

Orale chimica strumentale con laboratorio

Chimica analitica = studio dei metodi e delle tecniche che consentono di conoscere le proprietà dei materiali, per esempio dalla composizione molecolare ed elementare fino alla determinazione della composizione dei materiali. Grazie all'applicazione di essa è possibile determinare le proprietà dei materiali.

Iniziamo con alcune definizioni:

- Identificazione = separare e conoscere elementi presenti (ioni, elementi, composti);
- Quantificazione = determinare la quantità come i rapporti stechiometrici e la relativa formula;
- Analita = componente ricercata all'interno del campione.

Da un punto di vista grafico/visivo, analizzando uno spettro e le sue relative frequenze di risonanza possiamo dire che la nostra molecola presenterà tot atomi di C e relativi sostituenti, quindi, dobbiamo ricavare informazioni sulla struttura della molecola. Nel caso di un diffattogramma possiamo ricavare informazioni sulla struttura cristallina della molecola.

Tecniche di analisi: diffrazione dei raggi X, analisi calorimetriche (TGA), tecniche spettroscopiche come UV-VIS, IR e NMR. Queste tecniche sono fondamentali per studiare la struttura e dinamiche molecolare sfruttando la radiazione elettromagnetica con obiettivo finale l'identificazione degli atomi, struttura della molecola e relative proprietà chimiche – fisiche dei materiali.

Per utilizzare al meglio queste tecniche di analisi è necessario scegliere alcuni standard di riferimento e calibrare le misure su di esso. Inoltre, è necessario eseguire importanti analisi statistiche su più campioni o sullo stesso campione.

- Calibrazione = individuare la relazione esistente tra analita contenuto nel campione e la risposta del metodo di analisi;
- Standard = si riferiscono alla composizione chimica di un sistema. Essi si dividono in standard esterni e standard interni.

Studiamo adesso 2 tecniche sono molto utilizzate e relativamente semplici da applicare:

Diffrazione dei raggi X → si basa sullo studio di sistemi cristallini costituiti da polveri cristalline (nostro caso) e cristalli singoli con progressiva identificazione della geometria della cella (gruppi spaziali e parametri di cella) e struttura cristallina a partire da metodi diretti su cristallo singolo.

La identificazione e quantizzazione delle fasi cristalline in polveri cristalline avviene mediante l'utilizzo del metodo di Rydberg sul diffattogramma di polveri.

Metodi termici → effetti del calore sul campione per ricavare informazioni analitiche quantitative e qualitative. Molto importante in questa tecnica valutare la velocità di riscaldamento per studiare le transizioni di fase e la variazione di temperatura nel tempo. Il tutto avviene in atmosfera controllata (ossidante) o inerte.

In particolare, ci dedicheremo all'**analisi termogravimetrica** (TGA) che permette di misurare il cambiamento di massa del campione al variare della temperatura. Dovremmo effettuare diverse pesature del campione (accuratezza nella misura) e sottoporre esso ad un programma termico di riscaldamento misurando la variazione di massa del campione stesso. Ovviamente, otterremo delle variazioni di massa nel momento in cui si verificano processi di combustione e rilascio/perdita di H_2O .

Tipicamente i materiali subiscono un riscaldamento da una temperatura 0 °C fino a 1000 °C, mentre nel caso dei materiali polimerici il range di temperature utilizzato è minore, cioè 300/400 °C massimo. Le variazioni che sono ricondotte a fenomeni termici sono le ossidazioni (in presenza di aria) e la perdita di H_2O . Inoltre, questa analisi permette di studiare la stabilità termica di un campione,

determinando la T di degradazione del campione in corrispondenza del gradino valutando il grafico ottenuto dal macchinario. Non sempre è facile interpretare i risultati calorimetrici in quanto essi dipendono dalla storia del campione stesso. La TGA se abbinata a tecniche spettroscopiche di massa permette di individuare le sostanze volatili che si allontanano in seguito al processo di riscaldamento.

Spettroscopia = studia l'interazione della materia tramite l'utilizzo di onde elettromagnetiche, cioè le transizioni tra stati ad energia diversa di un nucleo, atomo e molecole, in generale del sistema stesso. I dati di tale analisi vengono rappresentati da uno spettro di emissione o assorbimento:

- **Assorbimento** = si registra assorbimento della radiazione incidente facendo percorrere alla radiazione un certo campo di frequenze;
- **Emissione** = il campione eccitato emette energia sotto forma di fotone dovuta alla transizione tra uno stato eccitato E2 ed E1;
- **Dispersione** = la radiazione interagisce con un materiale e questa viene diffusa.

Gli spettri possono essere definiti come la rappresentazione grafica della transizione tra gli stati ad energia diversa di un nucleo, atomo e molecola. L'energia viene emessa o assorbita sotto forma di radiazione elettromagnetica con frequenza ν : $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$.

Energia molecolare = la sua natura è costituita da moti traslazionali, vibrazioni, rotazionali, dagli elettroni occupanti gli orbitali molecolari e spin dei nuclei. Il campo di queste energie è veramente ampio e la separazione fra i livelli quantizzati è molto elevata. In funzione dei livelli energetici che vogliamo misurare utilizzeremo radiazioni con frequenze diverse:

- **Spettroscopia UV – VIS** = radiazioni di ν, λ che fanno avvenire transizioni fra i livelli elettronici;
- **Spettroscopia IR** = permette di eccitare i livelli vibrazionali;
- **Spettroscopia NMR** = permette di eccitare i livelli energetici degli spin nucleari.

Nel caso della spettroscopia UV – VIS e IR utilizzeremo la componente della radiazione elettromagnetica che andrà ad interagire con il nostro materiale, al contrario, nel caso della spettroscopia NMR, utilizzeremo la componente magnetica dell'onda elettromagnetica che interagirà direttamente con i momenti magnetici dei nuclei e gli elettroni.

Spettroscopia UV – VISIBILE

Questo tipo di spettroscopia utilizza radiazioni elettromagnetiche nella regione del visibile e dell'ultravioletto. Queste interazioni interessano la struttura atomi – molecole a livello elettronico in soluzione o allo stato solido. L'assorbimento di radiazioni nelle regioni dello spettro UV – VIS provoca transizioni elettroniche tra orbitali molecolari dell'ordine di 10^5 J/mol con $\lambda = 200 - 800$ nm. Tipicamente le transizioni elettroniche sono accompagnate da cambiamenti nelle energie vibrazionali e rotazionali.

