spectrochim. Acta A*, 74(5), **2009**, 1197–1203 (ks. s. 2).
- [13] S. Böhm, J. Tomaščíková, J. Imrich, I. Danihel, P. Kristian, A. Koch, E. Kleinpeter ja K. D. Klika, Computational study to assign structure, tautomerism, E/Z and s-cis/s-trans isomerism,  $\pi$ -delocalization, partial aromaticity, and the ring size of 1, 3-thiazolidin-4-ones and 1, 3-thiazin-4-ones formed from thiosemicarbazides, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 916(1-3), **2009**, 105–118 (ks. s. 2).
- [14] B. Vera, A. D. Rodriguez, E. Aviles ja Y. Ishikawa, Aplysqualenols A and B: Squalene-derived polyethers with antitumoral and antiviral activity from the caribbean sea slug *Aplysia dactylomela*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009(31), **2009**, 5327–5336 (ks. s. 2).
- [15] P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, W. Perdoch ja M. Szafran, DABCO mono-betaine hydrate studied by X-ray diffraction, DFT calculations and spectroscopic methods, *J. Mol. Struct.*, 933(1-3), **2009**, 46–52 (ks. s. 2).
- [16] M. Juribašić ja L. Tušek-Božić, Spectroscopic and DFT study of 3-quinolyl- $\alpha$ -aminophosphonates, *J. Mol. Struct.*, 924, **2009**, 66–72 (ks. s. 2).
- [17] H. Kurosu, Y. Yamamoto, A. Fujikawa, E. Kawabata, M. Sone ja N. Naga, Structure and dynamics of poly (ethylene-co-1, 5-hexadiene) as studied by solid state  $^{13}\text{C}$  NMR and quantum chemical calculations, *J. Mol. Struct.*, 921(1-3), **2009**, 208–214 (ks. s. 2).
- [18] M. W. Lodewyk ja D. J. Tantillo, Prediction of the structure of nobilisin A using computed NMR chemical shifts, *J. Nat. Prod.*, 74(5), **2011**, 1339–1343 (ks. s. 2).
- [19] G. Saielli, K. Nicolaou, A. Ortiz, H. Zhang ja A. Bagno, Addressing the stereochemistry of complex organic molecules by density functional theory-NMR: Vannusal B in retrospective, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(15), **2011**, 6072–6077 (ks. s. 2).
- [20] S. D. Rychnovsky, Predicting NMR spectra by computational methods: Structure revision of hexacyclinol, *Org. Lett.*, 8(13), **2006**, 2895–2898 (ks. s. 2).
- [21] A. G. Petrovic, A. Navarro-Vazquez ja J. L. Alonso-Gomez, From relative to absolute configuration of complex natural products: Interplay between NMR, ECD, VCD, and ORD assisted by ab initio calculations, *Curr. Org. Chem.*, 14(15), **2010**, 1612–1628 (ks. s. 2).
- [22] B. Wang, A. T. Dossey, S. S. Walse, A. S. Edison ja K. M. M. Jr, Relative configuration of natural products using NMR chemical shifts, *J. Nat. Prod.*, 72(4), **2009**, 709–713 (ks. s. 2).

- [23] S. G. Smith ja J. M. Goodman, Assigning stereochemistry to single diastereoisomers by GIAO NMR calculation: The DP4 probability, *J. Am. Chem. Soc.*, 132(37), **2010**, 12946–12959 (ks. s. 2).
- [24] S. G. Smith, J. A. Channon, I. Paterson ja J. M. Goodman, The stereochemical assignment of acyclic polyols: A computational study of the NMR data of a library of stereopentad sequences from polyketide natural products, *Tetrahedron*, 66(33), **2010**, 6437–6444 (ks. s. 2).
- [25] S. G. Smith ja J. M. Goodman, Assigning the stereochemistry of pairs of diastereoisomers using GIAO NMR shift calculation, *J. Org. Chem.*, 74(12), **2009**, 4597–4607 (ks. s. 2).
- [26] A. Lyčka, S. L. Jr, T. Aysha, R. Holuša ja R. Hrdina, A  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopic and GIAO DFT study of ethyl 5-oxo-2-phenyl-4-(2-phenylhydrazono)-4, 5-dihydro-1H-pyrrole-3-carboxylate, *Tetrahedron Lett.*, 51(23), **2010**, 3149–3151 (ks. s. 2).
- [27] M. A. Muñoz ja P. Joseph-Nathan, DFT-GIAO  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR prediction of chemical shifts for the configurational assignment of 6 $\beta$ -hydroxyhyoscyamine diastereoisomers, *Magn. Reson. Chem.*, 47(7), **2009**, 578–584 (ks. s. 2).
- [28] R. Umeda, H. Fukuda, K. Miki, S. A. Rahman, M. Sonoda ja Y. Tobe, Formation of naphthodithiophene isomers by flash vacuum pyrolysis of 1, 6-di(2-thienyl)-and 1, 6-di(3-thienyl)-1, 5-hexadien-3-yne, *C. R. Chimie*, 12(3-4), **2009**, 378–384 (ks. s. 2).
- [29] K. Nicolaou ja S. A. Snyder, Chasing molecules that were never there: misassigned natural products and the role of chemical synthesis in modern structure elucidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(7), **2005**, 1012–1044 (ks. s. 2).
- [30] S. M. Weinreb, Lepadiformine: A case study of the value of total synthesis in natural product structure elucidation, *Acc. Chem. Res.*, 36(1), **2003**, 59–65 (ks. s. 2).
- [31] M. G. Saunders, Enhancing the sensitivity of NMR by Dynamic Nuclear Polarisation, väitöskirja, University of Birmingham, Birmingham, 2011 (ks. s. 6).
- [32] R. S. Macomber, A complete introduction to modern NMR spectroscopy, Wiley New York, 1998 (ks. s. 8, 20, 22, 25).
- [33] J. M. Hollas, Modern spectroscopy, John Wiley & Sons, 2004 (ks. s. 8, 19).
- [34] Y. Mo, Rotational barriers in alkanes, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 1(2), **2011**, 164–171 (ks. s. 10).
- [35] J. B. Lambert ja E. P. Mazola, Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods, **2004** (ks. s. 10, 12, 20, 22).

- [36] A. D. Bain, Chemical exchange in NMR, *Prog.Nucl.Magn.Reson.Spectrosc.*, **43**, **2003**, 63–103 (ks. s. 11).
- [37] O. Zerbe ja S. Jurt, Applied NMR spectroscopy for chemists and life scientists, John Wiley & Sons, 2013 (ks. s. 13).
- [38] P. Atkins ja J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry, 8. painos, Oxford: Oxford University Press, 2006 (ks. s. 13, 15).
- [39] J. A. Tossell, Nuclear magnetic shieldings and molecular structure, vol. 386, Springer Science & Business Media, 2012 (ks. s. 13).
- [40] M. Lacey, C. Macdonald, A. Pross, J. Shannon ja S. Sternhell, Geminal inter-proton coupling constants in some methyl derivatives, *Aust. J. Chem.*, **23**(7), **1970**, 1421–1429 (ks. s. 14).
- [41] SDBSWeb, URL: <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=891> (viitattu 08.06.2019) (ks. s. 14).
- [42] SDBSWeb, URL: <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=894> (viitattu 08.06.2019) (ks. s. 14).
- [43] R. H. Jr, G. Reddy ja J. Goldstein, NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRA OF SOME ALKYL VINYL ETHERS AND METHYL VINYL SULFIDE, *J. Phys. Chem.*, **67**(1), **1963**, 110–112 (ks. s. 15).
- [44] H. M. McConnell, Theory of Nuclear Magnetic Shielding in Molecules. I. Long-Range Dipolar Shielding of Protons, *J. Chem. Phys.*, **27**(1), **1957**, 226–229 (ks. s. 15).
- [45] E. E. Kwan ja R. Y. Liu, Enhancing NMR prediction for organic compounds using molecular dynamics, *J. Chem. Theory Comput.*, **11**(11), **2015**, 5083–5089 (ks. s. 16).
- [46] G. Barone, D. Duca, A. Silvestri, L. Gomez-Paloma, R. Riccio ja G. Bifulco, Determination of the Relative Stereochemistry of Flexible Organic Compounds by Ab Initio Methods: Conformational Analysis and Boltzmann-Averaged GIAO  $^{13}\text{C}$  NMR Chemical Shifts, *Chem. Eur. J.*, **8**(14), **2002**, 3240–3245 (ks. s. 17).
- [47] M. Christen ja W. F. V. Gunsteren, On searching in, sampling of, and dynamically moving through conformational space of biomolecular systems: a review, *J. Comput. Chem.*, **29**(2), **2008**, 157–166 (ks. s. 17).
- [48] P. H. Willoughby, M. J. Jansma ja T. R. Hoye, A guide to small-molecule structure assignment through computation of ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) NMR chemical shifts, *Nat. Protoc.*, **9**(3), **2014**, 643 (ks. s. 17).
- [49] C. J. Jameson, Gas-phase NMR spectroscopy, *Chem. Rev.*, **91**(7), **1991**, 1375–1395 (ks. s. 18).

