

Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii

Piotr Garbacz

Załącznik II

Autoreferat

Warszawa, lipiec 2018

Spis treści

A.	Dane osobowe	3
B.	Osiągnięcie naukowe	3
C.	Prace tworzące cykl publikacji wchodzących w skład rozprawy	3
D.	Omówienie osiągnięcia naukowego	5
D.1.	Wprowadzenie	5
D.2.	Znaczenie przewidywanych efektów dla rozróżnienia enancjomerów	5
D.3.	Rozkład tensora na nieredukowalne tensory kuliste	7
D.4.	Hamiltonian układu spinów zaburzony przez pole elektryczne	7
D.5.	Związek pomiędzy chiralnością cząsteczki oraz zjawiskami MRJ indukowanymi przez pole elektryczne	9
D.6.	Procedury matematyczne zastosowane w opisie zjawisk indukowanych przez pole elektryczne	9
D.7.	Przewidywane efekty, które są indukowane przez pole elektryczne	10
D.8.	Podsumowanie	27
D.9.	Literatura	29
E.	Wykaz innych opublikowanych prac naukowych	30

A. Dane osobowe**A.1. Imię i Nazwisko**

Piotr Garbacz

A.2. Uzyskane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

2008 – magister chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

2008 – magister biologii, Wydział Biologii, Uniwersytet Warszawski

2010 – magister psychologii, Wydział Psychologii, Uniwersytet Warszawski

2011 – magister fizyki, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

2011 – licencjat z matematyki, Wydział Matematyki, Informatyki i Mechaniki,
Uniwersytet Warszawski

2014 – doktor nauk chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Tytuł rozprawy doktorskiej:

“Badania NMR magnetycznego ekranowania w gazowym wodorze i w stałych wodorkach irydu”

A.3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych:

2016 – obecnie adiunkt, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

2014 – 2015 staż podoktorski, Instytut Maxa Plancka, Stuttgart, Niemcy

2014 – 2016 asystent, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

B. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Tytuł osiągnięcia naukowego:

“Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego w polu elektrycznym”

C. Prace tworzące cykl publikacji wchodzących w skład rozprawy. Dane z bazy *Journal Citation Reports*. We wszystkich wymienionych poniżej pracach jestem autorem korespondencyjnym. Impact factor podano zgodnie z rokiem publikacji.**H1. P. Garbacz**

"Nuclear relaxation in an electric field enables the determination of isotropic magnetic shielding"

Journal of Chemical Physics, 2016, 145, 064202

MNiSW: 35, IF₂₀₁₆: 2,965

H2. P. Garbacz

"The Bloch equation with terms induced by an electric field"

Journal of Chemical Physics, 2018, 148, 034501

MNiSW: 35, IF₂₀₁₆: 2,965

H3. P. Garbacz, A. D. Buckingham

"Chirality-sensitive nuclear magnetic resonance effects induced by indirect spin-spin coupling"

Journal of Chemical Physics, 2016, 145, 204201

MNiSW: 35, IF₂₀₁₆: 2,965

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji artykułu, powiązaniu indukowanej polaryzacji elektrycznej z macierzą gęstości za pomocą operatora χ , wymyśleniu eksperymentów mających na celu zaobserwowanie postulowanych efektów, wykonaniu obliczeń CCSD, napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Swój udział procentowy szacuję na ok. 65%.

H4. P. Garbacz

"Chirality-sensitive effects induced by nuclear relaxation in an electric field"

Journal of Chemical Physics, 2016, 145, 224202

MNiSW: 35, IF₂₀₁₆: 2,965

H5. P. Garbacz, P. Fischer, S. Krämer

"A loop-gap resonator for chirality-sensitive nuclear magneto-electric resonance (NMER)"

Journal of Chemical Physics, 2016, 145, 104201

MNiSW: 35, IF₂₀₁₆: 2,965

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji artykułu, zaprojektowaniu rezonatora opisanego w pracy, wykonaniu obliczeń rozkładów pól E i B za pomocą programu COMSOL, wykonaniu obliczeń dynamiki spinów w próbce znajdującej się wewnątrz rezonatora i napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Swój udział procentowy szacuję na ok. 75%.

H6. P. Garbacz

"Computations of the chirality-sensitive effect induced by an antisymmetric indirect spin-spin coupling"

Molecular Physics 2018, 116, 1397

MNiSW: 20, IF₂₀₁₆: 1,870

H7. P. Garbacz, J. Cukras, M. Jaszuński

"A theoretical study of potentially observable chirality-sensitive NMR effects in molecules"

Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17, 22642

MNiSW: 35, IF₂₀₁₅: 4,449

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji artykułu (w szczególności zaproponowaniu wprowadzania współczynnika κ), podaniu listy cząsteczek, dla których wykonano obliczenia, wykonaniu obliczeń DFT, obróbce danych z obliczeń CCSD i DFT, napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Swój udział procentowy szacuję na ok. 60%.

Dane bibliograficzne cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

Całkowita ilość publikacji:	7
Sumaryczny IF:	21,144
Suma punktów MNiSW:	230

D. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

D.1. Wprowadzenie

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ) zajmuje się badaniami oddziaływań jądrowych momentów magnetycznych w obecności, przynajmniej w przypadku typowych badań struktury i właściwości fizykochemicznych cząsteczek, silnego pola magnetycznego rzędu kilku bądź kilkunastu tesli. Takie podejście eksperymentalne zostało z powodzeniem zastosowane w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat w badaniach mających na celu wyznaczenie połączeń pomiędzy atomami oraz trójwymiarowej struktury cząsteczek w fazie ciekłej, co pozwala na wnioskowanie o właściwościach biochemicznych molekuł w warunkach podobnych do takich jakie są obserwowane *in vivo* [1]. Jednakże o bardziej subtelnym właściwościach strukturalnych, takich jak chiralność cząsteczki, można wnosić za pomocą spektroskopii MRJ jedynie w sposób pośredni, obejmujący zazwyczaj wąską grupę związków chemicznych [2]. Zakres informacji jakie mogą zostać uzyskane z badań MRJ, mógłby zostać znacząco rozszerzony, jeżeli dopuścimy zewnętrzne zaburzenie rozważanego układu, w szczególności spowodowane przez pole elektryczne. W tym przypadku, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, które są szczegółowo opisane w dalszej części pracy, niewrażliwość spektroskopii MRJ na chiralność cząsteczki może zostać zniesiona, a postulowane efekty otwierają badaczom nową drogę do wyznaczania parametrów strukturalnych cząsteczek.

Spośród siedmiu artykułów, które są omówione w niniejszym opracowaniu, opis pięciu nowych efektów MRJ zamieszczono w pracach **H1-H4**. W artykule **H5** opisano układ eksperymentalny, który mógłby zostać użyty do obserwacji dwóch kolejnych przewidzianych już wcześniej efektów, a także teorię potrzebną do jego budowy. Wyniki obliczeń kwantowomechanicznych pseudoskalarów, od których zależą wielkości postulowanych efektów, czyli te, które zostały przeanalizowane w artykułach **H3** i **H5**, podano odpowiednio w artykułach **H6** i **H7**. Po krótkim wprowadzeniu do aparatu matematycznego używanego w ich opisie każdy z wyżej wymienionych efektów został szczegółowo omówiony. Zaproponowano procedurę eksperymentalną umożliwiającą zaobserwowanie go, oszacowano rząd wielkości spodziewanego sygnału oraz omówiono znaczenie efektu dla wyznaczania struktury cząsteczki.

D.2. Znaczenie przewidywanych efektów dla rozróżnienia enancjomerów

Metody wyznaczania chiralności cząsteczki budzą współcześnie duże zainteresowanie. W związku z tym wysunięto szereg propozycji nowych metod wykraczających poza te które są zazwyczaj stosowane [3-5], jednak żadna z nich nie znalazła jak dotąd powszechnego zastosowania. Klasyczne metody pośrednie (*vide infra*)

oparte są na tym, że chiralne otoczenie różnie wpływa na enancjomery danego związku chemicznego. Do metod bezpośrednich należą np. polarymetria i dichroizm kołowy. Zauważmy jednak, że praktyczne użycie polarymetrii w badaniach nowych związków jest raczej ograniczone, ponieważ kąt obrotu płaszczyzny światła spolaryzowanego nie jest znany dla związków otrzymanych po raz pierwszy. Technika ta jest raczej użyteczna w wyznaczeniu nadmiaru enancjomerycznego. Więcej informacji można otrzymać z pomiarów wibracyjnego dichroizmu kołowego, jednak ma on praktyczne zastosowanie tylko w przypadku małych cząsteczek i niewodnych roztworów. Podobnie ramanowska aktywność nie jest szeroko stosowaną techniką, a interpretacja otrzymanych widm jest trudna.

Rozróżnienie enancjomerów przeprowadzane jest rutynowo na podstawie rozdziału chromatograficznego z chiralną fazą stacjonarną. Ograniczeniem tej metody jest konieczność doboru fazy stacjonarnej do każdego z badanych układów. Do pewnego stopnia można przewidzieć właściwą fazę stacjonarną na podstawie podobieństwa chemicznego pomiędzy związkami, jednak w praktyce stosowana jest żmudna metoda prób i błędów jak np. przetestowanie 10–15 kolumn chromatograficznych i wytypowanie najlepszej. Znalezienie odpowiedniej fazy stacjonarnej wymaga większej ilości substancji (zazwyczaj ok. 1 g), co narzuca konieczność zwiększenia skali syntezy, co jest nierzadko bardzo pracochłonne, szczególnie w przypadku syntez wieloetapowych. W związku z tym chromatografia jest użyteczna w przypadku rozdzielania enancjomerów, jednak jej zastosowanie w wyznaczeniu struktury jest ograniczone.

O chiralności wnioskuje się także na podstawie rejestracji widm MRJ pochodnych będących diastereoizomerami oraz zastosowanie chiralnych odczynników solwatujących [6], odczynników przesunięcia chemicznego [2] oraz chiralnych żeli karagenowych [7]. Zastosowanie tych pośrednich metod ograniczone jest do wybranych cząsteczek i ich pochodnych. Są one także czasochłonne i w przypadku przekształcenia związku w jego pochodną odzyskanie badanej substancji chiralnej jest utrudnione. Z tego powodu korzystne jest zbadanie innych bezpośrednich metod pozwalających na określenie chiralności za pomocą spektroskopii MRJ. Wprowadzenie takich metod pozwoliłoby na określenie połączeń między atomami, trójwymiarowego kształtu cząsteczki oraz jej chiralności i w związku z tym pełne określenie jej struktury w ramach pomiarów przeprowadzonych za pomocą jednego rodzaju spektroskopii. Jest to szczególnie ważne w przypadku badań biocząsteczek *in situ* oraz kontroli procesów produkcji substancji o działaniu farmakologicznym. Wagę tego zagadnienia można zilustrować dwoma przykładami. Jeden z enancjomerów talidomidu jest teratogenem (powoduje deformacje kończyn płodu), podczas gdy drugi ma działanie lecznicze (był używany jako środek na poranne nudności kobiet w ciąży, obecnie jako lek immunosupresyjny), dlatego efektywne metody rozróżnienia chiralnych cząsteczek mają wielkie znaczenie w badaniach medycznych i farmakologicznych. W związku z tym obecnie

wymagane jest przez Agencję Żywności i Leków (ang. *Food and Drug Administration*) kontrolowanie czystości optycznej chiralnych leków w trakcie całego procesu ich produkcji. Drugim przykładem jest niesamowita zdolność ludzkiego nosa do rozróżniania chiralnych cząsteczek. Na przykład, (*S*)-karwon jest odpowiedzialny głównie za charakterystyczny zapach kminku, a (*R*)-karwon jest głównie odpowiedzialny za zapach mięty. Szereg innych przykładów podano w pracy [8]. Stąd efektywne metody rozróżniania enancjomerów oraz określania chiralności mają długofalowy wpływ na kontrolę procesów wytwarzania żywności.