Esistono delle regole che identificano le transizioni permesse, regole di selezione. L'analisi dello spettro UV – VIS implica la presenza di una serie di segnali piuttosto allargati picchi massimi che corrispondono alle lunghezze d'onda massime associate ai cosiddetti picchi di assorbimento.

Dalla teoria degli orbitali molecolari noi sappiamo che avremo nelle nostre molecole orbitali molecolari di legame e orbitali molecolari di antilegame, gli orbitali possono essere di tipo σ se la densità elettronica è concentrata lungo l'asse internucleare o di tipo π quando sotto e sopra l'asse internucleare. In molti composti organici gli orbitali di legame e di non legame sono pieni mentre quelli di antilegame sono vuoti. Le transizioni a più bassa energia, quindi a lunghezze d'onda maggiori, si verificano dagli orbitali di non legame agli orbitali di antilegame $n \rightarrow \pi^*$ e danno origine a bande nel vicino UV e visibile-- Altre transizioni permesse sono $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ ad energia crescente e quindi più piccole Le transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$ cadono nel lontano UV sotto 200 nm e sono di

scarso interesse pertanto gli idrocarburi saturi sono trasparenti nella regione del vicino UV e del visibile e sono usati come solventi - Bande intense con elevato ϵ sono causate da transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$.

Sostanzialmente dovremo compiere delle analisi qualitative e quantitative per cercare di avere informazioni sulle strutture della nostra molecola. Tipicamente i gruppi insaturi, cromofori, che possiedono doppi legami o legami coniugati, sono responsabili negli assorbimenti nelle regioni del vicino UV - VIS e sono transizioni tra $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. La posizione e le intensità delle bande di assorbimento sono sensibili ai sostituenti vicini ai cromofori, alla coniugazione con altri cromofori e agli effetti del solvente.

Invece, gruppi che contengono eteroatomi come OH, Cl, OR, NR₂, sono detti auxocromi perché modificano assorbimento del cromoforo.

Inoltre, esistono effetti dovuti alla coniugazione che danno luogo nel momento in cui le bande di assorbimento di cromofori coniugati si spostano a lunghezze d'onda maggiore, definendo così uno spostamento batocromico e nel rosso. Il tutto avviene per via della delocalizzazione degli orbitali π e π^* di ciascun cromoforo, generando nuovi orbitali dove il più alto π e il più basso π^* saranno più vicini di energia. Gli effetti dovuti agli auxocromi riguarda la sostituzione di gruppi cromofori con OH e CL causando spostamenti batocromici per transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ e ipocromici per le transizioni $n \rightarrow \pi^*$. Questi fenomeni sono dovuti ad effetti mesomerici causati dall'interazione di coppie solitarie con l'aumento dell'orbitale π e π^* , maggiormente per π .

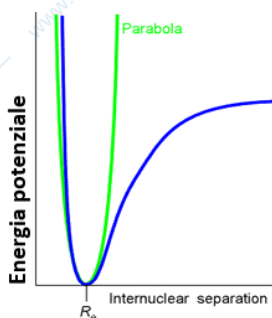
Spettroscopia IR e RAMAN

Questo tipo di spettroscopia interessa le vibrazioni molecolari. Le bande caratteristiche, associate ai diversi livelli energetici, cadono nella regione dell'IR (4000 - 200 nm) e a sua volta si scindono in vicino e lontano IR. Le lunghezze d'onda di questa regione variano da 2,5 fino a 25 μm .

In particolare, la spettroscopia IR studia l'assorbimento della radiazione infrarossa delle molecole. L'energia coinvolta è sufficiente per influenzare le vibrazioni dei legami come i fenomeni di stiramento (stretching) o di piegamento (bonding) del legame.

!!! non confondere i moti vibrazionali con i moti delle molecole traslazionali.

In particolare, i legami delle molecole sono mobili e in continua vibrazione: le forze che si esercitano fra gli atomi sono di tipo elastico e caratterizzate da una costante k di forza. Partiamo dall'analisi di una molecola biatomica: dal seguente grafico emerge che a mano a mano che ci spostiamo lungo la curva, troviamo energie di interazione. Dopo aver raggiunto distanze di equilibrio prevalgono le forze repulsive. Quindi, possiamo approssimare questa curva ad una parabola: tipicamente una particella compie moto armonico, sarà sottoposta a forze di richiamo proporzionali allo spostamento. Per questo motivo possiamo scrivere l'approssimazione armonica meccanica:



$$F = -kx \rightarrow V = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{eq} \rightarrow (R - R_{eq})^2 = \frac{1}{2} k (R - R_{eq})^2$$

Ovviamente, se la curvatura di V è molto grande attorno al minimo, k è molto grande:

$$F = -\frac{dV}{dx} = -kx \rightarrow -kx = \mu \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right) = -\mu^2 \omega x \rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Dove ω è la frequenza caratteristica, mentre la frequenza delle vibrazioni è indicata nel seguente modo:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow \begin{cases} k \approx 10^{-18} \frac{J}{A^2} \approx 531 cm^{-1} \\ \mu \approx 10^{-22} g \end{cases}$$

In particolare, la frequenza delle vibrazioni cresce al crescere della forza del legame (singolo < doppio < triplo) e cresce al diminuire della massa.

Supponiamo adesso di considerare il caso di molecole poliatomiche: più molecole che vibrano danno luogo ad una sovrapposizione di moti vibrazionali semplici definiti come modi normali di vibrazione (combinazione lineare). Questi sono caratterizzati da atomi che si muovono in moto armonico tutti con la stessa frequenza e fase. Di conseguenza, a ciascun modo normale corrisponderà una frequenza di assorbimento nella regione IR.

In un modo normale di vibrazioni ciascun nucleo esegue semplici oscillazioni armoniche attorno alla sua posizione di equilibrio con un centro di massa della molecola fisso. Quindi, questi modi normali di vibrazione non sono altro che movimenti sincroni indipendenti di atomi o gruppi di atomi che si possono eccitare senza causare un altro modo. Per esempio, nel caso di H_2O i modi normali di vibrazione sono 3: stiramento simmetrico, piegamento, stiramento antisimmetrico. Mentre, nel caso della CO_2 , i modi sono 2: stiramento simmetrico e antisimmetrico. In tal caso, i modi normali di piegamento sono sempre inferiori rispetto a quelli di stiramento. Affinché le transizioni IR siano attive, è necessario che ci sia una vibrazione del momento di dipolo elettrico.