- [50] E. Hahn ja D. Maxwell, Spin echo measurements of nuclear spin coupling in molecules, *Phys. Rev.*, 88(5), **1952**, 1070 (ks. s. 19).
- [51] T. Helgaker, M. Jaszunski ja K. Ruud, Ab initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants, *Chem. Rev.*, 99(1), **1999**, 293–352 (ks. s. 19, 51, 54, 62).
- [52] M. Bucher, The electron inside the nucleus: An almost classical derivation of the isotropic hyperfine interaction, *Eur. J. Phys.*, 21(1), **2000**, 19 (ks. s. 19).
- [53] J. C. Lindon, G. E. Tranter ja D. Koppenaal, Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry, Academic Press, 2016 (ks. s. 20).
- [54] M. Karplus, Vicinal proton coupling in nuclear magnetic resonance, *J. Am. Chem. Soc.*, 85(18), **1963**, 2870–2871 (ks. s. 20).
- [55] H. J. Reich, 5-HMR-10 AX and AB Spectra, URL: <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-10-ax-ab.htm> (viitattu 22.11.2018) (ks. s. 25).
- [56] N. E. Jacobsen, NMR spectroscopy explained: simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology, John Wiley & Sons, 2007 (ks. s. 25).
- [57] P. Haynes, Linear-scaling methods in ab initio quantum-mechanical calculations, väitöskirja, University of Cambridge, Cambridge, 1998 (ks. s. 26).
- [58] P. R. C. Kent, Techniques and Applications of Quantum Monte Carlo, väitöskirja, University of Cambridge, Cambridge, 1999 (ks. s. 26).
- [59] D. J. Griffiths, Introduction to quantum mechanics, Cambridge University Press, 2016 (ks. s. 26, 27).
- [60] T. Sommerfeld, Lorentz trial function for the hydrogen atom: a simple, elegant exercise, *J. Chem. Educ.*, 88(11), **2011**, 1521–1524 (ks. s. 27).
- [61] N. S. Ostlund ja A. Szabo, Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory, Dover Publications Inc New edition edn, 1996 (ks. s. 27, 30, 44).
- [62] D. P. Tew, W. Klopper ja T. Helgaker, Electron correlation: The many-body problem at the heart of chemistry, *J. Comput. Chem.*, 28(8), **2007**, 1307–1320 (ks. s. 28).
- [63] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, 2. Painos, John Wiley & Sons, 2017 (ks. s. 34, 45, 64).
- [64] P. Echenique ja J. L. Alonso, A mathematical and computational review of Hartree–Fock SCF methods in quantum chemistry, *Mol. Phys.*, 105(23-24), **2007**, 3057–3098 (ks. s. 34).

- [65] J. C. Slater, A simplification of the Hartree–Fock method, *Phys. Rev.*, 81(3), **1951**, 385 (ks. s. 34).
- [66] P. Hohenberg ja W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136(3B), **1964**, B864 (ks. s. 35).
- [67] J. K. Percus, The role of model systems in the few-body reduction of the N-fermion problem, *Int. J. Quantum Chem.*, 13, **1978**, 89 (ks. s. 35).
- [68] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 76(12), **1979**, 6062–6065 (ks. s. 35).
- [69] R. Parr ja W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, New York: Oxford University Press, 1989 (ks. s. 37).
- [70] W. Koch ja M. C. Holthausen, A chemist’s guide to density functional theory, 2, John Wiley & Sons, 2001 (ks. s. 37).
- [71] A. L. Magalhães, Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A Comparison, *J. Chem. Educ.*, 91(12), **2014**, 2124–2127 (ks. s. 46).
- [72] J. S. Binkley, J. A. Pople ja W. J. Hehre, Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(3), **1980**, 939–947 (ks. s. 47).
- [73] T. H. D. Jr, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.*, 90(2), **1989**, 1007–1023 (ks. s. 49).
- [74] F. Jensen, Basis set convergence of nuclear magnetic shielding constants calculated by density functional methods, *J. Chem. Theory Comput.*, 4(5), **2008**, 719–727 (ks. s. 50).
- [75] P. E. Hoggan, Suitable basis sets for accurate NMR chemical shift calculations: an application to in vivo studies of benzothiazole metabolites, *Interdiscip. Sci.*, 1(2), **2009**, 99–107 (ks. s. 50).
- [76] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud ja A. Górska, Basis-set dependence of nuclear spin-spin coupling constants, *Theor. Chem. Acc.*, 99(3), **1998**, 175–182 (ks. s. 50).
- [77] P. Lantto, R. H. Romero, S. S. Gómez, G. A. Aucar ja J. Vaara, Relativistic heavy-atom effects on heavy-atom nuclear shieldings, *J. Chem. Phys.*, 125(18), **2006**, 184113 (ks. s. 51).
- [78] M. Kaupp, M. Bühl ja V. G. Malkin, Calculation of NMR and EPR parameters: theory and applications, John Wiley & Sons, 2006 (ks. s. 51).



- [79] P. d’Antuono, E. Botek, B. Champagne, M. Spassova ja P. Denkova, Theoretical investigation on  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of small alkanes and chloroalkanes, *J. Chem. Phys.*, 125(14), **2006**, 144309 (ks. s. 51).
- [80] K. G. Dyall ja K. F. Jr, Introduction to relativistic quantum chemistry, Oxford University Press, 2007 (ks. s. 51).
- [81] L. Visscher, Post Dirac–Hartree–Fock Methods–Electron Correlation, teoksessa: vol. 11, Theoretical and Computational Chemistry, Elsevier, 2002, 291–331 (ks. s. 52).
- [82] P. Manninen, Breit–Pauli Hamiltonian and molecular magnetic resonance properties, väitöskirja, 2004 (ks. s. 52).
- [83] T. Nakajima ja K. Hirao, The Douglas–Kroll–Hess Approach, *Chem. Rev.*, 112(1), **2011**, 385–402 (ks. s. 53).
- [84] H. Lin ja D. G. Truhlar, QM/MM: what have we learned, where are we, and where do we go from here?, *Theor. Chem. Acc.*, 117(2), **2007**, 185 (ks. s. 54).
- [85] B. Mennucci ja R. Cammi, Continuum solvation models in chemical physics: from theory to applications, John Wiley & Sons, 2008 (ks. s. 54).
- [86] D. M. Chipman, Comparison of solvent reaction field representations, *Theor. Chem. Acc.*, 107(2), **2002**, 80–89 (ks. s. 54).
- [87] A. Klamt, C. Moya ja J. Palomar, A comprehensive comparison of the IEFPCM and SS(V)PE continuum solvation methods with the COSMO approach, *J. Chem. Theory Comput.*, 11(9), **2015**, 4220–4225 (ks. s. 54).
- [88] J. Leszczynski, Handbook of computational chemistry, Springer Science & Business Media, 2012 (ks. s. 54).
- [89] R. H. Contreras, High Resolution NMR Spectroscopy: Understanding Molecules and their Electronic Structures, vol. 3, Newnes, 2013 (ks. s. 54).
- [90] K. Ruud, T. Helgaker, R. Kobayashi, P. Jørgensen, K. L. Bak ja H. J. A. Jensen, Multiconfigurational self-consistent field calculations of nuclear shieldings using London atomic orbitals, *J. Chem. Phys.*, 100(11), **1994**, 8178–8185 (ks. s. 63).
- [91] H. J. Reich, Curphy–Morrison Additivity Constants for Proton NMR, URL: <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/notes-9-hmr-5-curphy-morrison.pdf> (viitattu 14.05.2017) (ks. s. 65).
- [92] H. J. Reich, Parameters for calculating Vinyl Chemical Shifts, URL: <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/notes-9-hmr-6-vinyl-aryl-shifts.pdf> (viitattu 14.05.2017) (ks. s. 65).
- [93] SDBSWeb, URL: [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbno=51723](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=51723); (viitattu 17.05.2017) (ks. s. 66).