D.3. Rozkład tensora na nieredukowalne tensory kuliste

Ponieważ analiza tensorowa będzie często używana w dalszej części pracy, pokrótce podsumowano poniżej ważniejsze jej aspekty z punktu widzenia przeprowadzonych badań. Tensor drugiego rzędu \mathcal{A} (reprezentowany jako macierz 3×3 dla tensorów rozważnych w niniejszej pracy) może zostać rozłożony na sumę tensorów o rzędzie nie większym niż dwa [9],

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^{iso} \mathbf{1} + \mathcal{A}^{anti} + \mathcal{A}^{sym}, \quad (1)$$

gdzie $\mathbf{1}$ to tensor jednostkowy, $\mathcal{A}^{iso} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\mathcal{A})$ to część izotropowa, $\mathcal{A}^{anti} = \frac{1}{2}(\mathcal{A} - \mathcal{A}^T)$ to część antysymetryczna i $\mathcal{A}^{sym} = \frac{1}{2}(\mathcal{A} + \mathcal{A}^T) - \mathcal{A}^{iso} \mathbf{1}$ to bezśladowa część symetryczna tensora \mathcal{A} . Część antysymetryczna tensora \mathcal{A} reprezentowana jako wektor to [10]

$$\mathcal{A}^* = \frac{1}{2}(\mathcal{A}_{23} - \mathcal{A}_{32}, \mathcal{A}_{31} - \mathcal{A}_{13}, \mathcal{A}_{12} - \mathcal{A}_{21}). \quad (2)$$

Rzędy części izotropowej, antysymetrycznej i bezśladowej symetrycznej tensora \mathcal{A} wynoszą odpowiednio zero, jeden i dwa.

Zazwyczaj tylko części izotropowe, głównie w przypadku MRJ w fazie ciekłej, oraz części symetryczne tensorów, głównie w przypadku MRJ w fazie stałej, są przedmiotem badań [11]. Jednakże, jak zostanie wykazane dalej, występowanie składowej antysymetrycznej indukuje w obecności pola elektrycznego interesujące zjawiska.

D.4. Hamiltonian układu spinów zaburzony przez pole elektryczne

Uśredniony po próbce hamiltonian układu spinów I_1, I_2, \dots, I_n umieszczonego w statycznym polu magnetycznym \mathbf{B} ma postać:

$$\hat{\mathcal{H}}_B = \hat{\mathcal{H}}_{CS} + \hat{\mathcal{H}}_D + \hat{\mathcal{H}}_J. \quad (3)$$

W dalszej części tekstu zakłada się, że wszystkie jądra układu spinów mają liczbę spinową równą $\frac{1}{2}$. Uporządkowane względem rzędu wielkości wkłady do hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}_B$ dla przypadku silnego pola magnetycznego \mathbf{B} są następujące. Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$ opisuje

oddziaływanie spinów z polem magnetycznym w miejscu, gdzie znajduje się jądro atomowe, tzn. pole jest zmniejszone ze względu na magnetyczne ekranowanie jąder spowodowane przez elektrony cząsteczki. Oddziaływanie to opisuje tensor magnetycznego ekranowania jądrowego σ . Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_D$ to energia bezpośredniego oddziaływania dipolowo-dipolowego pomiędzy spinami I_i i I_j ($i \neq j$) dana przez tensor bezpośredniego sprzężenia spinowo-spinowego $\mathbf{D}_{I_i I_j}$. Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_J$ opisuje pośrednie oddziaływanie dipolowo-dipolowe pomiędzy spinami I_i i I_j ($i \neq j$), w które zaangażowane są elektrony cząsteczki. Jest ono opisane za pomocą tensora pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego $\mathbf{J}_{I_i I_j}$. Hamiltoniany $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$, $\hat{\mathcal{H}}_D$ i $\hat{\mathcal{H}}_J$ występujące w równaniu (3) można przedstawić następująco:

$$\hat{\mathcal{H}}_{CS}/\hbar = -\sum_{i=1}^n \gamma_{I_i} \left(\sigma_{I_i}^{iso} \hat{\mathbf{I}}_i \cdot \mathbf{B} + \sigma_{I_i}^* \cdot (\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{I}}_i) + \hat{\mathbf{I}}_i \sigma_{I_i}^{sym} \mathbf{B} \right), \quad (4)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_D/\hbar = \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^n \hat{\mathbf{I}}_i \mathbf{D}_{I_i I_j}^{sym} \hat{\mathbf{I}}_j, \quad (5)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_J/\hbar = 2\pi \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^n \left(\mathbf{J}_{I_i I_j}^{iso} \hat{\mathbf{I}}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_j + \mathbf{J}_{I_i I_j}^* \cdot (\hat{\mathbf{I}}_i \times \hat{\mathbf{I}}_j) + \hat{\mathbf{I}}_i \mathbf{J}_{I_i I_j}^{sym} \hat{\mathbf{I}}_j \right), \quad (6)$$

gdzie γ_{I_i} to współczynnik żyromagnetyczny i -tego jądra. W równaniach (4)–(6) zakłada się ustaloną orientację cząsteczki względem laboratoryjnego układu odniesienia. Wpływ dyfuzji rotacyjnej w fazie ciekłej omówiony zostanie w podrozdziale D.6.

Założmy, że próbka jest cieczą i składa się z cząsteczek, które mają trwały elektryczny moment dipolowy μ^e . Energia cząsteczki, która ma moment dipolowy μ^e i znajduje się w polu elektrycznym \mathbf{E} , wynosi $-\mu^e \cdot \mathbf{E}$. Dlatego uśredniając za pomocą rozkładu Boltzmanna po zespole statystycznym cząsteczek znajdujących się w polu elektrycznym otrzymuje się hamiltonian układu spinów zaburzonych przez pole elektryczne w postaci [H1]

$$\hat{\mathcal{H}}_{EB} \approx \left(1 - \frac{\mu^e \cdot \mathbf{E}}{k_B T} \right) \hat{\mathcal{H}}_B, \quad (7)$$

gdzie k_B to stała Boltzmanna i T to temperatura. Pola \mathbf{E} i \mathbf{B} w równaniu (7) są polami lokalnymi (mikroskopowymi) i mogą różnić się od tych, które zostały zastosowane jako pole zewnętrzne w eksperymencie. Te różnice są zazwyczaj znacznie bardziej widoczne dla pola elektrycznego niż dla pola magnetycznego, ponieważ dla typowej diamagnetycznej próbki względna przenikalność elektryczna jest większa niż względna przenikalność magnetyczna.

Warunek, że cząsteczka obdarzona jest trwałym elektrycznym momentem dipolowym, nie jest warunkiem koniecznym wystąpienia przewidywanych efektów MRJ, które są indukowane przez pole elektryczne \mathbf{E} . Dla cząsteczek, które nie spełniają tego warunku, wielkość oczekiwanych efektów jest zbyt mała, żeby miały one jakiegokolwiek praktyczne znaczenie. Dyskusja takich cząsteczek zostanie pominięta [H1, H4]. W przypadku braku

trwałego dipolowego momentu elektrycznego efekty te zależą od polaryzowalności magnetycznego tensora ekranowania σ_{ijk}^1 i polaryzowalności tensora pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego J_{ijk}^1 , które są wyrazami liniowymi w rozwinięciu w szereg potęgowy tensorów σ i J w funkcji pola elektrycznego E ,

$$\sigma_{ij}(E) = \sigma_{ij}^0 + \sigma_{ijk}^1 E_k + \dots, \quad (8)$$

$$J_{ij}(E) = J_{ij}^0 + J_{ijk}^1 E_k + \dots. \quad (9)$$

Analogiczne efekty do opisanych dalej (tj. efekty **E1–E7**) występują, gdy $\mu^e = 0$. Można je wyprowadzić poprzez podstawianie $\sigma_{ij}\mu_k^e \rightarrow \sigma_{ijk}^1$ i $J_{ij}\mu_k^e \rightarrow J_{ijk}^1$. Dla zwięzłości wywodu, indeks zero niezburzonych przez pole elektryczne tensorów σ i J w dalszej części tekstu zostanie opuszczony.

D.5. Związek pomiędzy chiralnością cząsteczki oraz zjawiskami MRJ indukowanymi przez pole elektryczne

Efekt łamania parzystości nie ma wpływu na widma MRJ mierzone przez obecnie stosowane spektrometry [12, 13]. W konsekwencji przyjmuje się że, Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_B$ jest niezmienniczy względem niewłaściwych operacji symetrii. W związku z tym, bezpośrednie rozróżnienie enancjomerów za pomocą spektroskopii MRJ nie jest możliwe. Możliwe jest zastosowanie tylko technik pośrednich, poprzez przekształcenie chiralnej cząsteczki w diastereoizomer (np. za pomocą metody Moshera [14]) lub zastosowanie chiralnego otoczenia. Ograniczenie to zostaje zniesione, jeżeli w hamiltonianie znajduje się nieparzysty względem inwersji operator pola elektrycznego [15, H5]. W tym przypadku niektóre wkłady do hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}_{EB}$ (*vide infra*) zmieniają znak po inwersji, co może zostać zastosowane w bezpośrednim rozróżnieniu enancjomerów. Sygnały spektralne wywołane przez te wkłady mają przeciwną fazę (tj. faza jest przesunięta o 180°) dla enancjomerów danej cząsteczki. Zauważmy, że liniowe w polu elektrycznym efekty zależą od chiralności cząsteczki i znikają dla próbek niechiralnych. W przeciwieństwie do nich efekty zależące kwadratowo od natężenia pola elektrycznego są obecne zarówno w cząsteczkach niechiralnych, jak i chiralnych.

D.6. Procedury matematyczne zastosowane w opisie zjawisk indukowanych przez pole elektryczne

Zmiana w czasie stanu układu spinów będącego pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego E dana jest jako rozwiązanie równania Liouville'a-von Neumanna,

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -i \left[\frac{\hat{\mathcal{H}}_{EB}(t)}{\hbar}, \rho(t) \right], \quad (10)$$

gdzie $\varrho(t)$ to macierz gęstości zespołu statystycznego spinów jądrowych. W celu znalezienia rozwiązań analitycznych równania (10), uśrednionych po zespole statystycznym reorientujących cząsteczek, pomocne jest zastosowanie rachunku zaburzeń drugiego rzędu. To podejście zastosowano w teorii Blocha-Redfielda-Wangsnessa [16, 17]. Dla przypadków, do których ograniczymy naszą uwagę, tzn. izotropowej dyfuzji rotacyjnej, zmiany w czasie macierzy $\varrho(t)$ mogą zostać obliczone z użyciem rozkładu na tensory kuliste hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}_{EB}$ bez potrzeby jawnego uśredniania po orientacjach cząsteczki. W standardowym przypadku, tj. w nieobecności pola elektrycznego, podejście takie zastosowano w pracy [18]. Jeżeli współczynniki otrzymanej macierzy układu równań (10) zależą od czasu, jak np. w przypadku zmiennego w czasie pola elektrycznego, wówczas problem może być jeszcze bardziej uproszczony poprzez zmianę układu odniesienia na taki, który wiruje wokół osi z częstotliwością równą częstotliwości precesji spinów jądrowych, a następnie rozwinięcie otrzymanej macierzy fundamentalnej w szereg Floqueta-Magnusa i pozostawienie tylko pierwszych jego wyrazów [19].