Per le molecole più complesse, i gruppi funzionali sono caratterizzati da frequenze caratteristiche, i quali si comportano in modo quasi indipendente dalle vibrazioni delle altre parti della molecola e cadono spesso nella stessa regione dello spettro. Ovviamente il tutto vale se il gruppo comprende atomi leggeri (OH, NH, CH...) o alogeni, però più pesanti. Inoltre, anche le vibrazioni con ordine di legame multiplo possono risultare indipendenti dal resto della molecola. Quindi, le vibrazioni di un particolare gruppo sono indipendenti dalle vibrazioni del resto della molecola.

Esiste una regola di mutua esclusione che implica come le bande attive nella spettroscopia Raman non siano attive nella spettroscopia IR, e viceversa, quando la molecola è centroattiva. La spettroscopia Raman ha avuto un grosso successo nei primi anni del 1900 (1930) e consiste nell'inviare una radiazione monocromatica nel campione e si studia la radiazione che viene diffusa dal campione stesso. Mentre la IR è una spettroscopia in cui inviamo una radiazione e facciamo avvenire la transizione tra gli stati vibrazionali (spettroscopia di assorbimento), la Raman viene inviata una radiazione tipicamente nel visibile e si studia la dispersione inelastica della luce.

La spettroscopia Raman studia la luce diffusa dal campione invece che la radiazione assorbita o emessa. La radiazione diffusa si divide in diverse parti: di tipo Stokes (quando il sistema viene portato a stato eccitato), di tipo anti - Stokes (quando il sistema da stato eccitato viene riportato a stato fondamentale) e infine quella di Rayleigh (quando la frequenza non cambia). La regola di selezione implica che la polarizzabilità si deve modificare durante la vibrazione. Le variazioni di frequenza fra radiazione diffusa e incidente devono essere molto piccole per cui la radiazione deve essere monocromatica, con intensità poco intensa che richiede sorgente laser.

Le vibrazioni delle molecole biatomiche sono soggette ad un unico modo di vibrazione, ovvero stiramento del legame, mentre quelle poliatomiche presentano più modi di vibrazione. Per esempio, per la CO_2 avremo 2 bande per la spettroscopia IR e 1 per la spettroscopia Raman. Un modo vibrazionale può essere IR attivo, Raman attivo o entrambi. Se la molecola NON è centrosimmetrica i modi possono essere entrambi o solo uno, ma quando abbiamo la molecola centrosimmetrica nessun modo può essere IR o Raman attivo.

Diffrazione dei raggi X

Questa tecnica impiega l'utilizzo dei raggi X per studiare le strutture cristalline. **Strutturistica chimica** = scienza basata sullo studio della struttura atomica dei solidi cristallini ideali, ovvero privi di difetti. I solidi cristallini nella realtà presentano difetti sia a livello strutturale sia superficiale.

Struttura atomica = insieme delle posizioni degli atomi presenti all'interno del cristallo. Supponiamo che gli atomi possano solamente oscillare – vibrare attorno alla loro posizione di equilibrio. e il tutto aumenterà in funzione della T e ad un progressivo aumento di questa.

I solidi cristallini presentano una struttura atomica con simmetria traslazionale, cioè quei vettori traslatori che traslano l'atomo all'interno della struttura identificando la cella elementare costituita da parametri a, b, c e da una misura di V. A partire da essa, mediante reazioni di traslazione, riflessione, rotazione o inversione, possiamo costruire la struttura cristallina. In particolare, l'insieme dei punti equidistanziati nello spazio costituisce il reticolo cristallino.

Il piano reticolare passa per i punti reticolari e, se ci fosse la presenza di più piani, andrebbe a identificare una famiglia di piani equidistanziati tra loro da una distanza d minima. La famiglia di piani più vicini all'origine del reticolo ha equazione: $hx + ky + lz = 1$, dove h, k, l sono indici di Miller.

In particolare, la diffrazione dei raggi X consiste nell'invio di un'onda elettromagnetica e i raggi interagiscono con gli elettroni appartenenti al nucleo di ciascun atomo. L'analisi della direzione dei raggi diffratti fornisce informazioni sulla geometria del reticolo cristallino, mentre l'analisi delle intensità fornisce informazioni su posizioni atomiche nella cella. A questo punto possiamo sicuramente collegare la legge di Bragg che mette in relazione i raggi diffratti e il reticolo cristallino.

I diffratogrammi permettono di rappresentare sull'asse x il variare dell'angolo θ , derivato dall'equazione della legge di Bragg, mentre sull'asse y viene inserito il numero di piani che soddisfa la legge di Bragg stessa. In particolare, la componente fondamentale all'interno di un diffratogramma sono le posizioni dei picchi ricavabili grazie agli angoli, la distanza interplanare e la lunghezza d'onda.

Dobbiamo sottolineare la presenza di banche dati in cui vengono inseriti i risultati dei diffratogrammi che permettono di descrivere gli indici di Miller relativi ai picchi e per quale lunghezza d'onda sono stati valutati. In molti casi è utile affinare i parametri di cella, per esempio, quando un composto cristallino ha subito una variazione chimica e fisica. Nei diffratogrammi sono presenti una serie di zone in cui non avremo picchi di diffrazione poiché non avremo famiglie di piani che soddisfano la legge di Bragg.

Il diffratogramma contiene sempre 2 radiazioni di partenza derivate da lunghezze d'onde differenti, dove successivamente la seconda lunghezza d'onda verrà eliminata.

Spettroscopia NMR

Definita come **spettroscopia di risonanza nucleare**, questa tecnica è legata al momento angolare di spin del nucleo, chemical shifts e costanti di accoppiamento. In particolare, anche i nuclei sono dotati di momento angolare di spin che porterà ad un momento magnetico di spin. Quindi, il tutto interagisce con un B che implica uno splitting dei livelli energetici svolgendo la tecnica spettroscopica.

L'elettrone genera un B_{locale} che comporta: $B_{nuclei} + B_{elettroni}$. Alcuni nuclei sono dotati di momento angolare, una sorgente intrinseca. Il momento angolare di spin del nucleo viene identificato con un fenomeno di rotazione su sé stesso.

Come sappiamo, l'elettrone è caratterizzato da un momento angolare orbitale (l), da un momento angolare di spin e da un momento magnetico di spin. In particolare, i valori di spin si identificano:

- Isotopi numero massa pari: se n° protoni pari + n° elettroni pari (C^{12}, O^{18}) = nessuno spin (0);

- Isotopi numero massa pari: se n° protoni dispari + n° elettroni dispari (N^{14}, H^2) = numero intero;
- Isotopi numero massa dispari: (C^{13}, H^1, P^{31}) = spin semintero.