- [94] SDBSWeb, URL: [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbno=3401](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=3401) (viitattu 23.05.2017) (ks. s. 66).
- [95] G. Tasi, F. Mizukami, I. Pálinkó, J. Csontos, W. Gyórfy, P. Nair, K. Maeda, M. Toba, S.-i. Niwa ja Y. Kiyozumi, Enumeration of the conformers of unbranched aliphatic alkanes, *J. Phys. Chem. A*, 102(39), **1998**, 7698–7703 (ks. s. 68).
- [96] R. M. Balabin, Enthalpy difference between conformations of normal alkanes: Raman spectroscopy study of n-pentane and n-butane, *J. Phys. Chem. A*, 113(6), **2009**, 1012–1019 (ks. s. 69).
- [97] T. Tynkkynen, T. Hassinen, M. Tiainen, P. Soininen ja R. Laatikainen,  $^1\text{H}$  NMR spectral analysis and conformational behavior of n-alkanes in different chemical environments, *Magn. Reson. Chem.*, 50(9), **2012**, 598–607 (ks. s. 71).
- [98] A. M. Teale, O. B. Lutnæs, T. Helgaker, D. J. Tozer ja J. Gauss, Benchmarking density-functional theory calculations of NMR shielding constants and spin-rotation constants using accurate coupled-cluster calculations, *J. Chem. Phys.*, 138(2), **2013**, 024111 (ks. s. 71, 75–79).
- [99] W. Hieringer, F. D. Sala ja A. Görling, Density-functional calculations of NMR shielding constants using the localized Hartree-Fock method, *Chem. Phys. Lett.*, 383(1-2), **2004**, 115–121 (ks. s. 71).
- [100] N. Faska, A. Auhmani, M. Esseffar ja J. L. Abboud, Computational (solute-solvent cluster+PCM) study of medium effects on the experimental  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of lactones and lactams, *J. Phys. Org. Chem.*, 24(12), **2011**, 1209–1221 (ks. s. 72, 74).
- [101] M. J. Kamlet, J. L. Abboud ja R. Taft, The solvatochromic comparison method. 6. The  $\pi^*$  scale of solvent polarities, *J. Am. Chem. Soc.*, 99(18), **1977**, 6027–6038 (ks. s. 74).
- [102] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham ja R. Taft, Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation, *J. Org. Chem.*, 48(17), **1983**, 2877–2887 (ks. s. 74).
- [103] R. Sharp ja G. Horton, A variational approach to the unipotential many-electron problem, *Phys. Rev.*, 90(2), **1953**, 317 (ks. s. 78).
- [104] J. D. Talman ja W. F. Shadwick, Optimized effective atomic central potential, *Phys. Rev. A*, 14(1), **1976**, 36 (ks. s. 78).
- [105] W. Yang ja Q. Wu, Direct method for optimized effective potentials in density-functional theory, *Phys. Rev. Letters*, 89(14), **2002**, 143002 (ks. s. 78).
- [106] Q. Wu ja W. Yang, Algebraic equation and iterative optimization for the optimized effective potential in density functional theory, *J. Theor. Comput. Chem.*, 2(04), **2003**, 627–638 (ks. s. 78).

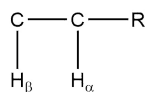
- [107] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. A. Jensen ja J. Oddershede, Full four-component relativistic calculations of NMR shielding and indirect spin–spin coupling tensors in hydrogen halides, *J. Comput. Chem.*, 20(12), **1999**, 1262–1273 (ks. s. 79).
- [108] G. A. Aucar ja J. Oddershede, Relativistic theory for indirect nuclear spin–spin couplings within the polarization propagator approach, *Int. J. Quantum Chem.*, 47(6), **1993**, 425–435 (ks. s. 79).
- [109] J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, H. Ågren ja J. Jokisaari, Quadratic response calculations of the electronic spin-orbit contribution to nuclear shielding tensors, *J. Chem. Phys.*, 109(4), **1998**, 1212–1222 (ks. s. 79, 81, 82).
- [110] H. Fukui, T. Baba ja H. Inomata, Calculation of nuclear magnetic shieldings. X. Relativistic effects, *J. Chem. Phys.*, 105(8), **1996**, 3175–3186 (ks. s. 80, 81).
- [111] G. H. Klaus-Peter Huber, Constants of diatomic molecules, New York: Van Nostrand Reinhold, 1979 (ks. s. 80).
- [112] D. Sundholm, P. Pyykkö ja L. Laaksonen, Two-dimensional, fully numerical molecular calculations: X. Hartree–fock results for He<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, Be<sub>2</sub>, HF, OH<sup>−</sup>, N<sub>2</sub>, CO, BF, NO and CN, *Mol. Phys.*, 56(6), **1985**, 1411–1418 (ks. s. 80).
- [113] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue ja J. Oddershede, Molecular relativistic calculations of the electric field gradients at the nuclei in the hydrogen halides, *J. Chem. Phys.*, 109(22), **1998**, 9677–9684 (ks. s. 80).
- [114] T. H. D. Jr, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.*, 90(2), **1989**, 1007–1023 (ks. s. 80).
- [115] D. E. Woon ja T. H. D. Jr, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon, *J. Chem. Phys.*, 98(2), **1993**, 1358–1371 (ks. s. 80).
- [116] H. Fukui ja T. Baba, Calculation of nuclear magnetic shieldings. XII. Relativistic no-pair equation, *J. Chem. Phys.*, 108(10), **1998**, 3854–3862 (ks. s. 81).
- [117] G. Breit, Possible effects of nuclear spin on X-ray terms, *Phys. Rev.*, 35(12), **1930**, 1447 (ks. s. 82).
- [118] J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, P. D. Bièvre, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss ja T. Walczyk, Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 88(3), **2016**, 293–306 (ks. s. 93).

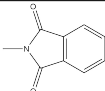
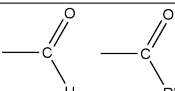
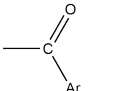
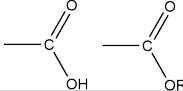
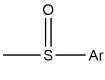

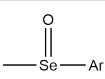

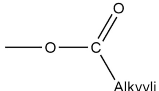
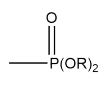
- [119] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow ja P. Granger, NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC recommendations 2001), *Pure Appl. Chem.*, 73(11), **2001**, 1795–1818 (ks. s. 93).