Liczba nieredukowalnych kulistych tensorów, na które można rozłożyć hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_{EB}$, jest większa niż trzydzieści nawet dla układu dwóch spinów, co daje co najmniej tysiąc oddziaływań opisywanych za ich pomocą, dlatego konieczny jest wybór tylko tych oddziaływań, które są interesujące z eksperymentalnego punktu widzenia. W niniejsze pracy obrano następujące kryteria wyboru: (i) wielkość efektu jest wystarczająco duża do jego doświadczalnego wykrycia w polach magnetycznym i elektrycznym, które można wytworzyć za pomocą obecnie dostępnego sprzętu laboratoryjnego, (ii) dany efekt można odróżnić od innych występujących równocześnie efektów poprzez odpowiednie zaprojektowanie eksperymentu, (iii) obserwacja efektu daje interesującą dla chemików i fizyków informację o strukturze cząsteczkowej.

D.7. Przewidywane efekty, które są indukowane przez pole elektryczne

W dalszej części pracy zakłada się, że próbka jest cieczą oraz że reorientacja cząsteczek jest znacznie szybsza niż zmiany w czasie pola elektrycznego. Postulowane efekty zgrupowano względem tego, czy zależą od chiralności cząsteczki, oraz tego, jaka ilość spinów jądrowych jest wymagana do ich obserwacji. Warunki występowania każdego z przewidzianych efektów opisano szczegółowo w dalszej części tekstu.

Efekty, które można zaobserwować dla pojedynczego spinu jądrowego znajdującego się w niekoniecznie chiralnej cząsteczce

D.7.1. E1: Poprzeczna relaksacja jądrowa indukowana przez część izotropową tensora magnetycznego ekranowania jądrowego [H1]

Opis efektu E1

Tensor ekranowania jądrowego σ zaburzony przez pole elektryczne \mathbf{E} ma wkład, który transformuje się jak wektor i zależy od izotropowej części tensora magnetycznego ekranowania jądrowego σ_{iso} . Ten wkład to

$$\frac{\sigma_{\text{iso}}}{k_B T} \hbar \gamma_N (\boldsymbol{\mu}^e \cdot \mathbf{E}) (\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}_0), \quad (11)$$

gdzie \mathbf{B}_0 to statyczne pole magnetyczne spektrometru MRJ. Obecność takiego wkładu do hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}_{EB}$ wpływa tylko na poprzeczną (ale nie podłużną) szybkość relaksacji jądrowej. Stała szybkości relaksacji jądrowej, która zależy od izotropowego ekranowania, wynosi

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} \left(\frac{\mu^e E}{k_B T} \right)^2 (\gamma_N B_0)^2 \sigma_{\text{iso}}^2 \tau_1, \quad (12)$$

gdzie τ_1 to czas korelacji dyfuzji rotacyjnej pierwszego rzędu.

Przebieg eksperymentu

Efekt **E1** może zostać doświadczalnie zaobserwowany poprzez pomiar poprzecznej szybkości relaksacji jądrowej metodą Carra-Purcella-Meibooma-Gilla [20, 21] w obecności oraz bez pola elektrycznego \mathbf{E} . Dla osiowego tensora ekranowania (tj. takiego, którego dwie składowe główne są sobie równe) względny wzrost szybkości relaksacji pod wpływem pola elektrycznego wynosi

$$\frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2^{E=0}}}{\frac{1}{T_2^{E=0}}} = \left(\frac{\mu^e E}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{45}{7} \left(\frac{\sigma_{\text{iso}}}{\Delta} \right)^2 + \frac{1}{2} \right), \quad (13)$$

gdzie kąt pomiędzy polami elektrycznym i magnetycznym równy jest kątowi magicznemu, tj. $\theta_M = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54.7^\circ$. Wybór kąta magicznego zapewnia minimalizację niepożądanego wkładu do szybkości relaksacji jądrowej, który jest proporcjonalny do anizotropii tensora ekranowania $\Delta = \sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$.

Oszacowanie wielkości efektu

Optymalna próbka do przeprowadzenia eksperymentu to taka, która składa się z cząsteczek posiadających jądra o dużej składowej izotropowej tensora ekranowania oraz niewielkiej anizotropii tensora ekranowania, gdyż anizotropia daje nieusuwalny wkład do całkowitej szybkości relaksacji poprzecznej nawet pod

nieobecność pola elektrycznego. Ten warunek spełnia jądro ^{205}Tl w klastrze $\text{Pt}(\text{CN})_6\text{Tl}$. Obliczenia teorii funkcjonału gęstości uwzględniające efekty relatywistyczne wskazują, że izotropowe ekranowanie jąder ^{205}Tl w $\text{Pt}(\text{CN})_6\text{Tl}$ przekracza 12000 ppm oraz że anizotropia jest co najmniej dziesięć razy mniejsza od części izotropowej tensora ekranowania. Wynika stąd, że pole elektryczne \mathbf{E} o natężeniu 5 kV/mm indukuje w przybliżeniu dwa razy szybszą poprzeczną relaksację jądrową niż w przypadku gdy nie stosuje się pola elektrycznego.

Znaczenie efektu

Jednym z możliwych zastosowań efektu **E1** jest bezpośrednio wyznaczanie izotropowego ekranowania jądrowego ciężkich jąder, dla których izotropowa część tensora ekranowania przyjmuje duże wartości. Dla tych jąder niepewność w wyznaczeniu izotropowego ekranowania sięga nawet kilkuset ppm. Jest tak dlatego, że dla ciężkich jąder momenty magnetyczne znane się z dokładnością w przybliżeniu od dwóch do trzech rzędów wielkości mniejszą niż w przypadku jąder lekkich [22]. Metody doświadczalne pomiaru jądrowych momentów magnetycznych opisano w pracy [23].

D.7.2. E2: Poprzeczna składowa magnetyzacji indukowana przez pole elektryczne [H2]

Opis efektu **E2**

Pod nieobecność zewnętrznego pola elektrycznego procesy podłużnej oraz poprzecznej relaksacji jądrowej są od siebie niezależne. Jednakże wprowadzenie pola elektrycznego \mathbf{E} powoduje pojawienie się pozadiagonalnych elementów w równaniu Blocha,

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma_N \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B} - \gamma_N^2 \left((\mathbf{B} \cdot \mathbf{E}) |\mathbf{B} \times \mathbf{E}| \begin{pmatrix} 0 & 0 & r \\ 0 & 0 & 0 \\ r & 0 & 0 \end{pmatrix} + B^2 \begin{pmatrix} t_2 & 0 & 0 \\ 0 & t_2 & 0 \\ 0 & 0 & t_1 \end{pmatrix} \right) (\mathbf{M}(t) - \mathbf{M}_{eq}) \tau_1, \quad (14)$$

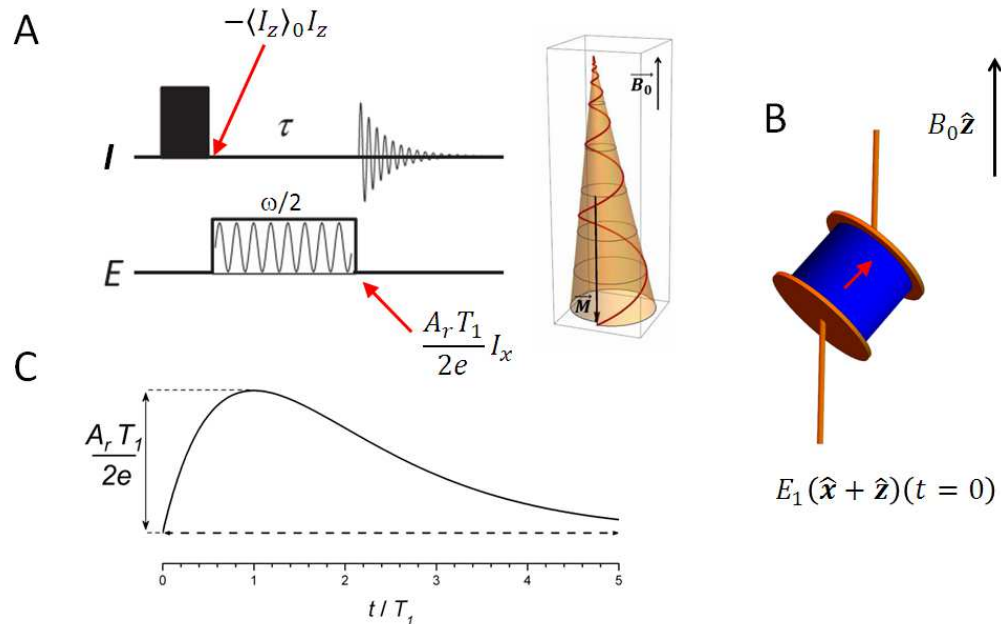
gdzie $T_1^{-1} = \gamma_N^2 B^2 t_1 \tau_1$ i $T_2^{-1} = \gamma_N^2 B^2 t_2 \tau_1$ to odpowiednio szybkości relaksacji podłużnej i poprzecznej oraz $t_1 = \frac{2}{3}(\sigma^*)^2 + \frac{2}{45}\Delta^2$ i $t_2 = \frac{1}{3}(\sigma^*)^2 + \frac{7}{135}\Delta^2$. W równaniu (14) inne wkłady do macierzy relaksacji, które są indukowane przez pole elektryczne zostały zaniedbane ponieważ mają one tylko wkład do diagonalii macierzy. Współczynnik r dla osiowo symetrycznego tensora ekranowania jądrowego σ wynosi

$$r = \frac{3}{2} (1 + 3 \cos 2\theta) \left(\frac{\mu^e}{k_B T} \right)^2 \Delta (\Delta + 7\sigma_{\text{iso}}), \quad (15)$$

gdzie θ to kąt pomiędzy trwałym dipolowym momentem elektrycznym cząsteczki μ^e oraz osią z układu osi głównych tensora σ .

Przebieg eksperymentu

Schemat przebiegu eksperymentu zamieszczono na Rys. 1. Początkowo magnetyzacja jądrowa znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, $\langle I_z \rangle_0 = \hbar\omega / (4k_B T)$, gdzie ω to częstość precesji spinu jądrowego w polu magnetycznym o indukcji \mathbf{B}_0 . Następnie, gdy magnetyzacja jądrowa powraca z kierunku przeciwnego do pola magnetycznego, pole elektryczne \mathbf{E} indukuje składową poprzeczną magnetyzacji, która nie pojawiłaby się w nieobecności pola elektrycznego. W celu zwiększenia amplitudy efektu statyczne pole elektryczne \mathbf{E} należy zastąpić polem oscylującym z częstością równą połowie częstości precesji spinu jądrowego (Rys. 1A). Pole \mathbf{E} wytwarzane jest przez kondensator nachylony pod kątem 45° względem głównego statycznego pola magnetycznego spektrometru \mathbf{B}_0 , i.e., $\mathbf{E} = E_1 \cos(\omega t)(\hat{x} + \hat{z})$ (Rys. 1B). Optymalny czas zastosowania pola elektrycznego równy jest czasowi relaksacji próbki mierzonemu bez pola elektrycznego \mathbf{E} , tj. $\tau = T_1$ (Rys. 1C). Następnie indukowana poprzeczna składowa magnetyzacji wzbudza cewkę pomiarową (nie pokazaną na Rys. 1).



