

学校编码: 10384
学号: 20520141151594

分类号__密级__
UDC__

廈門大學

硕士学位论文

核磁共振屏蔽常数的理论研究

Theoretical studies of magnetic resonance shielding constants

王康丽

指导教师姓名: 吴安安副教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2017年4月

论文答辩时间: 2017年5月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: __

评阅人: __

2017年5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

核磁共振 (NMR: Nuclear magnetic resonance) 技术已经发展成为结构解析的标准技术。核磁共振屏蔽常数的理论计算是预测核磁共振波谱常数必不可少的工具。而且, 其技术和方法都向着生物大分子的方向发展。

近几年里, 越来越多的组合方法被运用到核磁共振屏蔽常数的理论计算中。其中焦点分析 (FPA-M: Focal point analysis for magnetic properties) 方法已经成功地计算了各类小分子体系的屏蔽常数, 并且其精度达到了 CCSD(T) 完全基组 (CBS: Complete Basis set) 极限值的水平。然而, FPA-M 方法需要同时计算 MP2/cc-pV5Z 和 CCSD(T)/cc-pVTZ 的屏蔽常数, 其计算量随体系尺寸迅速增大, 只能计算含六个重原子体系, 因而限制了 FPA-M 方法在大分子中的应用。本论文在 FPA-M 方法的基础上继续拓展, 主要工作包括以下几个方面:

1. 系统地研究了两种可以有效降低 FPA-M 方法计算量的方案: (a) 将 MP2 方法替换为 HF 方法, 即得到 FPA-M-HF 方法。经过系统比较表明, FPA-M-HF 方法可以精确计算 ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O 和 ^{19}F 原子的屏蔽常数, 在 cc-pCVnZ 和 pc-J 两个基组下其精度优于 CCSD(T)/cc-pV5Z; 在 cc-pVnZ 基组下能实现计算量和精度的最好平衡, 其精度能达到 CCSD/cc-pV5Z, 而计算量与 CCSD(T)/cc-pVTZ 相近。

(b) 将 VTZ 下的差值替换为 VDZ 下的差值, 即得到 FPA-M-D 方法。经过研究表明, 该方法能大大减少计算量, 但是作为代价, 其精度只能介于 CCSD(T)/cc-pV5Z 和 CCSD(T)/cc-pVQZ 之间。

2. 为了进一步减小计算量和扩大计算体系的尺寸, 提出了计算屏蔽常数的 FPA-M-H 方法, 即外推 HF 屏蔽常数至 CBS 极限, 并加上较小基组 (如 cc-pVTZ) 下 CCSD(T) 与 HF 计算屏蔽常数的差值作为高阶相关校正, 其中较小基组下的 CCSD(T) 值是由更小基组 (如 cc-pVDZ) 下的 CCSD(T) 屏蔽常数加上 MP2 下这两个基组 (较小和更小基组) 计算的屏蔽常数差值作为校正项来获得。经过系统比较表明, FPA-M-H 方法的精度能达到 CCSD(T)/cc-pV5Z, 且能计算包含 16 个重原子的体系。这对进一步指导生物大分子的计算有着重要的意义。

3. 将 FPA-M-H 与我们课题组开发的 XO 方法（扩展的 ONIOM 方法）有效地结合起来以计算大分子体系的屏蔽常数。在 XO 方法中，可以通过调节分子碎片重叠的大小来降低边界效应。分子碎片重叠越大其边界效应也越小，但同时也意味着分子碎片本身的尺寸变大，从而增加了 FPA-M-H 方法的计算量。因此，本论文确定了六个大分子的最优分块方案并计算其屏蔽常数。

关键词：屏蔽常数；大分子；核磁共振

厦门大学博士论文摘要库

Abstract

Nuclear magnetic resonance (NMR) is so important that it has become a standard technique for giving key information about the structure and composition. The theoretical calculation of NMR parameters is a necessary tool for the prediction of NMR spectroscopy. Moreover, the methods and technology continue to develop to enlarge the limit for size of molecules.