Il momento magnetico di spin si calcola nel seguente modo: $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$, dove γ è il rapporto giromagnetico. Il rapporto giromagnetico si può esprimere in funzione del fattore nucleare g e del magnetone nucleare $\mu_N \rightarrow \gamma = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} \rightarrow \mu_N = \frac{e\hbar}{2cm_p}$

Dobbiamo sottolineare che il momento magnetico nucleare è 2000 più piccolo rispetto a quello dello spin dell'elettrone, questo per sottolineare la bassa sensibilità nella tecnica nucleare. Secondo la descrizione quantomeccanica, il momento angolare di spin del nucleo è: $|I| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$, dove I è il numero quantico di spin. La componente del momento angolare rispetto all'asse arbitrario si calcola nel seguente modo: $I_z = m_I \hbar$. In particolare, in assenza di campi magnetici le energie di questi stati sono degeneri.

Il modulo del momento magnetico di spin del nucleo: $|\mu| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}$, mentre la componente lungo z: $\mu_z = \gamma m_I \hbar$.

La spettroscopia NMR funziona nel seguente modo: sostanzialmente andremo ad inserire il campione da valutare all'interno di un B generato da un magnete superconduttore che produce un campo estremamente omogeneo. Il magnete deve operare a T bassissime e per questo motivo è inserito all'interno di un contenitore riempito di He liquido. A sua volta, la parte esterna di questo contenitore è riempita da N_2 liquido. Quindi, avremo un B_0 presente all'interno del nostro sistema.

Difatti, il momento magnetico del nucleo interagisce con il campo B, generando una energia di interazione del seguente tipo: $E = -\mu \cdot B$. Per un nucleo con momento angolare di spin $\frac{1}{2}$ avremo 2 livelli energetici permessi (effetto Zeeman):

$$E = -\mu_z B_0 = -\gamma m_I \hbar B_0 \rightarrow \begin{cases} \mu_z = -\frac{1}{2} \gamma \hbar \rightarrow E_\beta = \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \\ \mu_z = +\frac{1}{2} \gamma \hbar \rightarrow E_\alpha = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \end{cases} \rightarrow \Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma \hbar B_0$$

Dove l'energia di interazione dipende da B_0 , quindi nel momento in cui aumenta il campo la separazione dei livelli energetici diventerà più alta. Quindi, gli stati con m_I negativi avranno E più alte (E_β), mentre gli stati con m_I positivi avranno E più basse (E_α). La E dipende da B_0 , quindi se aumentiamo B_0 la separazione dei livelli energetici sarà più alta.

In poche parole, l'esperimento NMR consiste nell'assorbimento di una radiazione da parte di nuclei sottoposti all'azione di un campo magnetico: $\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma \hbar B_0 = h\nu_L$, dove la transizione $\alpha \rightarrow \beta$ avviene nel momento in cui $\nu = \nu_L$. Quindi l'energia dei fotoni nel campo elettromagnetico deve essere uguale all'intervallo energetico. Le transizioni permesse sono quelle che $m = \pm 1$. Quindi:

$$\Delta E_{\alpha \rightarrow \beta} = h\nu = \gamma \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right) B_0 \rightarrow \nu_{\alpha \rightarrow \beta} = \left(\frac{\gamma B_0}{2\pi} \right) \rightarrow \omega_{\alpha \rightarrow \beta} = \gamma B_0$$

Secondo il modello classico, l'interazione fra μ e B_0 si rappresenta come una precessione dei vettori in moto intorno al proprio cono con una velocità di precessione proporzionale alla differenza di E di transizione. Per questo motivo, il nucleo precessa secondo la descrizione classica attorno all'asse z con una frequenza definita di Larmor (ν_0). Quindi:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \rightarrow \nu_0 = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \rightarrow \nu_{\alpha \rightarrow \beta} = -\nu_0$$

La transizione permessa dà luogo ad una linea nello spettro. La frequenza di risonanza dipenderà dalla densità elettronica attorno al nucleo. L'obiettivo è quello di scegliere uno standard definito per valutare successivamente la corretta esecuzione degli spettri. Per questo motivo, scegliamo come campione di riferimento il tetrametilsilano \rightarrow TMS \rightarrow $Si(CH_3)_4$. Altro elemento fondamentale è il fatto per cui non riporteremo i valori di frequenza, ma i valori di chemical shifts. Utilizziamo questo elemento perché indipendente dalla forza del campo magnetico. Allora:

$$\delta(ppm) = \left[\frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \right] \cdot 10^6$$

In tal caso, nuclei con grandi valori di δ saranno fortemente deschermati. Inoltre, se utilizziamo B molto elevati, gli spettri si semplificano ed aumentano notevolmente anche l'intensità dei segnali.

Come abbiamo già detto i chemical shifts sono indipendenti dal campo magnetico a differenza della frequenza. Nel 1946 Bloch pubblicò una serie di equazioni che permettevano di descrivere il comportamento dei momenti angolari di spin del nucleo immersi all'interno di un B_0 tenendo conto anche dei tempi di rilassamento. In particolare, B_0 esercita un momento torcente τ e il nucleo dotato di μ_N forma un angolo θ con B_0 :

$$\tau = -B_0 \times \mu_N \rightarrow \begin{cases} \omega_0 = -\gamma_N B_0 \\ \nu_0 = -\frac{\gamma_N B_0}{2\pi} \end{cases}$$

Dove μ_N subisce un moto di precessione in senso orario.

Finora abbiamo sempre considerato un solo nucleo e un solo μ_N , ma noi sappiamo che all'interno di un campione ci sono un N_A di nuclei e quindi introduciamo una visione prevalentemente macroscopica. La magnetizzazione macroscopica: $M_{TOT} = \sum_i \mu_i$. In assenza di B_0 , i μ_N sono orientati randomicamente e quindi $M_{TOT} = 0$. Al contrario, con $B_0 \neq 0 \rightarrow M_{TOT} \neq 0$. Da un punto di vista energetico, nel momento in cui applichiamo B_0 , i momenti magnetici perdono degenerazione con conseguente formazione di 2 stati: avremo uno stato con energia minore (α) più popolato secondo la distribuzione di Boltzmann e uno stato ad energia maggiore (β). Se gli stati sono densamente popolati, M_{TOT} applicata lungo la direzione di B_0 sarà diversa da 0.