Rys. 1. Eksperyment, którego celem jest obserwacja efektu **E2**. Szczegóły opisano w tekście.

Oszacowanie wielkości efektu

Zakładając, że $\tau_1 = 10$ ps, $B_0 = 10$ T oraz $E = 5$ kV/mm, można oszacować amplitudę efektu **E2** dla jądra ^{195}Pt w cząsteczce cisplatyny jako 10 mHz, co odpowiada sygnałowi w przybliżeniu cztery rzędy wielkości mniejszemu niż uzyskany z tej samej próbki w równowadze termodynamicznej po zastosowaniu impulsu 90° bez pola elektrycznego **E**.

Znaczenie efektu

Poprzez wyznaczenie kąta θ można znaleźć względne położenie fragmentu cząsteczki zawierającej dane jądro atomowe względem trwałego dipolowego momentu elektrycznego cząsteczki μ^e . Potrzebne do tego celu składowe tensora ekranowania σ mogą zostać wyznaczone niezależnie, np. z pomiarów w ciele stałym z zastosowaniem wirowania pod kątem magicznym, a następnie poprzez analizę metodą Herzfelda-Bergera [24].

Efekty, które są obserwowalne dla pojedynczego spinu znajdującego się w chiralnej cząsteczce a nieobserwowalne w cząsteczkach niechiralnych

D.7.3. E3: Polaryzacja elektryczna indukowana przez antysymetrię tensora ekranowania [H5, H7]

Opis efektu E3

Efekt został przewidziany przez Buckinghama [15, 25] oraz Buckinghama i Fischera [26]. Magnetyzacja jądrowa \mathbf{M} , która wykonuje precesję w polu magnetycznym o indukcji \mathbf{B}_0 , wytwarza w ciekłej próbce zawierającej chiralne cząsteczki obdarzone trwałym elektrycznym momentem dipolowym μ^e polaryzację elektryczną zależną od chiralności cząsteczki

$$\mathbf{P}(t) = \sigma_c \mathbf{B}_0 \times \mathbf{M}(t), \quad (16)$$

gdzie pseudoskalar, od którego zależy amplituda tego efektu, ma postać

$$\sigma_c = \frac{\mu^e \cdot \sigma^*}{3k_B T}. \quad (17)$$

Pseudoskalar σ_c ma przeciwny znak dla enantiomerów i jest równy zero, jeżeli cząsteczka nie jest chiralna.

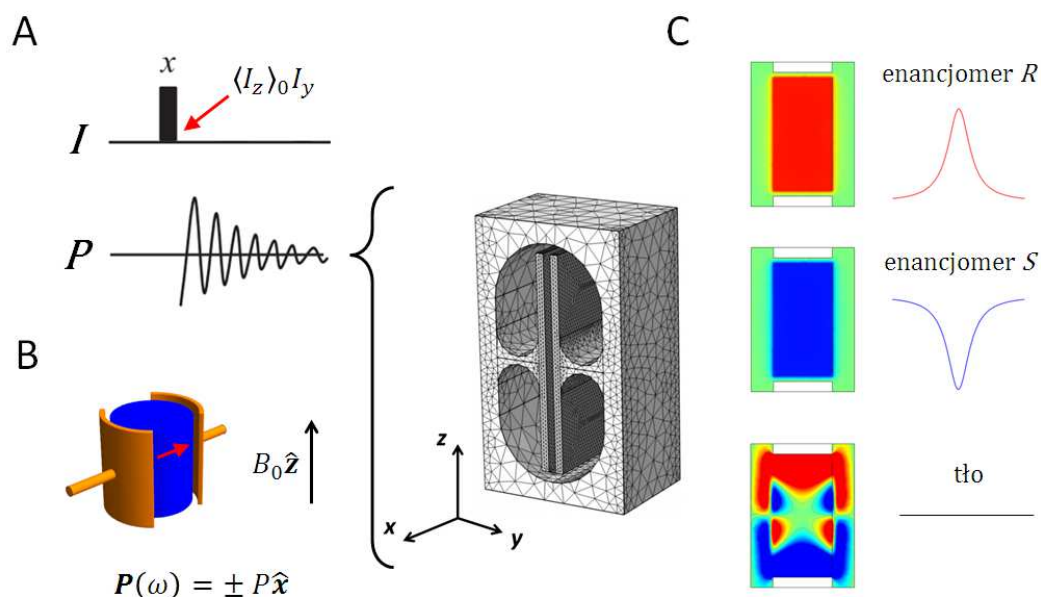
Przebieg eksperymentu

Indukowana polaryzacja elektryczna \mathbf{P} wykrywana jest przez kondensator. Jednakże każdy kondensator używany na częstościach radiowych posiada pewną pasożytniczą indukcyjność, tzn. działa do pewnego stopnia jak cewka, więc ulega wzbudzeniu pod wpływem zmiennego w czasie pola magnetycznego. Wynika stąd, że w kondensatorze wytwarzany jest niepożądany sygnał pochodzący od magnetyzacji jądrowej \mathbf{M} , który jest taki sam dla obu enancjomerów [H5]. Oczekiwany sygnał $\mathcal{S}(P)$ polaryzacji elektrycznej \mathbf{P} jest znacznie słabszy od sygnału $\mathcal{S}(M)$ pochodzącego od magnetyzacji \mathbf{M} . Stosunek tych dwóch sygnałów wynosi [H7]

$$\frac{\mathcal{S}(P)}{\mathcal{S}(M)} = \kappa^{-1} \left(\frac{cP}{M} \right). \quad (18)$$

Stosunek cP/M jest mniejszy niż 10^{-4} dla diamagnetycznych próbek, więc ważne jest użycie układu eksperymentalnego o niskim współczynniku κ . Można to osiągnąć przez zastosowanie rezonatora typu loop-gap pozwalającego na stłumienie niepożądanego sygnału powstającego na skutek precesji magnetyzacji jądrowej.

Przebieg eksperymentu umożliwiającego obserwację efektu **E3** pokazano na Rys. 2. Początkowo magnetyzacja \mathbf{M} obracana jest ze swojego położenia równowagowego, tj. kierunku zgodnego z kierunkiem pola magnetycznego \mathbf{B}_0 na płaszczyznę xy i następnie magnetyzacja \mathbf{M} wykonuje precesję z częstością ω (Rys. 2A). Precesja indukuje zależną od chiralności cząsteczki polaryzację elektryczną \mathbf{P} , której kierunek w układzie odniesienia wirującym z częstością ω jest wzdłuż osi x (Rys. 2B). Dla próbki znajdującej się pomiędzy okładkami rezonatora sygnał $\mathcal{S}(P)$ polaryzacji \mathbf{P} ma przeciwny znak dla enancjomerów (pokazany arbitralnie na rysunku jako pik skierowany do góry dla enancjomeru R oraz do dołu dla enancjomeru S). Jeżeli symetria rezonatora jest zachowana, to po scałkowaniu po próbce niepożądany sygnał $\mathcal{S}(M)$ magnetyzacji jądrowej \mathbf{M} wynosi zero (Rys. 2C). Więcej szczegółów odnośnie do rezonatora zamieszczono w pracy [H5].



Rys. 2. Eksperyment, którego celem jest obserwacja efektu **E3**. Szczegóły opisano w tekście.

Oszacowanie wielkości efektu

Obiecującymi próbkami do wykonania wyżej opisanego eksperymentu są pochodne cyklopropenu (np. 1,3-difenylo-2-fluoro-3-trifluorometylocyklopropen) oraz lekkie alkohole (np. 1,1,1-trifluoropropan-2-ol), które zawierają fluor. Użycie związków z drugiej z tych grup jest bardziej dogodnie ze względu na ich stabilność w temperaturze pokojowej. Oszacowywana wielkość zależnej od chiralności polaryzacji elektrycznej dla tych próbek wynosi $P = 100 \text{ aC/m}^2$ w polu magnetycznym o indukcji $B_0 = 10 \text{ T}$.

Znaczenie efektu

Jest to jeden z większych z przewidzianych efektów. Główną zaletą obserwacji efektu **E3** jest to, że próbka nie jest poddana nagrzewaniu dielektrycznemu. Jeżeli znak iloczynu skalarnego $\mu^e \cdot \sigma^*$ znany jest np. z obliczeń kwantowomechanicznych, to doświadczalne wyznaczenie znaku sygnału $S(P)$ umożliwia nie tylko rozróżnienie pomiędzy enancjomerami, ale też określenie konfiguracji absolutnej cząsteczki.

D.7.4. E4: Magnetyzacja indukowana przez antysymetrię tensora ekranowania [H5, H7]*Opis efektu E4*

Wkład do hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}_{EB}$ od tensora ekranowania jądrowego $-\gamma\hbar\sigma_c(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{I}}) \cdot \mathbf{E}$ pozwala na wnioskowanie o chiralności cząsteczki i nie uśrednia się do zera w cieczy. Zauważmy, że dowolna parzysta permutacja wektorów nie zmienia iloczynu mieszanego. Wynika stąd, że energię $-\gamma\hbar\sigma_c(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{I}}) \cdot \mathbf{E}$ można zinterpretować jako energię $\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu}_e^{c,\sigma} \cdot \mathbf{E}$ indukowanego dipola elektrycznego $\boldsymbol{\mu}_e^{c,\sigma} = \gamma\hbar\sigma_c\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{I}}$ w polu elektrycznym \mathbf{E} (efekt E3 opisany w poprzednim podrozdziale) lub jako energię $\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu}_m^{c,\sigma} \cdot \mathbf{B}$ indukowanego dipola magnetycznego $\boldsymbol{\mu}_m^{c,\sigma} = \gamma\hbar\sigma_c\hat{\mathbf{I}} \times \mathbf{E}$ w polu magnetycznym (efekt E4 opisany w bieżącym podrozdziale). Istnienie efektu zapostulowali Buckingham i Fischer [26] – dalsze szczegóły opisano w pracach [27, 28]. Zmiany w czasie magnetyzacji jądrowej poddanej działaniu pola elektrycznego \mathbf{E} i magnetycznego \mathbf{B} opisuje równanie [H2]

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma_N \mathbf{M}(t) \times (\mathbf{B} + \sigma_c \mathbf{B} \times \mathbf{E}) - \gamma_N^2 B^2 \begin{pmatrix} t_2 & 0 & 0 \\ 0 & t_2 & 0 \\ 0 & 0 & t_1 \end{pmatrix} (\mathbf{M}(t) - \mathbf{M}_{eq}) \tau_1, \quad (19)$$

W równaniu (19) pominięto wpływ pola elektrycznego \mathbf{E} na procesy relaksacji jądrowej.