In recent years, more and more combination methods have been applied to the theoretical calculation of the NMR shielding constants. The FPA-M (Focal point analysis for magnetic properties) method has successfully calculated the shielding constants of various small molecular systems, and its accuracy has reached the level of CCSD(T)/CBS. However, the FPA-M method need to calculate the shielding constants at MP2/cc-pV5Z and CCSD(T)/cc-pVTZ, and it can only calculate the systems with six heavy atoms. This work consists of the following parts:

(1) On the base of FPA-M, two methods which can reduce the computational cost are studied: (a) The FPA-M-HF method is obtained by replacing the MP2 method with the HF method. The results show that the FPA-M-HF method can accurately calculate the shielding constants for ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O and ^{19}F atoms, and its accuracy with cc-pCVnZ and pcJ basis sets is better than CCSD(T)/cc-pV5Z; with cc-pVnZ basis set it can achieve the best balance between calculation cost and accuracy. (b) The FPA-M-D method is obtained by replacing the VTZ basis set with VDZ basis set. The results show that this method can greatly reduce the computational complexity, but its accuracy is lower than CCSD(T)/cc-pV5Z.

(2) In order to decrease computational cost and further enhance computing speed, FPA-M-H method is put forward. The nuclear magnetic resonance value approximates the HF/CBS number adding the $[\sigma_{\text{e}}(\text{CCSD(T)})-\sigma_{\text{e}}(\text{HF})]$ difference. Then, the $\sigma_{\text{e}}(\text{CCSD(T)})$ can be obtained by a lower basis set (e.g. cc-pVDZ) at CCSD(T) level adding a correction term, decided by a difference between large (e.g. cc-pVTZ) and low basis set (e.g. cc-pVDZ) at MP2 level. This composite method can reach the

accuracy of CCSD(T)/cc-pV5Z for ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O and ^{19}F atom and can calculate the system containing 16 heavy atoms. This is of great significance to further guide the calculation of biological acromolecules.

(3) The FPA-M-H and the XO method (extended ONIOM method) developed by our research group are effectively combined to calculate the shielding constant of macromolecules. In the XO method, the boundary effect can be reduced by adjusting the size of the molecular fragments to overlap. In this paper, the optimal block scheme of six macromolecules is calculated and the shielding constants are calculated, which demonstrate the usefulness of this composite method to predict NMR of macromolecules.

Key words: shielding constant; macromolecules; nuclear magnetic resonance

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 核磁共振简介.....	2
1.2 核磁共振屏蔽常数的理论表述.....	8
1.3 计算核磁共振屏蔽常数的误差分析.....	11
1.4 参考文献.....	18
第二章 扩展的 FPA-M 方法的研究.....	25
2.1 引言.....	25
2.2 FPA-M-HF 方法的研究.....	26
2.3 FPA-M-D 方法的研究.....	44
2.4 本章小结.....	50
2.5 参考文献.....	50
第三章 FPA-M-H 方法的研究.....	55
3.1 引言.....	55
3.2 FPA-M-H 方法.....	55
3.3 金刚烷基正离子化学位移的计算.....	67
3.4 本章小结.....	74
3.5 参考文献.....	74
第四章 大分子体系屏蔽常数的计算.....	78
4.1 引言.....	78
4.2 计算方法和细节.....	80
4.3 结果与讨论.....	81
4.4 参考文献.....	103

附录.....106

致谢.....112

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction of nuclear magnetic resonance.....	2
1.2 Theoretical expression of nuclear magnetic resonance shielding constants	8
1.3 Error analysis of calculating nuclear magnetic resonance shielding constant.....	11
1.4 Reference.....	18
Chapter 2 Extended FPA-M-HF method.....	25
2.1 Introduction.....	25
2.2 FPA-M-HF method.....	26
2.3 FPA-M-D method.....	44
2.4 Summary.....	50
2.5 Reference.....	50
Chapter 3 FPA-M-H method.....	55
3.1 Introduction.....	55
3.2 FPA-M-H method.....	55
3.3 The calculation of chemical shifts of 1-adamantyl cation.....	67
3.4 Summary.....	74
3.5 Reference.....	74
Chapter 4 The calculation of chemical shifts of macromolecules.....	78
4.1 Introduction.....	78
4.2 Computational methods and details.....	80
4.3 Results and discussion.....	81