Dato che i momenti magnetici precedono, lungo l'asse x e y non avremo nessun componente magnetica. Queste due equazioni descrivono la magnetizzazione macroscopica all'equilibrio:

$$M_{TOT} = \sum_i \mu_i \rightarrow \begin{cases} M_x = M_y = 0 \\ M_z = M_0 \end{cases}$$

Quindi nel piano xy non avremo campo magnetico e le componenti μ_x, μ_y si muovono con velocità angolare ma in modo casuale mediandosi a 0.

Ora supponiamo di riuscire a portare la magnetizzazione al di fuori dell'equilibrio, quindi allontanandosi dall'asse z: $M_x \neq 0, M_y \neq 0$. L'obiettivo è quello di tornare alla posizione di equilibrio per cui $M_z = M_0$. In particolare, Bloch formulò come le componenti $M(t)$ decadano esponenzialmente, cioè come M_x, M_y, M_z decadono in funzione del tempo per tornare alla posizione di equilibrio.

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{[M(t) - M_0]}{T_1}; \frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x(t)}{T_2}; \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y(t)}{T_2}$$

In particolare, T_1 = tempo di rilassamento spin - reticolo = tempo necessario affinché la magnetizzazione ceda energia all'ambiente circostante, mentre T_2 = tempo rilassamento spin - spin

= ovvero il tempo necessario per $M_x = M_y = 0$, ovvero il tempo necessario per la cessione di energia da uno spin a quello a fianco con cui sta interagendo.

Come possiamo portare fuori la magnetizzazione? Per risolvere il seguente problema andremo a adoperare impulsi di radiofrequenze. Sostanzialmente è come se spegnessimo il campo B_0 e accendessimo B_1 (diretto lungo asse x). Di conseguenza, la magnetizzazione inizierà a precedere lungo il piano xy attorno all'asse x. Quindi dovremo trovare una strategia per indurre il campo B_0 ad un valore nullo, nonostante sia stato generato da un magnete superconduttore (impossibile spegnere magnete).

Il B_1 è un campo magnetico oscillante che oscilla alla stessa velocità angolare del momento magnetico. Quindi B_1 induce una transizione fra i livelli energetici quando la sua frequenza eguaglia quella di Larmor, introducendo così una condizione di risonanza. Per generare B_1 , attorno al tubo NMR, in cui è inserito il nostro campione, è posta una spira metallica in cui passa una corrente oscillante che darà luogo al campo magnetico oscillante lungo x.

$$B_{TOT} = B_0 + B_1(\text{oscillante}) \rightarrow \begin{cases} B_x = B_1 \cos(\omega t) \\ B_y = B_1 \sin(\omega t) \\ B_z = B_0 \end{cases}$$

Inoltre, dobbiamo anche introdurre l'OFFSET: $\omega_0 - \omega_r = \Omega$, una differenza di velocità angolari. Quindi avremo che: $B_0 = -\frac{\omega_0}{\gamma_N}$. In particolare, quando il sistema rotante ruota alla frequenza di Larmor, il campo apparente è zero. Per cui se $\Delta B = -\frac{\Omega}{\gamma_N}$ e ΔB è piccolo, allora B_1 incomincerà a prevalere su B_0 nonostante $B_0 \gg B_1$. B_1 è solidale con il sistema di riferimento rotante, cioè, oscilla alla frequenza del sistema di riferimento rotante, in altri termini la velocità angolare di B_1 . Se B_1 oscilla alla frequenza di Larmor ($\nu_1 = \nu_0$), anche il sistema rotante è alla frequenza di Larmor, pertanto $\Delta B = 0$ e B_1 diventa dominante e incomincia ad influenzare il moto della magnetizzazione. Quando la frequenza del sistema rotante è uguale alla frequenza di Larmor si dice che il sistema è in on - resonance. Quindi la magnetizzazione inizierà a precedere nel piano x'y'. Quindi se applichiamo B_1 per tempi piccolissimi, l'angolo che la magnetizzazione compie è: $\theta = \omega_1 t_p$, dove θ è il flip angle ($90^\circ - 180^\circ$). Quindi, in una molecola ci sono diverse frequenze di risonanza. In particolare, è possibile applicare un B_1 sufficientemente forte che si riuscirebbe ad eccitare i nuclei in modo tale che ciascuno abbia la propria frequenza di Larmor.

La spettroscopia ad impulsi a radiofrequenze sfrutta un impulso di radiofrequenze monocromatiche che conterrà una banda di frequenze che è rappresentata grazie alla serie di Fourier (seno - coseno) per approssimare l'onda quadra. Arrivati a questo punto andremo a spegnere B_1 ($B_1 = 0$), quindi $B_0 \neq 0$ andrà a predominare e ritorneremo nel sistema di riferimento statico e la magnetizzazione andrà a precedere nel piano xy con il valore di tali componenti rappresentate in questo modo:

$$M_y = -M_0 \cos(\omega_L t), M_x = B_x \sin(\omega_L t)$$

Allora, la magnetizzazione viene equilibrata lungo l'asse z. Successivamente andremo ad applicare un impulso a 90° lungo x e noteremo come la magnetizzazione stessa andrà a ruotare. Quindi, spegneremo B_1 e B_0 predominerà nuovamente e raccoglieremo questa magnetizzazione oscillante come corrente indotta nella bobina alla frequenza di Larmor ottenendo il free induction decay (FID). Per raccogliere il segnale poniamo un sistema di rilevazione lungo asse x e la precessione della magnetizzazione indurrà una corrente nella spira metallica e verrà raccolta per formare il FID. Poi, grazie all'applicazione della trasformata di Fourier è possibile trasformare un segnale dal dominio del tempo al dominio delle frequenze (geometria Lorentziana dove il picco combacia con la frequenza di Larmor). Ovviamente, tanto più largo è il segnale, tanto più il FID sarà corto.

Quindi, il FID è il segnale transitorio osservato dopo l'applicazione di un impulso di radiofrequenza al campione. Contiene informazioni sulle frequenze di risonanza dei nuclei presenti.

In particolare, inizialmente i momenti magnetici iniziano a precedere attorno a B_0 e dopo l'impulso a 90° i momenti magnetici (M) saranno allineati lungo $-y$. Quando $B_1 = 0$, tutti gli spin vedranno il campo magnetico perpendicolare ad essi e quindi incominceranno a procedere nel piano xy e anche M comincerà a procedere nel piano xy . I fattori che influenzano lo sparpagliamento degli spin sono due:

- Ciascun μ_i non è isolato, ma risente di altri $\mu_i \rightarrow$ effetto dei campi magnetici locali generati dai momenti magnetici dei nuclei vicini con scambio di energia;
- Diversi chemical shifts dei nuclei delle diverse specie chimiche.