Przebieg eksperymentu

Nawet dla próbki umieszczonej w polu elektrycznym o natężeniu $E = 1$ kV/mm, dla której pseudoskalar σ_c przyjmuje wartość 1 fm/V, wyraz $\sigma_c E$ jest znacznie mniejszy od jedności. Z tego powodu kąt, o jaki obracana jest magnetyzacja jądrowa, jest kilka rzędów wielkości mniejszy w przypadku zmiennego w czasie pola elektrycznego w porównaniu ze zmiennym w czasie polem magnetycznym. Załóżmy, że w ustalonym punkcie próbki pole elektryczne wynosi $\mathbf{E}_1 = E_1 \sin(\omega t) \hat{\mathbf{y}}$. Wówczas zgodnie z równaniami Maxwella pole elektryczne \mathbf{E}_1 wytwarza pole magnetyczne $\mathbf{B}_1 = B_1 \cos(\omega t) \hat{\mathbf{x}}$, które oscyluje z tą samą częstością co pole \mathbf{E}_1 . Dla silnych pól magnetycznych składowa pola magnetycznego \mathbf{B}_1 , która ma ten sam kierunek co główne pole magnetyczne spektrometru MRJ \mathbf{B}_0 , praktycznie nie wpływa na stan spinów jądrowych [28, H5]. Uwzględniając procesy relaksacji jądrowej, można pokazać, że po zastosowaniu

pola elektrycznego \mathbf{E}_1 przez dostatecznie długi czas τ (w praktyce spełniającego warunek $\tau > 3T_1$) magnetyzacja jądrowa praktycznie osiąga stan ustalony

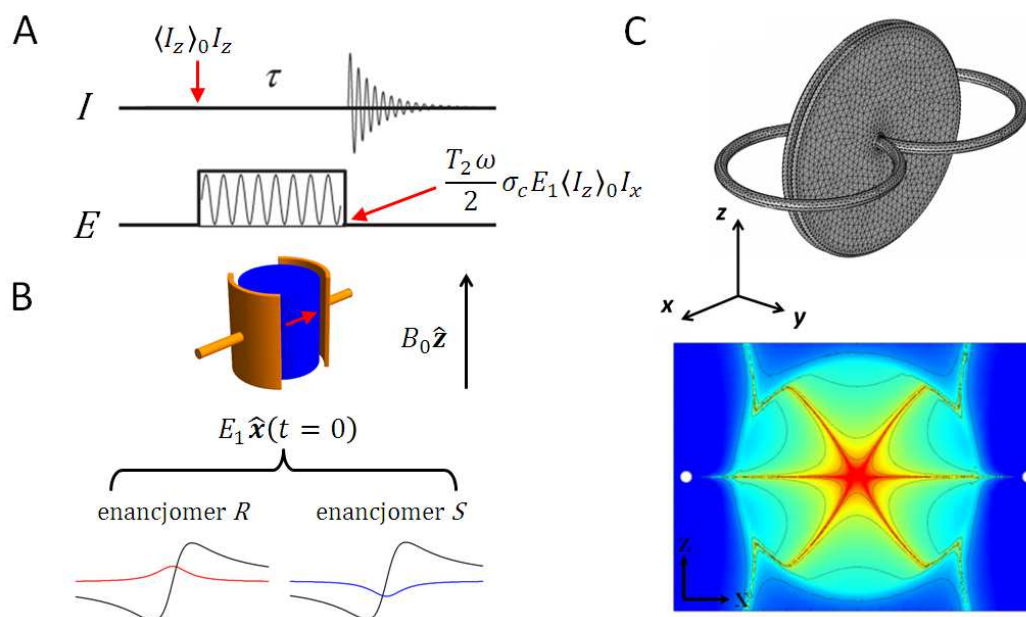
$$\frac{M_{t \rightarrow \infty}}{M_{\text{eq}}} = \frac{1}{1 + T_1 T_2 \Omega^2} (\pm T_2 \omega_E, -T_2 \omega_B, 1), \quad (20)$$

gdzie T_1 i T_2 to odpowiednio czasy relaksacji podłużnej i poprzecznej. W równaniu (20) częstości nutacji magnetyzacji jądrowej wywołanej przez pole elektryczne i magnetyczne wynoszą $\omega_E = |\sigma_c| E_1 \gamma B_0 / 2$ i $\omega_B = \gamma B_1 / 2$. Pozostałe wielkości zdefiniowane są następująco

$$\Omega = \omega_{E_y} \sqrt{1 + \left(\frac{\kappa}{\kappa_N}\right)^2}, \quad (21)$$

gdzie stosunek $\kappa = cB_1/E_1$ zależy od pola elektrycznego i magnetycznego wytwarzanego przez zastosowany w eksperymencie kondensator (rezonator) oraz stosunek $\kappa_N = \sigma_c c B_0$ (c to prędkość światła, B_0 indukcja głównego pola magnetycznego spektrometru MRJ) jest charakterystyczna dla badanej próbki.

Przebieg eksperymentu pokazano na Rys. 3. Pole elektryczne \mathbf{E}_1 , które oscyluje z częstością precesji spinu jądrowego ω przez czas $\tau > 3T_1$, obraca magnetyzację jądrową (Rys. 3A). Pole \mathbf{E}_1 mogłoby być wytworzone przez kondensator, jednak oscylujące w czasie pole \mathbf{B}_1 powoduje nasycenie magnetyzacji jądrowej. Pociąga to za sobą zmniejszenie sygnału, który pozwala wnioskować o chiralności cząsteczki (więcej szczegółów podano w pracy [H5]). W tej sytuacji wystarczająco efektywne tłumienie sygnału wytworzonego przez pole magnetyczne \mathbf{B}_1 wymaga zastosowania specjalnie zaprojektowanego do tego celu rezonatora. Rezonator składa się z kondensatora zmodyfikowanego poprzez dodanie dwóch cewek (tzw. rezonator typu *loop-gap*). Zmienne w czasie pole magnetyczne wytwarzane przez cewki znosi poprzeczną składową pola magnetycznego kondensatora, co umożliwi zorientowanie wypadkowego pola magnetycznego wytwarzanego przez rezonator wzdłuż pola \mathbf{B}_0 . Obszar próbki znajdującej się pomiędzy okładkami rezonatora, w którym magnetyzacja praktycznie nie ulega nasyceniu pod wpływem zmiennego w czasie pola magnetycznego, oznaczony kolorem czerwonym ($\kappa < 10^{-5}$) na Rys. 3B, jest wystarczająco duży, aby otrzymać sygnał zależny od chiralności próbki. Sygnał ten ma amplitudę rzędu 10% amplitudy sygnału otrzymywanego w standardowym eksperymencie MRJ. Otrzymane sygnały enancjomerów różnią się fazą, tj. są pikami skierowanymi do dołu i do góry. Pik do góry przypisano arbitralnie enancjomerowi R (Rys. 3C).



Rys. 3. Eksperyment, którego celem jest obserwacja efektu **E4**. Szczegóły opisano w tekście.

Oszacowanie wielkości efektu

Optymalne próbki do przeprowadzenia eksperymentów mających na celu wykrycie efektu **E4** są takie same jak w przypadku efektu **E3**. Biorąc pod uwagę zakres tolerancji wykonania rezonatora, wielkość sygnału MRJ pozwalającego na wnioskowanie o chiralności uzyskanego w polu elektrycznym o natężeniu $E = 10 \text{ V/mm}$ i polu magnetycznym o indukcji $B_0 = 10 \text{ T}$ można oszacować jako 1%–5% sygnału uzyskiwanego w standardowym eksperymencie MRJ.

Znaczenie efektu

Efekt **E4**, podobnie jak efekt **E3**, pozwala na bezpośrednie rozróżnienie enancjomerów i jest jednym z największych efektów zależnych od chiralności, jakie opisane są w tej pracy. Główną trudnością w wykonaniu eksperymentu jest stłumienie niepożądanego sygnału wytwarzanego przez zmienne w czasie pole magnetyczne oraz zminimalizowanie konwekcji w próbce spowodowanej przez ogrzewanie dielektryczne polem **E**.

Efekty, które można zaobserwować w układzie dwóch spinów jądrowych, występujące w cząsteczkach chiralnych i nieobecne w cząsteczkach niechiralnych.

D.7.5. E5: Polaryzacja elektryczna indukowana przez część antysymetryczną tensora pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego [H3, H6]

Opis efektu E5

W ciekłej próbce zawierającej chiralne cząsteczki obdarzone trwałym elektrycznym momentem dipolowym μ^e oraz posiadające układ dwóch spinów jądrowych (spiny I i S), które oddziałują poprzez pośrednie sprzężenie spinowo-spinowe, przewiduje się występowanie zależnej od chiralności polaryzacji elektrycznej [H3]

$$\mathbf{P} = -\mathcal{N}hJ_{IS}^c \mathbf{I} \times \mathbf{S}, \quad (22)$$

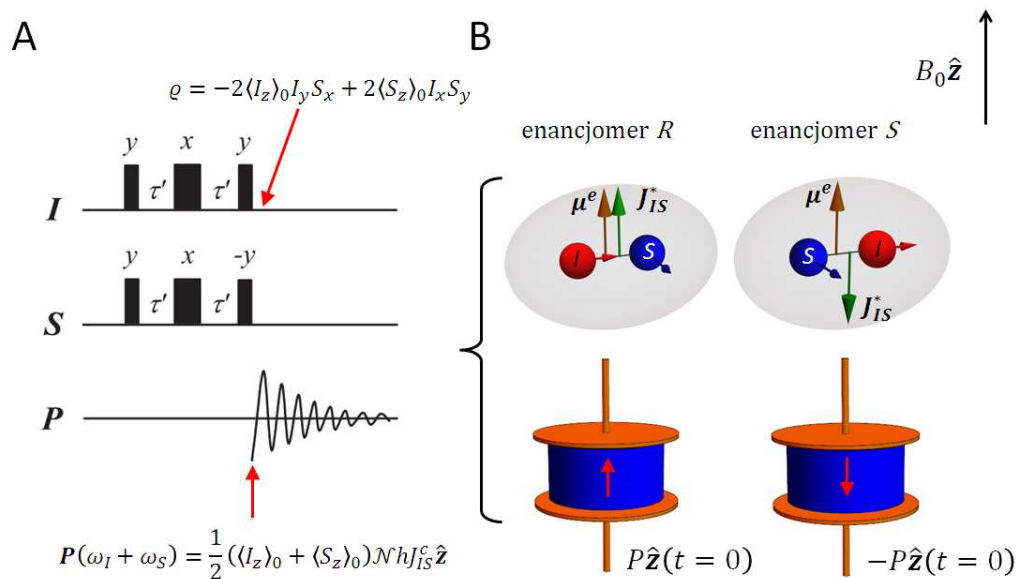
gdzie \mathcal{N} to ilość cząsteczek przypadająca na jednostkę objętości. Wielkość efektu zależy od wartości pseudoskalara

$$J_{IS}^c = \frac{\mu^e \cdot \mathbf{J}_{IS}^*}{k_B T}. \quad (23)$$

Pseudoskalar J_{IS}^c ma przeciwny znak dla enancjomerów i jest równy zero w przypadku cząsteczek niechiralnych.

Przebieg eksperymentu

Proponowany przebieg eksperymentu mającego na celu obserwację efektu **E5** przedstawiono na Rys. 4. W pierwszym kroku pożądaný stan kwantowy układu dwóch spinów otrzymuje się za pomocą zmodyfikowanej sekwencji impulsów INEPT (*ang. insensitive nuclei enhanced by polarization transfer*), która pokazana jest na Rys. 4A. W sekwencji impulsów pokazanej na tym rysunku oraz Rys. 5 i 6 czas τ' wynosi $1/(4J_{IS}^{iso})$. Następnie otrzymany stan, który opisuje macierz gęstości ρ , wytwarza oscylującą w czasie z częstością sumacyjną $\omega_I + \omega_S$ polaryzację elektryczną \mathbf{P} . W zależności od enancjomeru zwrot indukowanej polaryzacji elektrycznej \mathbf{P} jest zgodny lub przeciwny do zwrotu pola \mathbf{B}_0 (Rys. 4B). Zauważmy, że trwały elektryczny moment dipolowy μ^e jest wektorem w przeciwieństwie do części antysymetrycznej tensora pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego \mathbf{J}_{IS}^* , która jest pseudowektorem, w związku z czym iloczyn skalarny $\mu^e \cdot \mathbf{J}_{IS}^*$ przyjmuje przeciwny znak dla enancjomerów danej cząsteczki.