4.4 Reference.....	103
Appendix.....	106
Acknowledgements.....	112

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

核磁共振 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) 技术自诞生以来, 已经逐步成为结构解析的一种重要技术^{[1]-[5]}。1946 年美国哈佛大学的波塞尔 (E.M.Purcell) 首次用感应法发现了液态水的核磁共振现象, 与此同时, 斯坦福大学的布洛赫 (F.Bloch) 观测到石蜡中质子的核磁共振现象, 并于 1952 年他们二人获得了诺贝尔物理学奖。之后, NMR 技术快速发展。1966 年脉冲傅里叶变换核磁共振技术的发展使得信号采集由频域变为时域, 这大大提高了检测的灵敏度, 从而使得 ¹³C 核磁共振信号能够被检测出来。1971 年, E.Jeener 首次提出了两个时间变量的二维核磁共振概念。20 世纪 80 年代 R.Ernst 首次利用脉冲信号来代替单一频率的电磁波并成功的实现了二维核磁共振的实验。从此, 核磁共振进入发展的黄金时期。核磁共振技术由于能够深入物质内部而不破坏物质结构被广泛应用到化学、物理、医疗、生物、地质以及医疗等各个领域。七十多年以来, 核磁共振技术和理论的快速发展使得核磁共振已经成为一门完整的新学科。到目前为止, 已有 8 人因在这一领域的发现和贡献获得了诺贝尔奖。

表 1.1 1946-2017 年 NMR 领域的诺贝尔奖获得者

姓名	时间	贡献	诺贝尔奖项
Purcell 和 Bloch	1952 年	发展了核磁精确测量的新方法及相关发现	物理学奖
Ernst	1991 年	发展了高解析度核磁波谱方法	化学奖
Wüthrich, Fenn 和 Tanaka	2002 年	发展了核磁共振波谱解析溶液中生物大分子三维结构的技术	化学奖
Lauterbur 和 Mansfield	2003 年	核磁共振成像的相关发现	生理学和医学奖

核磁共振光谱与质谱、紫外光谱、红外光谱一起被称为有机四大谱图。核磁共振波谱可以反映出很多重要的信息, 如耦合常数可以提供化学键之间的夹角、

二面角以及基团的连接方式等信息；化学位移可以描述原子核附近的电子环境；纵向弛豫和横向弛豫可以为分子动力学的研究提供重要依据。因此在化学领域，有机化合物的结构解析、有机化学物中异构体的区分和确定、大部分无机分子结构的分析等都通过核磁共振实验来获得。但是，在实际谱图的解析中仍会出现很多错误的结果^[6]。所以，屏蔽常数（相对值为化学位移）的理论计算可以补充实验中的不足，因而受到了越来越多化学家的关注，并在辅助解析 NMR 实验谱图中发挥着重要作用^{[7]~[11]}。

1.1 核磁共振简介

1.1.1 核磁共振原理

核磁共振产生于核自旋的量子力学特性。不同的原子核，其自旋运动的情况会有所不同，可以用核的自旋量子数 I 来描述。自旋量子数与质子数和原子核的质量数之间存在着一定的关系，如表 1.2 所示。

表 1.2 原子核的自旋量子数与质子数和质量数之间的关系

质子数	质量数	自旋量子数	例子
偶数	偶数	零	$I=0$: ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S
奇数	偶数	整数	$I=1$: ^2H 、 ^6Li 、 ^{14}N ; $I=2$: ^{58}Co ; $I=3$: ^{10}B
奇数或者偶数	奇数	半整数	$I=1/2$: ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F $I=3/2$: ^7Li 、 ^9Be 、 ^{11}B 、 ^{35}Cl

自旋量子数为零的原子核可看作是非自旋的球体，无核磁共振特性。自旋量子数为整数和半整数的原子核才是核磁共振研究的对象，其中它们又可分为两种情况：（1） $I=1/2$ 的原子核。这类自旋核是电荷分布均匀的自旋球体，不具有电四极矩；（2） $I>1/2$ 的原子核。这类自旋核可看作是电荷分布不均匀的自旋椭球体，可用图 1.1 表示。图 1.1 给出了在电荷分布均匀的球体上在一对电偶极矩的