Ogni specie chimica, per esempio CH_3 , CH_2 , CH , $COOH$, tutte costituite da C^{13} risuoneranno a frequenze di Larmor differenti poiché la densità elettronica attorno al nucleo è diversa, generando attorno al nucleo stesso un B_{locale} . Allora gli spin e in generale il nucleo risentirà di un $B_0 + B_{locale}$. Un nucleo nudo (in assenza di densità elettronica) con momento angolare di spin $\frac{1}{2}$ risente di un B_0 :

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma \hbar B_0 \rightarrow E = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 = -\frac{1}{2} h \nu$$

Inseriamo il campione all'interno di B_0 e in presenza della densità elettronica: $B_{TOT} = B_0 + B_{locale}$. Avendo informazioni sulla densità elettronica possiamo ricavare la struttura chimica.

Supponiamo di avere la seguente molecola $CH_3 - CH_2 - Cl$: analizziamo il comportamento di 2 spin A, B relativi ai due nuclei (ovviamente avremo sempre un N_A di spin). Dopo impulso a 90° i momenti magnetici sono in fase tra loro. Quindi, $M_{x,y}$ nel tempo decresce fino a zero per via delle diverse frequenze di Larmor e il FID si ridurrà nel tempo secondo T_2 .

Il B_0 induce un momento magnetico orbitale sull'elettrone in quanto si creano correnti indotte costituendo così un campo magnetico locale δB secondo cui: $\delta B = -\sigma B_0$ con σ costante di schermo. In particolare, δB è caratteristico della struttura elettronica in prossimità del nucleo in esame. Inoltre, i nuclei appartenenti a gruppi chimici diversi avranno costante di schermo diversa:

$$B_{TOT} = B_0 + \delta B = (1 - \sigma)B_0 \rightarrow \nu_L = \frac{\gamma B_{TOT}}{2\pi} = \frac{\gamma(1 - \sigma)B_0}{2\pi}$$

Quindi, la "costante di schermo" è un concetto utilizzato in chimica e fisica per descrivere la riduzione della carica nucleare effettiva percepita da un elettrone in un atomo polielettronico. Il calcolo di σ è difficile in quanto dobbiamo valutare la distribuzione della densità elettronica negli stati fondamentali ed eccitati e svolgere calcoli teorici per molecole singole. Per risalire ai diversi contributi: si ricorre a metodi che si basano sul confronto con dati sperimentali:

$$\sigma = \sigma(\text{locale}) + \sigma(\text{contiguo}) + \sigma(\text{solvente})$$

$\sigma(\text{locale})$ = legato ad elettroni dell'atomo che contiene nucleo in esame: $\sigma(\text{locale}) = \sigma_d + \sigma_p$, dove σ_d è il contributo diamagnetico che si oppone a B esterno e scherma il nucleo in oggetto (>0), mentre σ_p è il contributo paramagnetico che rinforza B esterno e descherma il nucleo (<0). La variazione dello schermaggio chimico in funzione dell'elettronegatività porta ad aumentare progressivamente il chemical shifts.

$\sigma(\text{contiguo})$ = deriva da correnti indotte nei gruppi di atomi circostanti. Quindi, B_0 genera correnti nella distribuzione elettronica del nucleo e anche un momento magnetico indotto proporzionale al campo imposto. Questa proporzionalità è la suscettività magnetica e il suo contributo a priori non può essere stabilito.

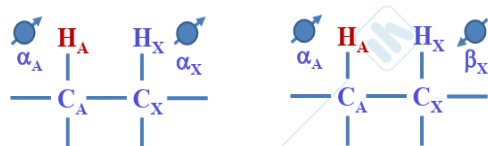
$\sigma(\text{solvente})$ = solventi aromatici danno luogo a correnti locali che possono schermare o deschermare generando interazioni intermolecolari. Questo contributo è molto piccolo, ma presente. Inoltre, è molto importante definire quale solvente viene utilizzato ai fini di ricavare uno spettro il più preciso possibile da confrontare con i riferimenti ottenuti.

Possiamo dire che: σ diminuisce allora il δ aumenta.

Introduciamo adesso qualche chemical shifts dell'H: da 0 fino a 12 – 15 ppm: CH_3 1 ppm, CH_2 1.2 – 1.3 ppm, CH 1.6 ppm. Bisogna tenere conto anche dell'ibridazione del C: $= C - H$ 5 - 6 ppm, $\equiv C - H$ 2 – 3 ppm. Il fatto di avere una nuvola elettronica pi greca implica una funzione di descheraggio da parte dell'H. Al contrario, invece, nel triplo legame troviamo presenza schermaggio dovuta alla densità elettronica. Aromatici legati con H: 7 – 8 ppm. Aldeidi: 9 – 10 ppm. Acidi carbossilici: 11 – 12 ppm. Ovviamente, tanto è più elettrone-attrattore il sostituente maggiore è il chemical shift. Quindi, all'aumentare dell'elettronegatività aumenta anche il chemical shift. Esistono delle regole che permettono di prevedere il chemical shift di alcune molecole: regole di Shoolery, regola di Pascual – Meier – Simon (per alcheni) e regola per i benzeni.

Introduciamo adesso qualche chemical shifts del C: da 0 fino a 200 – 220 ppm. Alcani 10 – 40 ppm, alchini 80 ppm, alcheni 120 ppm, aromatici 140 ppm, aldeidi – chetoni 180 ppm e acidi carbossilici 200 ppm. In particolar modo, nell'analisi dei chemical shifts troviamo anche la presenza dei solventi come $CDCl_3$; essi vengono utilizzati deuterati per evitare H presenti già all'interno dei nostri campioni, però piccola parte di H rimane lo stesso all'interno del solvente stesso.

Introduciamo adesso la J di accoppiamento, parametro molto importante che permette di risolvere la struttura della molecola.



Il particolare, il nucleo di H_A percepirà intorno chimico, ma anche campo magnetico locale generato da spin nucleo X. Avendo un N_A di molecole, H_X avrà uno spin up e uno spin down. Quindi, l'intorno magnetico del nucleo H_A è influenzato dallo spin del nucleo H_X (+1/2 e

-1/2). Quindi, la molteplicità dei segnali non dipenderà solamente dalla specie chimica, ma sarà dovuta anche ai campi magnetici locali generati dagli altri nuclei spin attivi modificando la frequenza di risonanza.