Taulukko yleisimmistä orgaanisten molekyylien isotoopeista

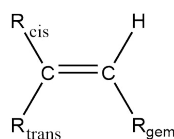
$Z$	Alkuaine	$A$	Luonnollinen runsaus <sup>118</sup>	$I$	$\gamma^{119}/10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$
1	H	1	0,999 844 26(5)	1/2	26,752 2128
1	H	2	0,000 155 74(5)	1	4,106 627 91
5	B	10	0,1982(2)	3	2,874 6786
5	B	11	0,8018(2)	3/2	8,584 7044
6	C	12	0,988 922(28)	0	-
6	C	13	0,011 078(28)	1/2	6,728 284
7	N	14	0,996 337(4)	1	1,933 7792
7	N	15	0,003 663(4)	1/2	-2,712 618 04
8	O	16	0,997 6206(9)	0	-
8	O	17	0,000 3790(9)	5/2	-3,628 08
8	O	18	0,002 0004(5)	0	-
9	F	19	1	1/2	25,181 48
14	Si	28	0,922 2968(44)	0	-
14	Si	29	0,046 8316(32)	1/2	-5,3190
14	Si	30	0,030 8716(32)	0	-
15	P	31	1	1/2	10,8394
16	S	32	0,950 4074(88)	0	-
16	S	33	0,007 4869(60)	3/2	2,055 685
16	S	34	0,041 9599(66)	0	-
16	S	36	0,000 1458(9)	0	-
17	Cl	35	0,757 647(38)	3/2	2,624 198
17	Cl	37	0,242 353(38)	3/2	2,184 368
35	Br	79	0,506 86(26)	3/2	6,725 616
35	Br	81	0,493 14(26)	3/2	7,249 776
53	I	127	1	5/2	5,389 573

## Curphyn–Morrisonin parametrit metyyliille, metyleenille ja metiinille

 $\alpha$ - ja  $\beta$ -sijainnit substituenttiin nähden:Perussiirtymien paikat eri ryhmille:  $-\text{CH}_3$ , 0,90;  $-\text{CH}_2-$ , 1,20;  $>\text{CH}-$ , 1,55.

Substituentti R		$\delta_\alpha$	$\delta_\beta$	Substituentti R		$\delta_\alpha$	$\delta_\beta$
Kloori	$-\text{CH}_3$	2,30	0,60	$-\text{N}(\text{H})$ Alkyyli tai $-\text{N}(\text{Alkyyli})_2$	$-\text{CH}_3$	1,25	0,20
	$-\text{CH}_2-$	2,30	0,55		$-\text{CH}_2-$	1,40	0,15
	$-\text{CH}-$	2,55	0,15		$-\text{CH}-$	1,35	—
Bromi	$-\text{CH}_3$	1,80	0,80	$-\text{N}(\text{H})$ Aryyli tai $-\text{N}(\text{Alkyyli})(\text{Aryyli})$	$-\text{CH}_3$	2,08	0,28
	$-\text{CH}_2-$	2,15	0,80		$-\text{CH}_2-$	2,03	0,34
	$-\text{CH}-$	2,20	0,25		$-\text{CH}-$	2,33	?
Jodi	$-\text{CH}_3$	1,30	1,10		$-\text{CH}_3$	2,14	0,30
	$-\text{CH}_2-$	1,95	0,60		$-\text{CH}_2-$	2,25	0,51
	$-\text{CH}-$	2,70	0,35		$-\text{CH}-$	?	?
Aryyli	$-\text{CH}_3$	1,45	0,35	$-\text{NO}_2$	$-\text{CH}_3$	3,50	0,65
	$-\text{CH}_2-$	1,45	0,55		$-\text{CH}_2-$	3,15	0,85
	$-\text{CH}-$	1,35	—		$-\text{CH}-$	3,05	—
	$-\text{CH}_3$	1,25	0,25	$-\text{N}_3$	$-\text{CH}_3$	2,08	0,45
	$-\text{CH}_2-$	1,45	0,55		$-\text{CH}_2-$	1,45	-0,46
	$-\text{CH}-$	0,95	—		$-\text{CH}-$	1,46	-0,22
	$-\text{CH}_3$	1,70	0,28	$-\text{SH}$ tai $-\text{S}-$ Alkyyli	$-\text{CH}_3$	1,20	0,40
	$-\text{CH}_2-$	1,64	0,50		$-\text{CH}_2-$	1,30	0,30
	$-\text{CH}-$	1,76	0,76		$-\text{CH}-$	1,30	—
	$-\text{CH}_3$	1,20	0,25	$-\text{S}-\text{Ar}$	$-\text{CH}_3$	1,47	0,35
	$-\text{CH}_2-$	1,00	0,30		$-\text{CH}_2-$	1,45	0,31
	$-\text{CH}-$	0,95	—		$-\text{CH}-$	1,60	0,01
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{CH}_3$	1,10	0,45		$-\text{CH}_3$	1,73	0,23
	$-\text{CH}_2-$	1,10	0,40		$-\text{CH}_2-$	1,54	0,63
	$-\text{CH}-$	0,95	—		$-\text{CH}-$	1,47	?
$-\text{C}=\text{C}-$	$-\text{CH}_3$	0,90	0,05		$-\text{CH}_3$	2,13	0,37
	$-\text{CH}_2-$	0,75	0,10		$-\text{CH}_2-$	1,75	0,50
	$-\text{CH}-$	0,65	—		$-\text{CH}-$	1,53	?
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$-\text{CH}_3$	0,90	0,15	$-\text{Se}-\text{Ar}$	$-\text{CH}_3$	1,55	0,45
	$-\text{CH}_2-$	0,80	0,05		$-\text{CH}_2-$	1,55	0,36
	$-\text{CH}-$	0,35	—		$-\text{CH}-$	1,62	0,32
$-\text{OH}$	$-\text{CH}_3$	2,45	0,40		$-\text{CH}_3$	1,72	?
	$-\text{CH}_2-$	2,30	0,20		$-\text{CH}_2-$	1,48	?
	$-\text{CH}-$	2,10	—		$-\text{CH}-$	?	?
$-\text{O}-$ Alkyyli	$-\text{CH}_3$	2,45	0,30		$-\text{CH}_3$	2,10	?
	$-\text{CH}_2-$	2,30	0,15		$-\text{CH}_2-$	?	?
	$-\text{CH}-$	2,10	—		$-\text{CH}-$	?	?
$-\text{O}-$ Aryyli	$-\text{CH}_3$	2,95	0,40	$-\text{Te}-\text{Ph}$	$-\text{CH}_3$	1,20	?
	$-\text{CH}_2-$	2,65	0,45		$-\text{CH}_2-$	1,40	?
	$-\text{CH}-$	3,06	—		$-\text{CH}-$	?	?
	$-\text{CH}_3$	2,90	0,40		$-\text{CH}_3$	0,58	0,22
	$-\text{CH}_2-$	2,95	0,45		$-\text{CH}_2-$	0,59	0,34
	$-\text{CH}-$	3,45	—		$-\text{CH}-$	0,44	?
$-\text{O}-\text{SO}_2\text{Ar}$	$-\text{CH}_3$	2,84	0,39	$-\text{SiMe}_3$	$-\text{CH}_3$	-0,90	0,06
	$-\text{CH}_2-$	2,66	0,28		$-\text{CH}_2-$	-0,39	?
	$-\text{CH}-$	3,16	0,32		$-\text{CH}-$	-0,83	?
$-\text{O}-\text{SO}_2\text{Me}$	$-\text{CH}_3$	3,01	0,47	$-\text{SnMe}_3$	$-\text{CH}_3$	-0,81	?
	$-\text{CH}_2-$	2,90	0,43		$-\text{CH}_2-$	?	?
	$-\text{CH}-$	2,64	0,61		$-\text{CH}-$	?	?