作用下产生电四极矩的过程。图（a）的原子核在偶极矩的作用下两端正电荷变得更为密集，表面电荷分布不均。若改变球体使得表面电荷密度相等，则球体变为纵向椭球体。具有电四极矩的原子核，会有特定的弛豫机制，使得核磁共振的谱线变宽，不利于核磁共振的检测。

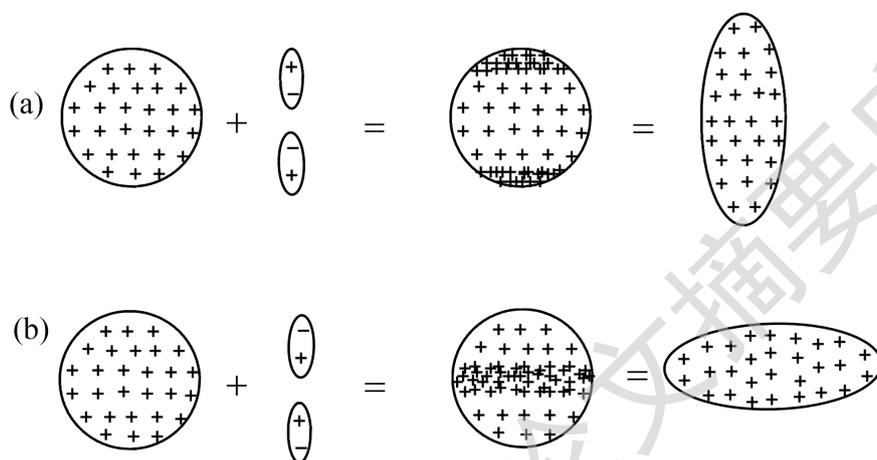


图 1.1 原子核的电四极矩

自旋核的角动量 \vec{M}_N 的大小由核自旋量子数 I 来决定：

$$|\vec{M}_N| = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (1.1)$$

原子核带正电，核自旋所形成的循环电流在其周围会产生一个小磁场，形成磁矩 ($\vec{\mu}$)；非自旋的原子核则没有磁矩。磁矩 ($\vec{\mu}$) 的计算公式如下：

$$\vec{\mu} = g_N \frac{e}{2m_N} \vec{M}_N \quad (1.2)$$

$$|\vec{\mu}| = g_N \frac{e}{2m_N} |\vec{M}_N| = g_N \frac{e}{2m_N} \hbar \sqrt{I(I+1)} = g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)} \quad (1.3)$$

式中， e 为单位电荷， g_N 为朗德因子，反映磁矩和核内部自旋的关系，需从实验中测量。 m_N 为核质量， β_N 为一物理常数，其值为 $5.5051 \times 10^{-27} \text{J} \cdot \text{T}$ 。在实验中，经常用磁旋比 γ 来表示核磁矩与核自旋关系：

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{M}_N \quad (1.4)$$

当自旋量子数不为零的原子核处于磁场强度为的外磁场时，除自旋外，还会绕方向旋转，这一现象类似于陀螺的运动状况，被称为拉莫尔进动,如图 1.2 所示。进动频率为：

$$\omega_0 = \gamma |\vec{B}_0| \quad (1.5)$$

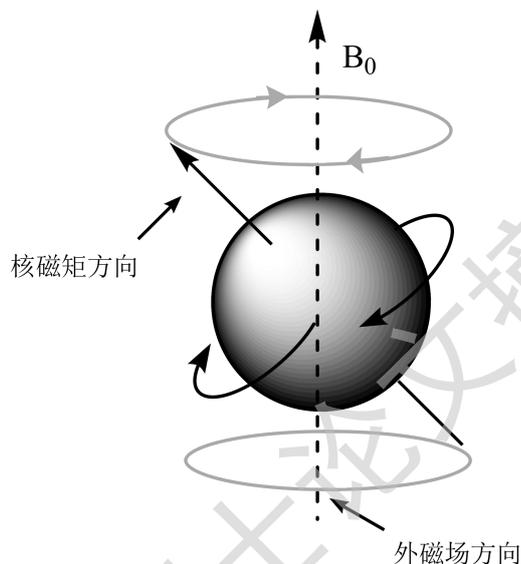


图 1.2 质子磁矩的拉莫尔进动

外磁场的方向为 Z 轴的正方向，原子核的自旋角动量在 Z 轴上的分量为 M_z 。
 M_z 由自旋磁量子数 m_I 决定，如图 1.3 所示，即核自旋角动量的空间量子化：