Questa interazione è espressa in funzione della costante scalare di accoppiamento degli spin J (Hz) e l'energia di interazione è proporzionale a J. In particolare, J è indipendente da B_0 . Nel caso in cui trattassimo i 2 nuclei A, X: avremo chemical shifts molto diversi ($\sigma_A \neq \sigma_X, \nu_A \neq \nu_X$). Si verifica accoppiamento spin – spin: $E_{TOT} = -m_A h \nu_A - m_X h \nu_X + m_A m_X h J$. In particolare, $J > 0$, E inferiore se $m_A m_X < 0$, mentre E superiore se $m_A m_X > 0$.

Prendiamo in esame il caso AX: in tale caso sussistono 4 stati di spin: $\alpha_A \alpha_X, \alpha_A \beta_X, \beta_A \alpha_X, \beta_A \beta_X$, dove l'energia dipende dall'orientazione degli spin nel campo B_0 e dall'accoppiamento spin – spin. In particolare, il prodotto $m_A m_X$ ci permette di capire se l'energia del sistema potrebbe stabilizzare o destabilizzare → in questa configurazione avremo 2 H legati a C_A, C_X vicini: quindi per H_A avremo 2 righe centrate nel chemical shift di A separate da J di accoppiamento, stessa cosa vale per il nucleo X: quindi, nel momento in cui troviamo 2 doppietti possiamo pensare che sia di 2 H vicini.

Prendiamo ora in esame il caso AX_2 : in particolare avremo 2 H sul nucleo X e 1 H sul nucleo A: il nucleo X presenta un doppietto 2 volte più intenso di AX, mentre il nucleo A costituirà la formazione di un tripletto ciascuno separato da una costante J (1:2:1). Ovviamente il tutto si complica nel momento in cui andremo ad inserire un sistema AX_3 o addirittura AX_n . In particolare, nel caso di AX_3 avremo la formazione di un quartetto separato dalla stessa J di accoppiamento (1:3:3:1). Inoltre, possiamo sottolineare che la distribuzione delle intensità segue il triangolo di Pascal. Gli accoppiamenti possono essere di due diverse tipologie:

- Accoppiamenti omonucleari: fra 2 nuclei dello stesso tipo H^1 e H^1 ;
- Accoppiamenti eteronucleari: fra 2 nuclei diversi tipo H^1 e C^{13} .

La grandezza della costante J dipende dal n° di legami coinvolti, ma anche dall'angolo diedro che le molecole possono assumere (rappresentato attraverso la proiezione di Neumann). Inoltre, è possibile esprimere la J di accoppiamento attraverso la equazione di Karplus: $J = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi$. Infine, possiamo dire che la J dipenderà anche dalla ibridazione del C.

In particolare, la J dipende dalla conformazione per cui è possibile ricavare informazioni conformazionali sullo stato della molecola. In primo luogo, dobbiamo riconoscere se i nuclei sono isocroni oppure il contrario, ovvero se presentano stesso chemical shifts. Per risolvere il seguente problema dobbiamo analizzare la simmetria e la stereochimica. Quindi, supponiamo di verificare se 2 H sono: omotopici, enantiopici o diastereotopici. Dobbiamo identificare l'unità simmetrica submolecolare che riproduce grazie ad operazioni di simmetria tutta la molecola e quindi riconoscere quanti atomi sono equivalenti per simmetria oppure no:

- Omotopici = 2 atomi – gruppi se sono correlati da un semplice asse di rotazione che porta la molecola in una posizione indistinguibile da quella originale (δ uguali);
- Enantiopici = se le loro posizioni possono essere scambiate da un piano di riflessione, centro di inversione o da un asse di rotoriflessione (δ uguali);
- Diastereotopici = NO operazioni di simmetria, δ uguali differenti.

Inoltre, dobbiamo introdurre la seguente differenza: si dice che 2 nuclei sono chimicamente equivalenti se correlati da operazioni di simmetria della molecola con lo stesso δ , mentre magneticamente equivalenti implica una condizione di chimicamente equivalenti, ma allo stesso tempo mostrano le stesse interazioni spin – spin per cui le stesse interazioni J con gli altri nuclei. Possibile che, nonostante siano chimicamente equivalenti, NON presentano stessa J di accoppiamento.

Origine J di accoppiamento spin – spin = interazione che avviene attraverso i legami. Possiamo facilmente escludere l'interazione dipolare. Un nucleo m_I genera un B_{nuc} a distanza R , con progressiva formazione di $B = 0,1 mT$ con $J = 10^4 Hz$. Tutto ciò risulta impossibile poiché la J è molto piccola, ma anche perché in soluzione l'elevato moto delle molecole implica che l'angolo θ sia pari a 0.

Tornando al concetto di origine di J di accoppiamento, possiamo dire che il tutto parte da un meccanismo o interazione di contatto di Fermi = interazione che passa attraverso i legami che si basa su interazione nucleo – elettrone. La interazione di contatto non è dipolare, allora il momento magnetico elettrone orbitale interagisce con il momento magnetico del nucleo.

Supponiamo di avere B_0 , il nucleo X avrà uno spin UP e per il principio di fermi lo spin del suo elettrone sarà DOWN, ma per il principio di Pauli la situazione favorevole è che l'elettrone sia antiparallelo. Lo spin del nucleo Y sarà DOWN nella situazione di minore energia:

- Spin nucleo UP – spin elettrone DOWN – spin elettrone UP – spin nucleo DOWN → situazione a più bassa energia
- Spin nucleo UP – spin elettrone DOWN – spin elettrone UP – spin nucleo UP → situazione a più alta energia.

In particolare, quando spin elettroni sono paralleli essi saranno più stabili rispetto a spin antiparalleli. Come abbiamo già detto precedentemente la J di accoppiamento è indipendente dal campo magnetico. Spettri di nuclei con forte J implicano campi molto forti.

Introduciamo adesso i cosiddetti tempi di rilassamento T_1 e T_2 , utili per ricavare informazioni sulle proprietà delle molecole, dinamica e regimi di moto delle molecole all'interno del materiale. In particolare, il rilassamento degli spin è sensibile all'ambiente in cui si trovano i nuclei e alla natura

del moto che le molecole posseggono. Di conseguenza, il rilassamento viene utilizzato per studiare il moto.

