

POPULARNONAUKOWE STRESZCZENIE PROJEKTU (W JĘZYKU POLSKIM)

Metody chemii kwantowej odgrywają w dzisiejszej nauce coraz większą rolę, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) jest zaś obecnie w chemii i biochemii jednym z podstawowych narzędzi do badania struktury elektronowej i geometrii cząsteczek. Celem niniejszego projektu jest zbadanie efektywności różnych kwantowochemicznych metod opracowanych do analizy parametrów widma NMR, dla cząsteczek, w których mamy do czynienia z oddziaływaniami niewiązącymi.

Istnieją liczne metody teoretyczne, opracowane na przestrzeni wielu lat a obecnie wykorzystywane w szeroko dostępnym oprogramowaniu obliczeniowym, stosowanym do obliczania parametrów widma NMR – stałych ekranowania i stałych sprzężenia spinowo-spinowego. Jednakże, w większości przypadków, te metody zostały sprawdzone i użyte dla cząsteczek chemicznych o względnie prostym składzie atomowym (głównie atomy H, C, N i O) oraz o typowej strukturze, w której występują wyłącznie wiązania kowalencyjne. W szczególności dotyczy to metod funkcjonału gęstości (DFT), gdzie wybór funkcjonałów korelacyjno-wymiennych decyduje o dokładności wyników. W przeciwieństwie do metod *ab initio*, gdzie istnieje hierarchia przybliżeń i wyniki mogą być systematycznie poprawiane, nie ma oczywistego sposobu, aby przewidzieć *a priori*, które przybliżenie w ramach metod DFT będzie dostatecznie dobre do rozwiązania danego problemu.

Standardowym podejściem jest użycie wyników *ab initio*, uzyskanych na wysokim poziomie, jako wzorca odniesienia dla prostszych metod *ab initio* (np. dla obliczeń z małymi bazami funkcyjnymi) i przybliżeń DFT (np. z różnymi funkcjonałami). Proponowany projekt będzie obejmował porównanie różnych podejść w analizie parametrów widma NMR, ze szczególnym uwzględnieniem widm układów charakteryzujących się oddziaływaniami niewiązącymi.

Dobrze znanym przykładem roli oddziaływań niewiązących są stałe sprzężenia spinowo-spinowego przez przestrzeń. Teoretyczne obliczenie odpowiednich stałych dla kilku izomerów pozwala łatwo ustalić, który izomer jest faktycznie obserwowany w doświadczeniu, jeśli w jednym z nich są blisko siebie aktywne w NMR jądra atomowe.

W niniejszym projekcie zamierzamy także zastosować relatywistyczne cztero-komponentowe metody DFT dla stałych ekranowania i stałych sprzężenia spin-spin. Aby dokładnie określić jakiegokolwiek właściwości cząsteczek posiadających w swojej strukturze ciężkie atomy należy brać pod uwagę efekty relatywistyczne, ponieważ obecność ciężkiego atomu wpływa silnie na parametry NMR wszystkich jąder w cząsteczce.

Obliczenia *ab initio* i DFT parametrów NMR są obecnie z powodzeniem stosowane w badaniach struktury i widm związków chemicznych. Niemniej jednak, w praktyce stosowanie obliczeń tego typu wymaga wielu przybliżeń, zarówno w doborze modelu, jak i w samym obliczeniu. Większość podstawowych przybliżeń działa poprawnie dla cząsteczek ze standardowymi, kowalencyjnymi wiązaniami. Potrzebna jest jednakże analiza roli różnych przybliżeń w obecności istotnych efektów, z jakimi mamy do czynienia w przypadku oddziaływań niekowalencyjnych. Będziemy badać przede wszystkim znaczenie efektów wewnątrzcząsteczkowych, wynikających z bliskości atomów niezwiązanych kowalencyjnie; weźmiemy również pod uwagę zmiany parametrów NMR wynikające z oddziaływań międzycząsteczkowych.