Rys. 4. Eksperyment, którego celem jest obserwacja efektu **E5**. Szczegóły opisano w tekście.

Oszacowanie wielkości efektu

Dogodnymi obiektami do doświadczalnego zaobserwowania efektu **E5** są niskocząsteczkowe pochodne alkoholi zawierające fluor (np. sprzężenie przez dwa wiązania pomiędzy protonem i fluorem w cząsteczce (1,1,1)-trifluoropropan-2-olu) oraz inne zawiązki zawierające fluor (np. sprzężenie pomiędzy jądrami fluoru przez trzy wiązania w cząsteczce 1,1,1,2-tetrafluoro-2-chloroetanu) [H6]. W tych cząsteczkach pseudoskalar J_{HF}^c sprzężenia pomiędzy protonem i jądrem fluoru jest rzędu 1 nHz m/V, co w polu magnetycznym o indukcji $B_0 = 10$ T przekłada się na zależną od chiralności polaryzację elektryczną $P \approx 0.1$ a/Cm². Napięcie wytwarzane przez polaryzację **P** w układzie rezonansowym zawierającym kondensator ma w tym przypadku wartość w przybliżeniu pięć rzędów wielkości mniejszą od obserwowanej dla magnetyzacji jądrowej o wielkości odpowiadającej stanowi równowagi termodynamicznej próbki.

Znaczenie efektu

Do zaobserwowania efektu **E5** nie ma konieczności zastosowania pola elektrycznego, więc obserwacja efektu nie jest utrudniona poprzez ogrzewanie dielektryczne polem **E**. W przeciwieństwie do efektu **E3** indukowana polaryzacja elektryczna **P** oscyluje z częstością równą sumie częstości precesji spinów jądrowych, co upraszcza konstrukcję układu doświadczalnego. Detektorem byłby kondensator o równoległych do siebie okładkach umieszczony w obwodzie, którego rezonans znajduje się w zakresie częstości radiowych.

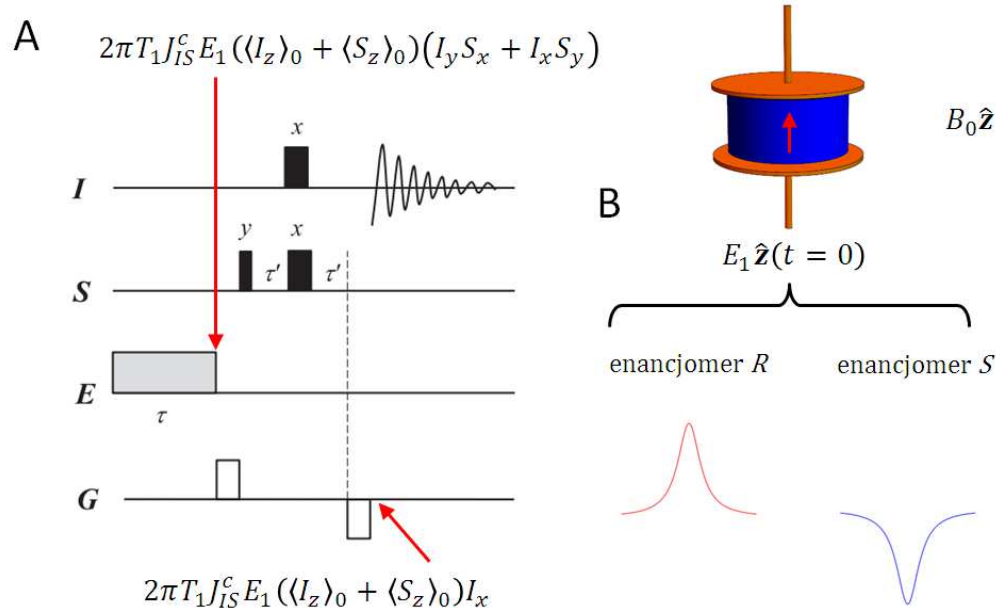
D.7.6. E6: Zależne od chiralności koherencje indukowane przez antysymetryczną część tensora pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego [H3, H6]

Opis efektu E6

Efekt **E5** można interpretować jako związany z energią $\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu}_e^{cJ} \cdot \mathbf{E}$ indukowanego dipola elektrycznego $\boldsymbol{\mu}_e^{cJ} = \hbar J_{IS}^c \hat{\mathbf{I}} \times \hat{\mathbf{S}}$ umieszczonego w polu elektrycznym (patrz równanie (22)). W związku z tym zależny od chiralności wkład do hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}_{EB}$ od tensora pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego J pomiędzy spinami jąder I and S , który nie uśrednia się w cieczy, wynosi $-\hbar J_{IS}^c (\hat{\mathbf{I}} \times \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{E}$ [H3].

Przebieg eksperymentu

Proponowany przebieg eksperymentu mającego na celu obserwację efektu **E6** pokazano na Rys. 5. Najpierw oscylujące z częstością różnicową pole elektryczne $\mathbf{E}_1 = E_1 \cos((\omega_I - \omega_S)t) \hat{\mathbf{z}}$ wzbudza próbkę przez czas $\tau = T_1$, a następnie zależne od chiralności wkłady do macierzy gęstości układu spinów przekształcane są w magnetyzację spinu I za pomocą sekwencji impulsów pola o częstości radiowej (Rys. 5A). Zależna od chiralności magnetyzacja, która jest indukowana przez pole elektryczne \mathbf{E} wytwarzane przez kondensator, wzbudza cewkę (nie pokazaną na Rys. 5). Cewka ta w obwodzie rezonansowym wytwarza sygnał, którego faza jest przeciwna dla enancjomerów (Rys. 5B). Przypisanie pików skierowanych do góry i do dołu do enancjomerów jest arbitralne.



Rys. 5. Eksperyment, którego celem jest obserwacja efektu **E6**. Szczegóły opisano w tekście.

Oszacowanie wielkości efektu

Próbki, dla których efekt **E6** mógłby zostać zaobserwowany, są takie same jak dla efektu **E5** opisanego w poprzednim podrozdziale. Załóżmy, że układ spinów tworzy proton i jądro fluoru, który znajduje się w cząsteczce posiadającej trwały elektryczny moment dipolowy $\mu^e = 1$ D, a próbka jest umieszczona w polu magnetycznym o indukcji $B_0 = 10$ T. Ponadto, wzbudzające ją pole elektryczne ma natężenie $E_1 = 100$ V/mm, oraz że czas relaksacji poprzecznej próbki T_1 dla uproszczenia jest taki sam dla obu jąder i wynosi 1 s. W takich warunkach wielkość sygnału zależnego od chiralności cząsteczki można oszacować jako 10^{-4} wielkości sygnału jądrowej magnetyzacji uzyskiwanego po zastosowaniu impulsu 90° w rezonansie ^1H MRJ dla próbka w stanie równowagi termodynamicznej.

Znaczenie efektu

Użycie pola elektrycznego oscylującego na częstotliwości różnicowej ogranicza zaburzenia układu spinów przez zmienne w czasie pole magnetyczne, które wytwarzane jest przez pole elektryczne \mathbf{E} . Biorąc pod uwagę to, że efekt jest proporcjonalny do natężenia pola elektrycznego E oraz to, że ciepło wytworzone na skutek ogrzewania dielektrycznego jest proporcjonalne do kwadratu natężenia pola elektrycznego, można pokazać, że najbardziej korzystne jest wzbudzenie za pomocą pola \mathbf{E} o względnie niskiej częstotliwości. Na przykład dla pary spinów ^1H i ^{19}F częstotliwość różnicowa wynosi w przybliżeniu 30 MHz w polu magnetycznym o indukcji $B_0 = 10$ T.

D.7.7. E7: Interferencja CSA-DD w polu elektrycznym [H4]*Opis efektu E7*

W układzie złożonym ze spinów jądrowych I i S , zaburzenie przez pole elektryczne \mathbf{E} interferencji pomiędzy dipolowo-dipolowym mechanizmem relaksacji jądrowej i relaksacji poprzez anizotropię tensora przesunięcia chemicznego umożliwia zależne od chiralności cząsteczki przejścia o amplitudzie

$$A^c = \sqrt{\frac{3}{2}} (\hbar\mu_0)^2 \gamma_I \gamma_S r_{IS}^{-3} \left(\frac{\mu^e E}{k_B T} \right) (\gamma_S B_0) (2\sigma^* \psi_1 + \Delta\psi_2). \quad (24)$$

Są one opisane szczegółowo w pracy [H4]; patrz Rys. 2 tamże. W równaniu (24) zakłada się, że składowe tensora ekranowania σ jądra I są dużo mniejsze niż jądra S , w związku z czym mogą zostać zaniedbane. Ponadto współczynnik

zyromagnetyczny jądra I jest większy niż jądra S (np. I i S to jądra odpowiednio ^1H i ^{13}C). W celu uzyskania spójnego opisu z efektem **E2** omawianym w pracy [H2], amplituda efektu **E7** A^c , zdefiniowana równaniem (24), jest odwrotnością odpowiedniej wielkości podanej w odnośniku [H4]. Funkcje $\psi_1(\mathbf{e}_{\sigma^*}, \mathbf{e}_{\mu^e}, \mathbf{e}_b)$ i $\psi_2(\mathbf{e}_\Delta, \mathbf{e}_{\mu^e}, \mathbf{e}_b)$ zdefiniowane są następująco:

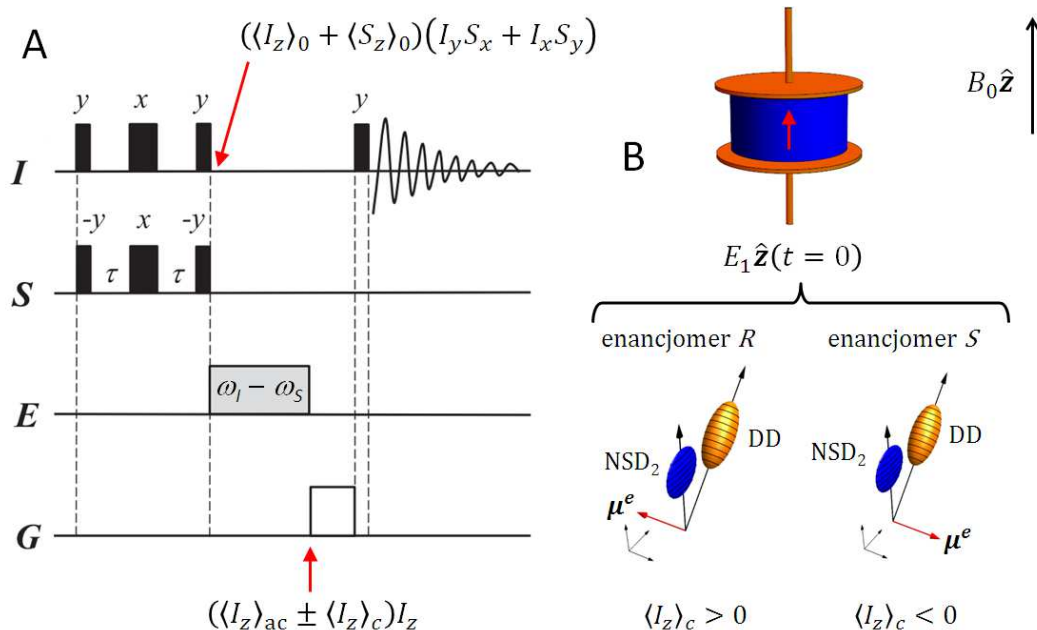
$$\psi_1 = \frac{1}{2} \left((\mathbf{e}_{\sigma^*} \cdot \mathbf{e}_{\mu^e}) - 3(\mathbf{e}_b \cdot \mathbf{e}_{\mu^e})(\mathbf{e}_b \cdot \mathbf{e}_{\sigma^*}) \right), \quad (26)$$