## Curphyn–Morrisonin parametrit vinyyleille

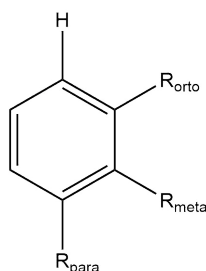


$$\delta_{C=CH} = 5,25 + \delta_{gem} + \delta_{cis} + \delta_{trans}$$

Substituentti R	$\delta_{gem}$	$\delta_{cis}$	$\delta_{trans}$	Substituentti R	$\delta_{gem}$	$\delta_{cis}$	$\delta_{trans}$
H	0,0	0,0	0,0	F	1,54	-0,40	-1,02
Alkyyli	0,45	-0,22	-0,28	Cl	1,08	0,18	0,13
Alkyyli (syklinen*)	0,69	-0,25	-0,28	Br	1,07	0,45	0,55
CH <sub>2</sub> OH	0,64	-0,01	-0,02	I	1,14	0,81	0,88
CH <sub>2</sub> SH	0,71	-0,13	-0,22	OR (R on alifaattinen)	1,22	-1,07	-1,21
CH <sub>2</sub> X (X = F, Cl, Br)	0,70	0,11	-0,04	OR (R on konjugoitunut)	1,21	-0,60	-1,00
CH <sub>2</sub> NR <sub>2</sub>	0,58	-0,10	-0,08	O–C(O)–R	2,11	-0,35	-0,64
CF <sub>3</sub>	0,66	0,61	0,32	O–P(O)(OEt) <sub>2</sub>	0,66	0,88	0,67
C=CR <sub>2</sub> (eristäytynyt)	1,00	-0,09	-0,23	SR	1,11	-0,29	-0,13
C=CR <sub>2</sub> (konjugoitunut)	1,24	0,02	-0,05	S(O)R	1,27	0,67	0,41
C≡C–R	0,47	0,38	0,12	S(O) <sub>2</sub> R	1,55	1,16	0,93
C≡N	0,27	0,75	0,55	S–CN	0,80	1,17	1,11
COOH (eristäytynyt)	0,97	1,41	0,71	SF <sub>5</sub>	1,68	0,61	0,49
COOH (konjugoitunut)	0,80	0,98	0,32	SePh	1,36	0,17	0,24
COOR (eristäytynyt)	0,80	1,18	0,55	Se(O)Ph	1,86	0,97	0,63
COOR (konjugoitunut)	0,78	1,01	0,46	Se(O) <sub>2</sub> Ph	1,76	1,49	1,21
C(O)H	1,02	0,95	1,17	NR <sub>2</sub> (R on alifaattinen)	0,80	-1,26	-1,21
C(O)NR <sub>2</sub>	1,37	0,98	0,46	NR <sub>2</sub> (R on konjugoitunut)	1,17	-0,53	-0,99
C(O)Cl	1,11	1,46	1,01	N=N–Ph	2,39	1,11	0,67
C=O (eristäytynyt)	1,10	1,12	0,87	NO <sub>2</sub>	1,87	1,30	0,62
C=O (konjugoitunut)	1,06	0,91	0,74	N–C(O)R	2,08	-0,57	-0,72
CH <sub>2</sub> –C(O)R; CH <sub>2</sub> –CN	0,69	-0,08	-0,06	N <sub>3</sub>	1,21	-0,35	-0,71
CH <sub>2</sub> –Ar	1,05	-0,29	-0,32	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	0,66	0,88	0,67
Ar	1,38	0,36	-0,07	SiMe <sub>3</sub>	0,77	0,37	0,62
Ar (o-substituoitu)	1,65	0,19	0,09	GeMe <sub>3</sub>	1,28	0,35	0,67

\* Käytetään, kun substituentti sekä kaksoissidos ovat osa rengasta.

## Curphyn–Morrisonin parametrit bentseenille



$$\delta_{\text{Ar-H}} = 7,36 + \delta_{\text{orto}} + \delta_{\text{meta}} + \delta_{\text{para}}$$

Substituentti R	$\delta_{\text{orto}}$	$\delta_{\text{meta}}$	$\delta_{\text{para}}$	Substituentti R	$\delta_{\text{orto}}$	$\delta_{\text{meta}}$	$\delta_{\text{para}}$
H	0,0	0,0	0,0	Cl	-0,02	-0,07	-0,13
CH <sub>3</sub>	-0,18	-0,11	-0,21	Br	0,13	-0,13	-0,08
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,02	-0,08	-0,21	I	0,39	-0,21	0,00
CH <sub>2</sub> Cl	0,02	-0,01	-0,04	OH	-0,53	-0,14	-0,43
CH <sub>2</sub> OH	-0,07	-0,07	-0,07	OCH <sub>3</sub>	-0,45	-0,07	-0,41
CF <sub>3</sub>	0,32	0,14	0,20	OPh	-0,36	-0,04	-0,28
CCl <sub>3</sub>	0,64	0,13	0,10	O–C(O)CH <sub>3</sub>	-0,27	-0,02	-0,13
CH=CH <sub>2</sub>	0,04	-0,04	-0,12	O–C(O)Ph	-0,14	0,07	-0,09
CH=CHCOOH	0,19	0,04	0,05	O–SO <sub>2</sub> Me	-0,05	0,07	-0,01
C≡C–H	0,15	-0,02	-0,01	SH	-0,08	-0,16	-0,22
C≡C–Ph	0,17	-0,02	-0,03	SMe	0,08	-0,10	-0,24
Ph	0,23	0,07	-0,02	SPh	0,06	-0,09	-0,15
COOH	0,77	0,11	0,25	SO <sub>2</sub> Cl	0,76	0,35	0,45
C(O)OCH <sub>3</sub>	0,68	0,08	0,19	NH <sub>2</sub>	-0,71	-0,22	-0,62
C(O)OPh	0,85	0,14	0,27	NMe <sub>2</sub>	-0,66	-0,18	-0,67
C(O)NH <sub>2</sub>	0,46	0,09	0,17	NEt <sub>2</sub>	-0,68	-0,15	-0,73
C(O)Cl	0,76	0,16	0,33	NMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	0,69	0,36	0,31
C(O)CH <sub>3</sub>	0,60	0,10	0,20	NHC(O)CH <sub>3</sub>	0,14	-0,07	-0,27
C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,44	0,05	0,05	NH–NH <sub>2</sub>	-0,60	-0,08	-0,55
C(O)H	0,53	0,18	0,28	N=N–Ph	0,67	0,20	0,20
C(NPh)H	0,60	0,20	0,20	N=O	0,58	0,31	0,37
C(O)Ph	0,45	0,12	0,23	NO <sub>2</sub>	0,87	0,20	0,35
C(O)C(O)Ph	0,62	0,15	0,30	P(O)(OMe) <sub>2</sub>	0,48	0,16	0,24
CN	0,29	0,12	0,25	SiMe <sub>3</sub>	0,22	-0,02	-0,02
F	-0,29	-0,02	-0,23	BPh <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,16	-0,42	-0,56