$$M_z = m_I \hbar \quad (m_I \text{ 可取 } -I, -I+1, \dots, I+1, I) \quad (1.6)$$

外磁场与核磁矩之间的相互作用会产生相互作用能：

$$E = -g_N \frac{e}{2m_N} M_z |\vec{B}_0| = -\gamma m_I \hbar |\vec{B}_0| \quad (1.7)$$

式中 m_I 的取值可为 $-I, -I+1, \dots, I+1, I$ 。这说明在外磁场中，自旋磁矩不为零的原子核发生了能级分裂。

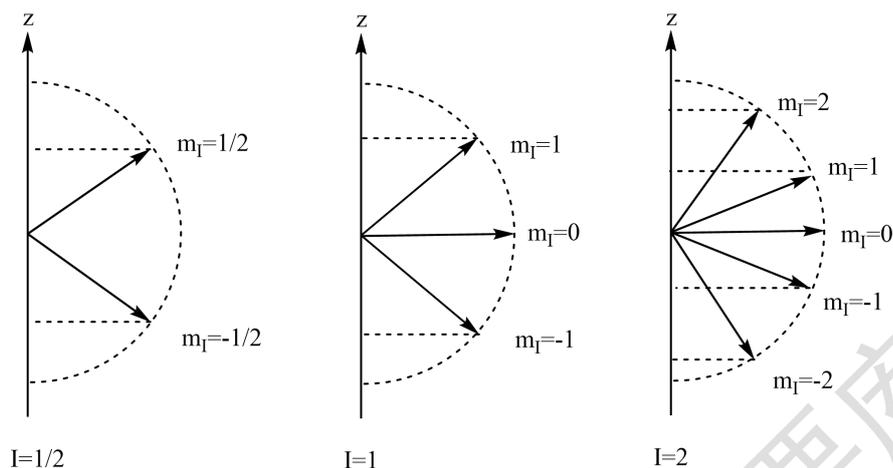


图 1.3 在静磁场中，原子核自旋角动量的空间量子化

1.1.2 核磁共振的产生

当处于外磁场中的自旋核受到一定频率 ν 的电磁辐射时，若辐射的能量 $h\nu_0$ 恰好等于自旋核相邻的能级差：

$$h\nu_0 = \gamma\hbar|\vec{B}_0| \quad (1.8)$$

则处于低能态的原子核会吸收电磁辐射能跃迁到高能态，也就是原子核磁矩与外加磁场的夹角发生了变化，这种现象被称为核磁共振。根据选择定律，能级跃迁只发生在磁量子数 m_I 相差为 1 的能级之间。当外加磁场的频率和原子核自旋进动的频率相同时，即入射光子和拉曼的频率相符时，电磁辐射的能量才能被原子核有效地吸收，为跃迁提供能量。若撤掉电磁辐射，则吸收能量的原子核会在这部分能量释放出来的过程中产生核磁共振信号。通过分析这些核磁共振信号，可以得到很多关于物质结构的化学和物理信息。

实验上观测到的自旋核在能级间跃迁所产生的强弱不同的吸收讯号，称为核磁共振谱。目前研究最多的是 ^{13}C 的核磁共振和 ^1H 的核磁共振。 ^{13}C 的核磁共振简称 CMR(Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance)，也表示为 ^{13}C -NMR，其特点是灵敏度低、分辨能力强、弛豫时间长。因为 ^{13}C 丰富度只有 1.1%（见表 1.3），磁旋比小，所以在实验中很难测到，但脉冲傅里叶变换法(Pulse Fourier Transform, PFT) 的出现使得 ^{13}C 的测定成为了可能。PFT 是利用短射频脉冲方式的射频波照射样品，并同时激发所有的 ^{13}C 核。在射频脉冲后，从接收器接受的信号，即

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库