$$\psi_2 = 2(\mathbf{e}_b \cdot \mathbf{e}_{\mu^e}) \sqrt{(\mathbf{e}_\Delta \times \mathbf{e}_{\mu^e})^2 (\mathbf{e}_b \times \mathbf{e}_{\mu^e})^2 - \left((\mathbf{e}_\Delta \cdot \mathbf{e}_{\mu^e})(\mathbf{e}_b \cdot \mathbf{e}_{\mu^e}) - (\mathbf{e}_b \cdot \mathbf{e}_\Delta) \right)^2}, \quad (27)$$

gdzie $\mathbf{e}_{\sigma^*} = \boldsymbol{\sigma}^*/\sigma^*$, $\mathbf{e}_{\mu^e} = \boldsymbol{\mu}^e/\mu^e$, wektor jednostkowy \mathbf{e}_b jest skierowany od jądra I do jądra S , a wektor jednostkowy \mathbf{e}_Δ pokrywa się z osią z układu osi głównych części symetrycznej tensora ekranowania $\boldsymbol{\sigma}$.

Przebieg eksperymentu

Dozwolone przejścia na skutek występowania efektu **E7** znajdują się wśród koherencji zerokwantowych i populacji (M_0) oraz wśród koherencji jednokwantowych (M_1). Z punktu widzenia eksperymentatora łatwiejsze do zaobserwowania są przejścia w bloku M_0 , ponieważ wymagają użycia pola elektrycznego \mathbf{E} , które oscyluje z częstością różnicową. W celu obserwacji efektu **E7** o maksymalnej amplitudzie zmienne w czasie pole elektryczne \mathbf{E} oraz pole \mathbf{B}_0 powinny być względem siebie równoległe. Przebieg proponowanego eksperymentu pokazano na Rys. 6. Na początku eksperymentu pożądany stan kwantowy układu spinów otrzymywany jest za pomocą zmodyfikowanej sekwencji impulsów pola oscylującego na częstościach radiowych INEPT (Rys. 6A). Następnie na układ w stanie $I_y S_x + I_x S_y$ działa oscylujące z częstością różnicową pole elektryczne $\mathbf{E}_1 = E_1 \cos((\omega_I - \omega_S)t) \hat{\mathbf{z}}$. Stan końcowy układu dwóch spinów jądrowych, który jest indukowany przez pole elektryczne \mathbf{E}_1 , to I_z o amplitudzie $\langle I_z \rangle_c$. Stan ten można rozróżnić od wkładu do stanu I_z o amplitudzie $\langle I_z \rangle_{ac}$ powstającego na skutek interferencji pomiędzy dipolowo-dipolowym mechanizmem relaksacji jądrowej i mechanizmem CSA poprzez odjęcie sygnału uzyskanego bez zastosowania pola \mathbf{E}_1 od tego, który powstaje w obecności pola \mathbf{E}_1 .



Rys. 6. Eksperyment, którego celem jest obserwacja efektu **E7**. Szczegóły opisano w tekście.

Oszacowanie wielkości efektu

Wielkość efektu **E7** zależy od indukcji pola B_0 ,

$$T_1 A^c = \sqrt{\frac{2}{15}} \frac{\mu^e E}{k_B T} \frac{\frac{B_{\text{opt}}}{B_0}}{1 + \left(\frac{B_{\text{opt}}}{B_0}\right)^2}, \quad (28)$$

gdzie optymalna indukcja wynosi

$$B_{\text{opt}} = \frac{3\sqrt{5}}{2} (\hbar\mu_0)^2 \frac{\gamma_I \Delta_S}{r_{IS}^3}. \quad (29)$$

Załóżmy, że obserwowaną parą jąder jest proton i węgiel-13, oddalone względem siebie na odległość typową dla pojedynczych wiązań proton-węgiel, $r_{\text{CH}} = 1.1 \text{ \AA}$, oraz że anizotropia tensora magnetycznego ekranowania jądra ^{13}C wynosi 200 ppm. Wówczas $B_{\text{opt}} \approx 11.75 \text{ T}$, tj. jest to pole o indukcji powszechnie stosowanej w badanych fizykochemicznych, które wykorzystują spektroskopię MRJ. Dla optymalnej indukcji pola magnetycznego B_0 próbki składającej się z cząsteczek obdarzonych trwałym dipolowym momentem elektrycznym $\mu^e = 1 \text{ D}$ oraz pola elektrycznego na natężeniu $E_1 = 1 \text{ kV/mm}$, które oscyluje z częstością $\omega_{1\text{H}} - \omega_{^{13}\text{C}}$ równą 375 MHz, magnetyzacja pozwalająca wnioskować o chiralności dla pary jąder $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ stanowi w przybliżeniu 5×10^{-6} magnetyzacji protonu w próbce znajdującej się w stanie równowagi termodynamicznej.

Znaczenie efektu

W przeciwieństwie do efektu **E4**, który nie występuje, jeżeli antysymetryczna część tensora magnetycznego ekranowania jądrowego wynosi zero, efekt **E7** może być obserwowany nawet gdy $\sigma^* = 0$ (zakładając, że $\psi_2 \neq 0$), czyli dotyczy on większej liczby chiralnych cząsteczek niż efekt **E4**. Pole elektryczne oscylujące z częstością różnicową umożliwia zastosowanie prostszego układu doświadczalnego, tj. kondensatora z równoległymi okładkami w układzie rezonansowym niż w przypadku eksperymentu, którego celem jest obserwacja efektu **E4**.

D.8. Podsumowanie

Podsumujmy informacje o strukturze cząsteczki, jakie mogą zostać uzyskane z badań efektów **E1–E7**.

- (i) Efekt **E1** może zostać wykorzystany do wyznaczania właściwości jądra atomowego takich jak magnetyczny moment dipolowy.
- (ii) Efekty **E1** i **E2** zależą kwadratowo od natężenia pola elektrycznego i są obecne w każdej, niekoniecznie chiralnej cząsteczce. Efekty liniowe w polu elektrycznym, tj. efekty **E3–E7**, obecne są tylko w próbkach chiralnych.
- (iii) Pomiary wielkości efektów **E2–E7** pozwalają na wyznaczanie trójwymiarowej struktury cząsteczki. W szczególności umożliwią wyznaczenie orientacji lokalnych jądrowych właściwości magnetycznych, tj. tensorów jądrowego magnetycznego ekranowania oraz pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego względem trwałego elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki. Każdy z efektów **E2–E7** zależy w inny sposób od parametrów strukturalnych oraz składowych tensorów, dlatego połączenie wyników uzyskanych dla tych efektów daje bogaty zakres informacji o strukturze cząsteczkowej.
- (iv) Efekty **E3–E7** pozwalają na *bezpośrednie* rozróżnienie enancjomerów. Pomiary efektów **E3–E7** wraz z wynikami prostych obliczeń kwantomechanicznych umożliwiają wyznaczenie konfiguracji absolutnej cząsteczki. Pomiar jakościowy, tj. wyznaczenie znaku (fazy) sygnałów dla efektów **E3–E7**, jest wystarczający do ustalenia konfiguracji absolutnej, co obniża wymagania stawiane układowi eksperymentalnemu.

Przewidywane efekty dla pojedynczego spinu i układu dwóch spinów różnią się między sobą optymalnym kątem, jaki tworzą ze sobą pole elektryczne \mathbf{E} i pole magnetyczne \mathbf{B}_0 , oraz częstotścią oscylacji pola elektrycznego \mathbf{E} . Ostatni warunek nie dotyczy efektu **E1**, w przypadku którego stosuje się statyczne pole elektryczne. Zastosowanie zmiennego w czasie pola elektrycznego w przypadku efektów **E2**, **E4**, i **E6–E7** zwiększa amplitudę tych efektów w przybliżeniu o sześć rzędów wielkości w porównaniu do eksperymentu, w którym stosuje się statyczne pole elektryczne. Wymienione powyżej czynniki, proponowane cząsteczki do przeprowadzenia pierwszych eksperymentów, które zostały znalezione na podstawie wyników obliczeń kwantomechanicznych, oraz wielkości przewidywanych efektów przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela. 1 Zestawianie właściwości przewidywanych efektów MRJ

Efekt/ źródłowy artykuł(y)	Liczba spinów	Właściwości jądrowe	Warunki doświadczalne		Próbka	Oczekiwana wielkość sygnału*
			Kąt pomiędzy polami E i B_0	Częstość oscylacji P/E		
E1/H1	1	σ_{iso}	54.7°	0	Pt(CN) ₅ TI	5×10^{-2}
E2/H2	1	Δ, σ_{iso}	45°	$\omega_{Pt}/2$	Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	5×10^{-6}
E3/H5,H7	1	σ^*	N/A	ω_F	} 1,1,1- trifluoro- propan-2-ol	10^{-2}
E4/H5,H7	1	σ^*	90°	ω_F		5×10^{-1}
E5/H3,H6	2	J^*	N/A	$\omega_H + \omega_F$		10^{-5}
E6/H3,H6	2	J^*	0°	$\omega_H - \omega_F$		10^{-3}
E7/H4	2	σ^*, Δ	0°	$\omega_H - \omega_C$	alanina	5×10^{-6}

* Wielkość podano względem sygnału otrzymanego poprzez wzbudzenia próbki impulsem 90°. $E = 1$ kV/mm, $B_0 = 10$ T.

Wielkość przewidywanych efektów jest ograniczona w głównej mierze przez dostępne natężenia pola elektrycznego, dlatego wybór optymalnej próbki do pierwszych eksperymentów mających na celu zaobserwowanie tych efektów jest kluczowy. Próbkami rokującymi najlepiej są takie, które zawierają jądro fluoru, gdyż ma ono wysoki współczynnik żyromagnetyczny, duże rozpowszechnienie naturalne oraz znaczące wartości antysymetrii zarówno tensora magnetycznego ekranowania jądrowego, jak i pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego. Dla ustalonego natężenia pola elektrycznego, wielkość postulowanych efektów zależy od konkretnej próbki użytej w eksperymencie. Dla danej grupy związków chemicznych przewiduje się, że wielkość sygnału wytwarzanego przez próbki zmniejsza się w następującej kolejności: **E4**, **E1** i **E3** > **E6** > **E5**, **E2** i **E7**. Dla cząsteczek posiadających trwałe elektryczny moment dipolowy $\mu^e = 1$ D do obserwacji przewidywanych efektów wymagane jest zastosowanie pola magnetycznego B_0 o indukcji 10 T oraz pola elektrycznego o natężeniu $E = 0.1-1$ kV/mm. Dla próbek wymienionych w Tabeli 1 przewidywana wielkość sygnału mieści się w zakresie od 5×10^{-1} (efekt **E4**) do 5×10^{-6} (efekty **E2** i **E7**) wartości sygnału ¹H MRJ otrzymanego po zastosowaniu impulsu 90° do próbce w równowadze termodynamicznej. Do obserwacji efektów o względnie dużej wielkości wystarczające jest rozpoczęcie eksperymentu od równowagi termodynamicznej, podczas gdy obserwacja najmniejszych efektów może wymagać zwiększenia początkowej magnetyzacji za pomocą hiperpolaryzacji.