## Laktonien isotrooppiset kemialliset siirtymät suhteessa sykloheksaaniin epäaromaattisissa liuottimissa

Laktoni	Ydin	Liuotin																	
		Et <sub>2</sub> O		CCl <sub>4</sub>		THF		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CO <sub>3</sub>		DMF		DMSO	
		Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.
<i>β</i> -propiolaktoni	C <sub>1</sub>	0,680	0,614	0,851	0,898	1,151	1,009	1,288	1,196	2,105	2,001	2,142	2,068	2,381	2,271	2,520	2,490	3,092	3,021
	C <sub>2</sub>	0,587	0,528	0,526	0,619	0,937	0,864	1,009	0,991	1,250	1,131	1,192	1,123	1,741	1,520	1,949	1,728	2,116	2,062
	C <sub>3</sub>	0,404	0,389	0,488	0,423	0,675	0,630	0,884	0,797	0,993	0,902	1,046	1,003	1,116	1,074	1,107	1,111	1,218	1,179
	HC <sub>2</sub>	0,609	0,577	0,740	0,695	1,171	1,133	1,390	1,284	1,535	1,367	1,517	1,631	1,797	1,730	1,888	1,881	2,132	2,115
	HC <sub>3</sub>	0,335	0,345	0,403	0,429	0,453	0,494	0,497	0,488	0,714	0,629	0,619	0,609	0,695	0,706	0,767	0,727	0,917	0,889
<i>γ</i> -butyrolaktoni	C <sub>1</sub>	0,700	0,631	0,715	0,652	1,290	1,107	1,540	1,409	2,090	2,029	2,280	2,142	2,570	2,441	2,560	2,547	3,188	3,055
	C <sub>2</sub>	0,604	0,586	0,642	0,772	1,124	1,011	1,245	1,148	1,357	1,263	1,590	1,476	1,822	1,606	2,013	2,015	2,049	2,037
	C <sub>3</sub>	0,394	0,298	0,388	0,341	0,511	0,489	0,911	0,913	0,998	1,072	1,104	1,096	1,129	1,156	1,123	1,201	1,265	1,283
	C <sub>4</sub>	0,414	0,407	0,441	0,449	0,540	0,593	0,801	0,893	0,920	1,003	0,974	1,063	1,009	1,098	1,085	1,056	1,198	1,144
	HC <sub>2</sub>	0,604	0,587	0,763	0,705	1,216	1,193	1,382	1,269	1,488	1,390	1,737	1,722	1,805	1,790	1,926	1,918	2,228	2,183
<i>δ</i> -valerolaktoni	HC <sub>3</sub>	0,243	0,249	0,266	0,361	0,543	0,509	0,703	0,642	0,802	0,798	0,719	0,872	0,937	0,899	0,992	0,943	1,001	0,993
	HC <sub>4</sub>	0,385	0,299	0,235	0,311	0,409	0,503	0,534	0,614	0,712	0,749	0,620	0,725	0,881	0,787	0,854	0,852	0,840	0,915
	C <sub>1</sub>	0,809	0,795	0,816	0,807	1,580	1,570	1,868	1,745	2,110	2,124	2,315	2,222	2,740	2,701	2,852	2,761	3,341	3,220
	C <sub>2</sub>	0,630	0,613	0,650	0,719	1,140	1,054	1,309	1,159	1,440	1,365	1,610	1,559	1,967	1,766	2,163	2,048	2,189	2,168
	C <sub>3</sub>	0,440	0,341	0,480	0,508	0,596	0,609	0,978	1,018	1,011	1,160	1,117	1,106	1,188	1,201	1,154	1,263	1,205	1,279
<i>ε</i> -kaprolaktoni	C <sub>4</sub>	0,421	0,416	0,448	0,456	0,628	0,621	0,987	1,017	1,058	1,089	1,043	1,076	1,116	1,188	1,193	1,190	1,207	1,208
	C <sub>5</sub>	0,543	0,553	0,459	0,434	0,880	1,086	1,159	1,139	1,444	1,570	1,404	1,572	1,863	1,807	1,765	1,970	1,942	1,986
	HC <sub>2</sub>	0,672	0,687	0,808	0,823	1,276	1,224	1,500	1,322	1,586	1,465	1,805	1,631	1,911	1,828	2,024	1,986	2,334	2,243
	HC <sub>3</sub>	0,298	0,275	0,249	0,359	0,442	0,570	0,647	0,780	0,724	0,625	0,862	0,612	0,808	0,743	0,720	0,750	1,010	0,953
	HC <sub>4,C5</sub>	0,338	0,314	0,269	0,184	0,411	0,401	0,519	0,531	0,785	0,201	0,778	0,566	0,767	0,591	0,849	0,559	0,934	0,649
<i>ε</i> -kaprolaktoni	C <sub>1</sub>	0,900	0,890	0,960	0,921	1,626	1,517	1,882	1,750	2,176	2,301	2,073	2,043	2,801	2,730	2,912	2,775	3,451	3,370
	C <sub>2</sub>	0,769	0,782	0,863	0,846	1,254	1,148	1,604	1,498	1,701	1,597	1,910	1,768	2,027	1,953	2,145	2,092	2,271	2,178
	C <sub>3</sub>	0,466	0,528	0,551	0,546	0,601	0,657	1,091	1,052	1,116	1,091	1,175	1,163	1,202	1,206	1,240	1,225	1,261	1,311
	C <sub>4</sub>	0,423	0,416	0,492	0,466	0,495	0,479	0,506	0,597	0,627	0,584	0,625	0,607	0,797	0,745	0,867	0,819	0,992	0,835
	C <sub>5</sub>	0,420	0,418	0,457	0,434	0,461	0,502	0,578	0,569	0,714	0,703	0,810	0,798	0,974	0,914	0,998	0,987	1,003	1,001
	C <sub>6</sub>	0,427	0,432	0,467	0,462	0,622	0,624	0,994	1,041	1,046	1,056	1,052	1,085	1,171	1,108	1,199	1,195	1,210	1,241
	HC <sub>2</sub>	0,700	0,695	0,888	0,876	1,314	1,224	1,563	1,488	1,662	1,571	1,858	1,782	2,062	1,891	2,104	2,092	2,409	2,334
HC <sub>3</sub>	0,294	0,171	0,276	0,247	0,301	0,299	0,405	0,440	0,467	0,518	0,568	0,566	0,828	0,751	0,721	0,810	0,934	0,850	
HC <sub>4,C5,C6</sub>	0,292	0,187	0,211	0,294	0,344	0,426	0,396	0,377	0,483	0,413	0,539	0,421	0,560	0,522	0,458	0,602	0,670	0,691	

## Laktonien isotrooppiset kemialliset siirtymät suhteessa sykloheksaaniin aromaattisissa liuottimissa

Laktioni	Ydin	Liuotin													
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	
		Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.
<i>β</i> -propiolaktoni	C <sub>1</sub>	1,184	1,087	1,259	1,147	1,694	1,421	1,931	1,734	2,291	2,310	2,599	2,630	2,696	2,660
	C <sub>2</sub>	0,936	0,932	0,899	0,911	0,953	0,977	1,260	1,166	1,347	1,279	1,917	1,847	2,096	1,946
	C <sub>3</sub>	0,679	0,663	0,635	0,577	0,939	0,928	1,043	0,979	1,169	1,067	1,156	1,164	1,200	1,187
	HC <sub>2</sub>	1,147	1,136	1,142	1,165	1,574	1,489	1,629	1,581	1,740	1,701	1,849	1,832	2,103	1,973
	HC <sub>3</sub>	0,387	0,346	0,343	0,392	0,381	0,330	0,413	0,446	0,433	0,489	0,473	0,516	0,536	0,529
<i>γ</i> -butyrolaktoni	C <sub>1</sub>	1,009	1,077	1,234	1,290	1,496	1,403	1,940	1,767	2,116	2,111	2,366	2,379	2,401	2,377
	C <sub>2</sub>	0,983	0,993	0,946	0,963	1,097	1,043	1,291	1,231	1,417	1,469	1,911	1,836	1,973	1,943
	C <sub>3</sub>	0,527	0,540	0,493	0,533	0,997	0,864	1,163	0,997	1,233	1,070	1,296	1,111	1,246	1,290
	C <sub>4</sub>	0,656	0,675	0,667	0,632	0,999	0,966	1,036	0,976	1,156	1,046	1,350	1,233	1,460	1,347
	HC <sub>2</sub>	1,165	1,147	1,180	1,169	1,525	1,412	1,665	1,624	1,785	1,747	1,914	1,860	2,121	2,064
<i>δ</i> -valerolaktoni	HC <sub>3</sub>	0,371	0,367	0,421	0,453	0,637	0,614	0,693	0,664	0,893	0,969	0,971	0,990	0,963	0,974
	HC <sub>4</sub>	0,487	0,497	0,460	0,443	0,761	0,897	1,001	0,950	0,923	0,939	0,971	1,007	1,009	1,011
	C <sub>1</sub>	1,264	1,274	1,290	1,318	1,414	1,454	1,891	1,811	2,193	2,041	2,246	2,386	2,389	2,390
	C <sub>2</sub>	0,999	0,997	0,936	0,986	1,153	1,169	1,304	1,272	1,579	1,476	1,971	1,882	1,998	2,004
	C <sub>3</sub>	0,504	0,527	0,442	0,487	0,914	0,940	1,045	1,100	1,057	1,074	1,169	1,132	1,194	1,168
<i>ε</i> -kapolaktoni	C <sub>4</sub>	0,492	0,497	0,471	0,439	0,744	0,754	0,960	0,977	0,992	0,983	1,053	1,021	1,132	1,143
	C <sub>5</sub>	0,711	0,792	0,678	0,707	1,015	1,110	1,159	1,124	1,275	1,259	1,388	1,332	1,373	1,361
	HC <sub>2</sub>	1,189	1,197	1,263	1,229	1,651	1,611	1,793	1,733	1,877	1,863	1,899	1,749	2,211	2,115
	HC <sub>3</sub>	0,410	0,405	0,496	0,449	0,610	0,670	0,713	0,691	0,897	0,793	1,002	0,946	0,987	0,953
	HC <sub>4,C5</sub>	0,535	0,511	0,637	0,675	0,646	0,681	0,736	0,796	0,996	1,046	0,996	1,011	1,046	1,044
<i>ε</i> -kapolaktoni	C <sub>1</sub>	1,269	1,263	1,311	1,343	1,516	1,577	1,988	2,030	2,207	2,189	2,339	2,384	2,460	2,444
	C <sub>2</sub>	1,063	1,012	0,976	0,991	1,218	1,264	1,398	1,382	1,811	1,842	1,977	2,007	2,033	2,117
	C <sub>3</sub>	0,524	0,510	0,471	0,522	1,015	0,988	1,067	1,056	1,174	1,154	1,286	1,182	1,383	1,269
	C <sub>4</sub>	0,483	0,575	0,489	0,572	0,999	0,868	1,034	0,992	1,011	1,010	1,172	1,166	1,292	1,381
	C <sub>5</sub>	0,437	0,406	0,509	0,516	0,950	0,969	1,061	1,050	1,070	1,041	1,124	1,111	1,167	1,145
	C <sub>6</sub>	0,726	0,798	0,688	0,762	1,093	1,100	1,142	1,106	1,347	1,299	1,364	1,336	1,497	1,458
HC <sub>2</sub>	1,217	1,285	1,397	1,269	1,622	1,604	1,823	1,841	1,965	1,925	2,029	1,997	2,415	2,288	
	0,433	0,413	0,560	0,573	0,552	0,514	0,622	0,701	0,727	0,764	0,951	0,962	0,862	0,952	
	0,454	0,521	0,416	0,701	0,701	0,699	0,775	0,744	0,967	0,968	0,958	1,015	1,038	1,040	

## Laktaamien isotrooppiset kemialliset siirtymät suhteessa sykloheksaaniin epäaromaattisissa liuottimissa

Laktaami	Ydin	Liuotin																	
		Et <sub>2</sub> O		CCl <sub>4</sub>		THF		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CO <sub>3</sub>		DMF		DMSO	
		Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.
<i>β</i> -propiolaktaami	C <sub>1</sub>	0,583	0,518	0,752	0,815	1,060	0,915	1,195	1,104	2,024	1,919	2,063	1,993	2,306	2,208	2,459	2,430	3,031	2,963
	C <sub>2</sub>	0,490	0,432	0,427	0,536	0,846	0,770	0,916	0,899	1,169	1,049	1,113	1,048	1,666	1,457	1,888	1,668	2,055	2,004
	C <sub>3</sub>	0,307	0,293	0,389	0,340	0,584	0,536	0,791	0,705	0,912	0,820	0,967	0,928	1,041	1,011	1,046	1,051	1,157	1,121
	N-H	0,665	0,639	0,808	0,766	1,248	1,215	1,475	1,374	1,629	1,462	1,613	1,727	1,896	1,828	1,987	1,981	2,232	2,217
	HC <sub>2</sub>	0,512	0,481	0,641	0,612	1,080	1,039	1,297	1,192	1,454	1,285	1,438	1,556	1,722	1,667	1,827	1,821	2,071	2,057
	HC <sub>3</sub>	0,238	0,249	0,304	0,346	0,362	0,400	0,404	0,396	0,633	0,547	0,540	0,534	0,620	0,643	0,706	0,667	0,856	0,831
<i>γ</i> -butyrolaktaami	C <sub>1</sub>	0,603	0,535	0,616	0,569	1,199	1,013	1,447	1,317	2,009	1,947	2,201	2,067	2,495	2,378	2,499	2,487	3,127	2,997
	C <sub>2</sub>	0,507	0,490	0,543	0,689	1,033	0,917	1,152	1,056	1,276	1,181	1,511	1,401	1,747	1,543	1,952	1,955	1,988	1,979
	C <sub>3</sub>	0,297	0,202	0,289	0,258	0,420	0,395	0,818	0,821	0,917	0,990	1,025	1,021	1,054	1,093	1,062	1,141	1,204	1,225
	C <sub>4</sub>	0,317	0,311	0,342	0,366	0,449	0,499	0,708	0,801	0,839	0,921	0,895	0,988	0,934	1,035	1,024	0,996	1,137	1,086
	N-H	0,660	0,649	0,831	0,776	1,293	1,275	1,467	1,359	1,582	1,485	1,833	1,818	1,904	1,888	2,025	2,018	2,328	2,285
	HC <sub>2</sub>	0,507	0,491	0,664	0,622	1,125	1,099	1,289	1,177	1,407	1,308	1,658	1,647	1,730	1,727	1,865	1,858	2,167	2,125
HC <sub>3</sub>	0,146	0,153	0,167	0,278	0,452	0,415	0,610	0,550	0,721	0,716	0,640	0,797	0,862	0,836	0,931	0,883	0,940	0,935	
HC <sub>4</sub>	0,288	0,203	0,136	0,228	0,318	0,409	0,441	0,522	0,631	0,667	0,541	0,650	0,806	0,724	0,793	0,792	0,779	0,857	
<i>δ</i> -valerolaktaami	C <sub>1</sub>	0,712	0,699	0,717	0,724	1,489	1,476	1,775	1,653	2,029	2,042	2,236	2,147	2,665	2,638	2,791	2,701	3,280	3,162
	C <sub>2</sub>	0,533	0,517	0,551	0,636	1,049	0,960	1,216	1,067	1,359	1,283	1,531	1,484	1,892	1,703	2,102	1,988	2,128	2,110
	C <sub>3</sub>	0,343	0,245	0,381	0,425	0,505	0,515	0,885	0,926	0,930	1,078	1,038	1,031	1,113	1,138	1,093	1,203	1,144	1,221
	C <sub>4</sub>	0,324	0,320	0,349	0,373	0,537	0,527	0,894	0,925	0,977	1,007	0,964	1,001	1,041	1,125	1,132	1,130	1,146	1,150
	C <sub>5</sub>	0,446	0,457	0,360	0,351	0,789	0,992	1,066	1,047	1,363	1,488	1,325	1,497	1,788	1,744	1,704	1,910	1,881	1,928
	N-H	0,728	0,749	0,876	0,894	1,353	1,306	1,585	1,412	1,680	1,560	1,901	1,727	2,010	1,926	2,123	2,086	2,434	2,345
HC <sub>2</sub>	0,575	0,591	0,709	0,740	1,185	1,130	1,407	1,230	1,505	1,383	1,726	1,556	1,836	1,765	1,963	1,926	2,273	2,185	
HC <sub>3</sub>	0,201	0,179	0,150	0,276	0,351	0,476	0,554	0,688	0,643	0,543	0,783	0,537	0,733	0,680	0,659	0,690	0,949	0,895	
HC <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub>	0,241	0,218	0,170	0,101	0,320	0,307	0,426	0,439	0,704	0,119	0,699	0,491	0,692	0,528	0,788	0,499	0,873	0,591	
<i>ε</i> -kaprolaktaami	C <sub>1</sub>	0,803	0,794	0,861	0,838	1,535	1,423	1,789	1,658	2,095	2,219	1,994	1,968	2,726	2,667	2,851	2,715	3,390	3,312
	C <sub>2</sub>	0,672	0,686	0,764	0,763	1,163	1,054	1,511	1,406	1,620	1,515	1,831	1,693	1,952	1,890	2,084	2,032	2,210	2,120
	C <sub>3</sub>	0,369	0,432	0,452	0,463	0,510	0,563	0,998	0,960	1,035	1,009	1,096	1,088	1,127	1,143	1,179	1,165	1,200	1,253
	C <sub>4</sub>	0,326	0,320	0,393	0,383	0,404	0,385	0,413	0,505	0,546	0,502	0,546	0,532	0,722	0,682	0,806	0,759	0,931	0,777
	C <sub>5</sub>	0,323	0,322	0,358	0,351	0,370	0,408	0,485	0,477	0,633	0,621	0,731	0,723	0,899	0,851	0,937	0,927	0,942	0,943
	C <sub>6</sub>	0,330	0,336	0,368	0,379	0,531	0,530	0,901	0,949	0,965	0,974	0,973	1,010	1,096	1,045	1,138	1,135	1,149	1,183
N-H	0,756	0,757	0,956	0,947	1,391	1,306	1,648	1,578	1,756	1,666	1,954	1,878	2,161	1,989	2,203	2,192	2,509	2,436	
HC <sub>2</sub>	0,603	0,599	0,789	0,793	1,223	1,130	1,470	1,396	1,581	1,489	1,779	1,707	1,987	1,828	2,043	2,032	2,348	2,276	
HC <sub>3</sub>	0,197	0,075	0,177	0,164	0,210	0,205	0,312	0,348	0,386	0,436	0,489	0,491	0,753	0,688	0,660	0,750	0,873	0,792	
HC <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub> ,C <sub>6</sub>	0,195	0,091	0,112	0,211	0,253	0,332	0,303	0,285	0,402	0,331	0,460	0,346	0,485	0,459	0,397	0,542	0,609	0,633	