D.9. Literatura

1. H. Saitô, I. Ando i A. Ramamoorthy, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **57**, 181 (2010)
2. T. J. Wenzel i J. D. Wilcox, *Chirality*, **15**, 256 (2003)
3. K. Bodenhofer, A. Hierlemann, J. Seemann, G. Gauglitz, B. Koppenhoefer, W. Gopel, *Nature*, **387**, 577 (1997)
4. R. McKendry, M-E. Theoclitou, T. Rayment, C. Abell, *Nature*, **391**, 566 (1998)
5. T. D. James, K. R. A. Samankumara Sandanayake, S. Shinkai, *Nature*, **374**, 345 (1995)
6. W. H. Pirkle i P. L. Rinaldi, *J. Org. Chem.*, **42**, 3217 (1977)
7. C. Naumann, P. W. Kuchel, *Chem. Eur. J.*, **15**, 12189 (2009)
8. R. Bentley, *Chem. Rev.*, **106**, 4099 (2006)
9. D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev i V. K. Khersonskii, „*Quantum Theory of Angular Momentum*” (World Scientific, Singapore, 1989)
10. A. D. Buckingham, P. Pyykkö, J. B. Robert i L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.*, **46**, 177 (1982)
11. H. W. Spiess, „*Rotation of molecules and nuclear spin relaxation*” w „*Dynamic NMR Spectroscopy*” (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1978), str. 55–214
12. A. L. Barra, J. B. Robert i L. Wiesenfeld, *Europhys. Lett.*, **5**, 217 (1988)
13. J. B. Robert i A. L. Barra, *Chirality*, **13**, 699 (2001)
14. J. A. Dale, D. L. Dull i H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **34**(9), 2543 (1969)
15. A. D. Buckingham, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 398 (2004)
16. A. Abragam, „*The Principles of Nuclear Magnetism*” (Oxford, London, 1961), str. 276
17. M. Goldman, *J. Magn. Reson.*, **149**, 160 (2001)
18. I. Kuprov, N. Wagner-Rundell i P. J. Hore, *J. Magn. Reson.*, **184**, 196 (2007)
19. S. Blanes, F. Casas, J. A. Oteo i J. Ros., *Phys. Rep.*, **470**, 151238, (2009)
20. H. Y. Carr i E.M. Purcell, *Phys. Rev.*, **94**, 630 (1954)
21. S. Meiboom i D. Gill, *Rev. Sci. Inst.*, **29**, 688 (1958)
22. N. J. Stone, *At. Data Nucl. Data Tables*, **90**, 75 (2005)
23. K. Jackowski i P. Garbacz, „*Nuclear Magnetic Moments and NMR Measurements of Shielding*” w K. Jackowski i M. Jaszurński, (Ed.) Rozdział 3, *Gas Phase NMR*, Royal Society of Chemistry (2016)
24. J. Herzfeld i A. E. Berger, *J. Chem. Phys.*, **73**, 6021 (1980)
25. A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, **140**, 011103 (2014)
26. A. D. Buckingham i P. Fischer, *Chem. Phys.*, **324**, 111 (2006)
27. J. D. Walls, R. A. Harris i C. J. Jameson, *Chem. Phys.*, **128**, 154502 (2008)
28. J. D. Walls i R. A. Harris, *J. Chem. Phys.*, **140**, 234201 (2014)

E. Wykaz innych opublikowanych prac naukowych

Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports

Dane bibliograficzne:

Całkowita liczba publikacji:	22
Sumaryczny IF w roku opublikowania:	67,989
Suma punktów MNiSW:	700
Indeks Hirscha wg. Web of Science:	7
Liczba cytowań bez autocytaowań:	126 (23 lipiec 2018 r.)
Liczba wszystkich cytowań:	158 (23 lipiec 2018 r.)

Przed uzyskaniem stopnia doktora (w sumie 6 prac):

- P1. **P. Garbacz**, K. Piszczatowski, K. Jackowski, R. Moszyński, M. Jaszuński
“Weak intermolecular interactions in gas-phase nuclear magnetic resonance”
Journal of Chemical Physics 135 (2011) 084310
MNiSW: 35, IF₂₀₁₁: 3,333

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zbudowaniu dedykowanej aparatury do przeprowadzania eksperymentów, wykonaniu pomiarów ekranowania indukowanego przez oddziaływania międzycząsteczkowe w fazie gazowej i opracowaniu wyników. Swój udział procentowy szacuję na ok. 35%.

- P2. P. Fita, **P. Garbacz**, M. Nejbauer, C. Radzewicz, J. Waluk
„Ground and excited state double hydrogen transfer in symmetric and asymmetric potentials: comparison of 2,7,12,17-tetra-n-propylporphycene with 9-Acetoxy-2,7,12,17-tetra-n-propyl-porphycene”
Chemistry – A European Journal 17 (2011) 3672
MNiSW: 40, IF₂₀₁₁: 5,925

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów absorpcji przejściowej pochodnych porficyenu oraz na opracowaniu wyników. Swój udział procentowy szacuję na ok. 40%.

- P3. **P. Garbacz**, K. Jackowski, W. Makulski, R. E. Wasyliszen
„Nuclear magnetic shielding for hydrogen in selected isolated molecules”
Journal of Physical Chemistry A 116 (2012) 11896
MNiSW: 30, IF₂₀₁₂: 2,771

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów ekranowania izotopomerologów wodoru i opisanie uzyskanych wyników w maszynopisie. Swój udział procentowy szacuję na ok. 30%.

- P4. M. Jaszński, A. Antusek, **P. Garbacz**, K. Jackowski, W. Makulski, M. Wilczek
„The determination of accurate nuclear magnetic dipole moments and direct measurement of NMR shielding constants”
Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 67 (2012) 49
MNiSW: 45, IF₂₀₁₂: 6,022
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów momentów magnetycznych i przygotowaniu części rysunków. Swój udział procentowy szacuję na ok. 15%.
- P5. T. Helgaker, M. Jaszński, **P. Garbacz**, K. Jackowski
„The NMR indirect nuclear spin-spin coupling constant of the HD molecule”
Molecular Physics 110 (2012) 2611
MNiSW: 20, IF₂₀₁₂: 1,670
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów stałej pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego w cząsteczce wodoru deuteru i opisanu uzyskanych wyników. Swój udział procentowy szacuję na ok. 40%.
- P6. M. Jaszński, M. Repisky, T. B. Demissie, S. Komorovsky, E. Malkin, K. Ruud, **P. Garbacz**, K. Jackowski, W. Makulski
"Spin-rotation and NMR shielding constants in HCl"
Journal of Chemical Physics 139 (2013) 234302
MNiSW: 35, IF₂₀₁₃: 3,122
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów ekranowania ³⁵Cl i ³⁷Cl w cząsteczce chlorowodoru i opisanu uzyskanych wyników. Swój udział procentowy szacuję na ok. 20%.

Po uzyskaniu stopnia doktora (w sumie 9 prac bez prac będących przedmiotem osiągnięcia naukowego). Gwiazdką oznaczono autora korespondencyjnego.

- P7. **P. Garbacz**
“Spin-spin coupling in the HD molecule determined from ¹H and ²H NMR experiments in the gas-phase”,
Chemical Physics 443 (2014) 1
MNiSW: 25, IF₂₀₁₄: 1,652
- P8. **P. Garbacz***, W. Makulski, M. Jaszński
„The NMR spin-spin coupling constant ¹J(³¹P, ¹H) in an isolated PH₃ molecule”
Physical Chemistry Chemical Physics 16 (2014) 21559
MNiSW: 35, IF₂₀₁₄: 4,493
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów stałej pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego, opracowaniu wyników, napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Jestem autorem korespondencyjnym. Swój udział procentowy szacuję na ok. 65%.

P9. **P. Garbacz**, W. S. Price*

“ ^1H NMR diffusion studies of water self-diffusion in supercooled aqueous sodium chloride solutions”

Journal of Physical Chemistry A 118 (2014) 3307

MNiSW: 30, IF₂₀₁₄: 2,693

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów dyfuzji wody, opracowaniu wyników i napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Swój udział procentowy szacuję na ok. 60%.

P10. **P. Garbacz**, V. V. Terskikh, M. J. Ferguson, G. M. Bernard, M. Kedziorek, R. E. Wasylishen*

“Experimental characterization of the hydride ^1H shielding tensors for $\text{HlrX}_2(\text{PR}_3)_2$ and $\text{HRhCl}_2(\text{PR}_3)_2$: extremely shielded hydride protons with unusually large magnetic shielding anisotropies”

Journal of Physical Chemistry A 118 (2014) 1203

MNiSW: 30, IF₂₀₁₄: 2,693

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntezy badanych wodorków, wykonaniu pomiarów MAS w polu magnetycznym $B=11,74$ T, wykonaniu obliczeń tensorów ekranowania wodorków w programie ADF. Swój udział procentowy szacuję na ok. 50%.

P11. **P. Garbacz**, K. Jackowski*,

“NMR shielding of helium-3 in the micropores of zeolites”

Microporous and Mesoporous Materials 205 (2015) 52

MNiSW: 35, IF₂₀₁₅: 3,349

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów częstości rezonansowej helu-3 w materiałach mikroporowatych, opracowaniu wyników, napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Swój udział procentowy szacuję na ok. 65%.

P12. **P. Garbacz***, M. Chotkowski, Z. Rogulski, M. Jaszcuński

“Indirect Spin–Spin Coupling Constants in the Hydrogen Isotopologues”

Journal of Physical Chemistry A 120 (2016) 5549

MNiSW: 30, IF₂₀₁₆: 2,693

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów stałych pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego, opracowaniu wyników, napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Jestem autorem korespondencyjnym. Swój udział procentowy szacuję na ok. 70%.

P13. **P. Garbacz***, W. Makulski

“ ^{183}W nuclear dipole moment determined by gas-phase NMR spectroscopy”

Chemical Physics 498–499 (2017) 7

MNiSW: 25, IF₂₀₁₇: 1,767

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów widm ^{183}W NMR sześćciufluorku wolframu, opracowaniu wyników, napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Jestem autorem korespondencyjnym. Swój udział procentowy szacuję na ok. 70%.

P14. P. Garbacz*, G. Łach

“Isotope Effects on Nuclear Magnetic Shielding in Molecular Hydrogen”

Journal of Physical Chemistry A 122 (2018) 590

MNiSW: 30, IF₂₀₁₈: 2,847

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów efektów izotopowych, opracowaniu wyników, napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Jestem autorem korespondencyjny. Swój udział procentowy szacuję na ok. 70%.

P15. P. Garbacz, M. Misiak, K. Jackowski*

“Interactions between nitrogen and oxygen molecules studied by gas-phase NMR spectroscopy”

Chemical Physics Letters 699 (2018) 194

MNiSW: 25, IF₂₀₁₈: 1,815

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów widm ¹⁴N i ¹⁵N NMR (razem z dr M. Misiak), opracowaniu wyników, napisaniu pierwszej wersji maszynopisu. Swój udział procentowy szacuję na ok. 40%.



Piotr Garbacz