## Laktaamien isotrooppiset kemialliset siirtymät suhteessa sykloheksaaniin aromaattisissa liuottimissa

Laktaami	Ydin	Liuotin													
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	
		Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.	Kok.	Lask.
<i>β</i> -propiolaktaami	C <sub>1</sub>	1.093	0.993	1.166	1.055	1.613	1.339	1.852	1.659	2.216	2.247	2.538	2.570	2.635	2.602
	C <sub>2</sub>	0.845	0.838	0.806	0.819	0.872	0.895	1.181	1.091	1.272	1.216	1.856	1.787	2.035	1.888
	C <sub>3</sub>	0.588	0.569	0.542	0.485	0.858	0.846	0.964	0.904	1.094	1.004	1.095	1.104	1.139	1.129
<i>γ</i> -butyrolaktaami	N-H	1.133	1.124	1.134	1.163	1.587	1.502	1.646	1.602	1.764	1.736	1.887	1.872	2.142	2.017
	H <sub>C2</sub>	1.056	1.042	1.049	1.073	1.493	1.407	1.550	1.506	1.665	1.638	1.788	1.772	2.042	1.915
	H <sub>C3</sub>	0.296	0.252	0.250	0.300	0.300	0.248	0.334	0.371	0.358	0.426	0.412	0.456	0.475	0.471
<i>ε</i> -kaprolaktaami	C <sub>1</sub>	1.018	0.983	1.141	1.198	1.415	1.321	1.861	1.692	2.041	2.048	2.305	2.319	2.340	2.319
	C <sub>2</sub>	0.892	0.899	0.853	0.871	1.016	0.961	1.212	1.156	1.342	1.406	1.850	1.776	1.912	1.885
	C <sub>3</sub>	0.436	0.446	0.400	0.441	0.916	0.782	1.084	0.922	1.158	1.007	1.235	1.051	1.185	1.232
	C <sub>4</sub>	0.565	0.581	0.574	0.540	0.918	0.884	0.957	0.901	1.081	0.983	1.289	1.173	1.399	1.289
<i>δ</i> -valerolaktaami	N-H	1.011	1.135	1.172	1.167	1.538	1.425	1.682	1.645	1.809	1.782	1.952	1.900	2.160	2.108
	H <sub>C2</sub>	1.074	1.053	1.087	1.077	1.444	1.330	1.586	1.549	1.710	1.684	1.853	1.800	2.060	2.006
	H <sub>C3</sub>	0.280	0.273	0.328	0.361	0.556	0.532	0.614	0.589	0.818	0.906	0.910	0.930	0.902	0.916
	H <sub>C4</sub>	0.396	0.403	0.367	0.351	0.680	0.815	0.922	0.875	0.848	0.876	0.910	0.947	0.948	0.953
<i>ε</i> -kaproolaktaami	C <sub>1</sub>	1.173	1.180	1.197	1.226	1.333	1.372	1.812	1.736	2.118	1.978	2.185	2.326	2.328	2.332
	C <sub>2</sub>	0.908	0.903	0.843	0.894	1.072	1.087	1.225	1.197	1.504	1.413	1.910	1.822	1.937	1.946
	C <sub>3</sub>	0.413	0.433	0.349	0.395	0.833	0.858	0.966	1.025	0.982	1.011	1.108	1.072	1.133	1.110
	C <sub>4</sub>	0.401	0.403	0.378	0.347	0.663	0.672	0.881	0.902	0.917	0.920	0.992	0.961	1.071	1.085
	C <sub>5</sub>	0.620	0.698	0.585	0.615	0.934	1.028	1.080	1.049	1.200	1.196	1.327	1.272	1.312	1.303
	N-H	1.115	1.185	1.255	1.227	1.664	1.624	1.810	1.754	1.901	1.898	1.937	1.789	2.250	2.159
<i>ε</i> -kaproolaktaami	H <sub>C2</sub>	1.098	1.103	1.170	1.137	1.570	1.529	1.714	1.658	1.802	1.800	1.838	1.689	2.150	2.057
	H <sub>C3</sub>	0.319	0.311	0.403	0.357	0.529	0.588	0.634	0.616	0.822	0.730	0.941	0.886	0.926	0.895
	H <sub>C4,C5</sub>	0.444	0.417	0.544	0.583	0.565	0.599	0.657	0.721	0.921	0.983	0.935	0.951	0.985	0.986
	C <sub>1</sub>	1.178	1.169	1.218	1.251	1.435	1.495	1.909	1.955	2.132	2.126	2.278	2.324	2.399	2.386
	C <sub>2</sub>	0.972	0.918	0.883	0.899	1.137	1.182	1.319	1.307	1.736	1.779	1.916	1.947	1.972	2.059
	C <sub>3</sub>	0.433	0.416	0.378	0.430	0.934	0.906	0.988	0.981	1.099	1.091	1.225	1.122	1.322	1.211
<i>ε</i> -kaproolaktaami	C <sub>4</sub>	0.392	0.481	0.396	0.480	0.918	0.786	0.955	0.917	0.936	0.947	1.111	1.106	1.231	1.323
	C <sub>5</sub>	0.346	0.312	0.416	0.424	0.869	0.887	0.982	0.975	0.995	0.978	1.063	1.051	1.106	1.087
	C <sub>6</sub>	0.635	0.704	0.595	0.670	1.012	1.018	1.063	1.031	1.272	1.236	1.303	1.276	1.436	1.400
	N-H	1.133	1.273	1.389	1.267	1.635	1.617	1.840	1.862	1.989	1.960	2.067	2.037	2.454	2.332
	H <sub>C2</sub>	1.126	1.191	1.304	1.177	1.541	1.522	1.744	1.766	1.890	1.862	1.968	1.937	2.354	2.230
	H <sub>C3</sub>	0.342	0.319	0.467	0.481	0.471	0.432	0.543	0.626	0.652	0.701	0.831	0.891	0.801	0.894
H <sub>C4,C5,C6</sub>	0.363	0.427	0.323	0.609	0.620	0.617	0.696	0.669	0.892	0.905	0.897	0.955	0.977	0.982	