Sostanzialmente il rilassamento è un processo per cui i nuclei portati allo stato eccitato, ritornano allo stato fondamentale dissipando E senza emettere radiazione elettromagnetica. Il tutto può essere definito anche come un processo mediante il quale la magnetizzazione totale (in bulk) di tutto il sistema ritorna alla sua posizione di equilibrio ($M_x = M_y = 0, M_z = M_0$).

Il processo di rilassamento guida la magnetizzazione trasversale verso 0 ($M_x = M_y = 0$), mentre quella longitudinale (lungo z) verso un particolare stato stazionario M_z . Dobbiamo sottolineare che all'equilibrio queste grandezze non dipendono dal tempo. Inoltre, abbiamo già detto che la magnetizzazione macroscopica è legata ai momenti magnetici degli spin individuali e si ottiene sommando le componenti lungo asse z. Quindi, quando applichiamo un impulso, la componente z è ruotata nel piano, allora $M_{x,y}$ inizia a precedere attorno a B_0 nel piano x, y e registreremo così il FID.

Processo rilassamento spin – reticolo T_1 = descrive la perdita di energia dei nuclei dallo stato eccitato (β) allo stato α dovuti agli effetti dell'intorno molecolare del reticolo. Non avremo emissioni di radiofrequenze con conseguente trasformazione di E in energia termica (aumento moto molecolare).

Processo di rilassamento spin – spin T_2 = meccanismo in cui il nucleo una volta eccitato ritorna al suo stato fondamentale, ma in questo caso vengono promossi stati di spin di altri nuclei. Avremo scambio di E tra gli spin, ma NO dissipazione di energia in moti molecolari.

Durante la precessione, μ precede attorno a z formando un cono di angolo costante. L'impulso a 90° (B_1) influenza ciascun μ nello stesso modo e tutte le componenti z di μ ruotano su -y, quindi, la magnetizzazione totale di M_z viene ruotata nel piano xy. I momenti magnetici tornano all'equilibrio nel seguente modo: grazie alla presenza di $B_{loc+spin}$ fluttuanti che derivano da moti molecolari e se il $B_{loc+spin}$ agisce su uno μ e lo ruota verso +z, μ andrà in uno stato di più bassa energia e cederà il flusso di energia dallo spin all'intorno (ambiente).

Per portare il momento magnetico osservato nuovamente lungo z è necessaria la presenza di B che oscillino alla frequenza di Larmor. Noi sappiamo che le molecole si muovono per agitazione e i $B_{loc+spin}$ oscillano con la frequenza delle molecole. I campi oscillanti faranno cambiare l'orientazione anche ai momenti magnetici individuali nel piano xy. In particolare, la magnetizzazione nel piano xy diminuisce nel tempo secondo T_2 .

Il meccanismo che predomina tra T_1 e T_2 è un meccanismo dipolare. Sostanzialmente, vengono coinvolti 2 o più spin chiamati dipoli, generando così un meccanismo dipolo – dipolo. Il campo locale generato dagli spin dipende dalla distanza r tra gli spin, dal rapporto giromagnetico e dalla orientazione del vettore che unisce 2 spin rispetto a B_0 . Il seguente meccanismo è efficace a brevi distanze, implicando un campo locale molto maggiore. Durante il rilassamento i nuclei tendono a raggiungere l'equilibrio con l'ambiente circostante in modo tale che M sia // all'asse z. All'equilibrio la popolazione dello stato α è determinata dalla distribuzione di Boltzmann. In particolare, la sequenza di inversion recovery viene utilizzata per misurare T_1 . Quindi, l'intensità del segnale dipende dall'intensità della magnetizzazione M_z lungo -z o +z per tempi τ lunghi. Inoltre, la intensità varia esponenzialmente all'aumentare di τ : in questo modo è possibile determinare T_1 in funzione dell'andamento del picco.

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{1}{T_1} [M_z(t) - M_z^0]$$

La seguente equazione differenziale mostra che la velocità di cambiamento di M_z è proporzionale alla deviazione della magnetizzazione del suo valore all'equilibrio. Sia per un T_1 corto o lungo, la

magnetizzazione tende al suo valore di equilibrio. Per quanto riguarda T_2 , esso è il tempo necessario affinché le fasi di precessione degli spin del nucleo si disordinino. La perdita di coerenza di precessione degli spin è dovuta alla precessione a velocità diversa che nasce da $B_{loc+spin}$:

$$M_y(t) \propto e^{-\left(\frac{t}{T_2}\right)}$$

Il FID + FT permettono di raccogliere il segnale e il FID legge la magnetizzazione macroscopica che ha subito quel particolare cammino.

Il fenomeno di ECHO è un fenomeno di rifocalizzazione che genera uno spin echo – signal. Sostanzialmente andremo a ripetere l'esperimento variando sistematicamente il tempo τ : τ più lunghi danno luogo ad una magnetizzazione totale sempre meno intensa, quindi, applicando la FT otterrò un segnale meno intenso. Quindi, il rilassamento deriva dai campi locali che fluttuano su scala molecolare e la misura dell'eco di spin sopprime gli effetti dei chemical shifts. Possiamo anche inserire un metodo che permette di calcolare un nuovo T_2 definito come apparente, non più reale: $T_2^* = 1/\pi\Delta\nu_{1/2}$.

Quindi, T_1 e T_2 sono dipendenti dalla velocità di moto delle molecole. Nel caso in cui ci trovassimo in una soluzione di equilibrio $\rightarrow T_1 = T_2$. Nel complesso dobbiamo sottolineare che T_2 è più lungo nei liquidi che nei solidi perché ogni spin percepisce un campo magnetico mediato (omogeneo) mentre nei solidi gli spin vedono intorni generati da B_{locali} e di conseguenza avremo uno sparpagliamento maggiore di velocità e T_2 più corti (FID corto).

Spettroscopia 2D NMR

Nel caso in cui trattassimo la spettroscopia 2D NMR, dobbiamo aggiungere una dimensione alle classiche sequenze di impulso. La 2D NMR ha reso la determinazione della struttura più facile e interpretare gli spettri 1D NMR. Nel caso della 2D NMR avremo un valore di intensità VS 2 frequenze quindi ciascun picco avrà 1 intensità e 2 frequenze.

Durante questo processo abbiamo il periodo di preparazione per cui M_0 all'equilibrio viene portata fuori da esso creando un sistema coerente caratterizzato da spin coerenti. Ora, lasciamo che M_0 evolva per un t_1 , definito come periodo di evoluzione, non fisso, nel quale successivamente raccoglieremo una serie di spettri in cui t_1 verrà incrementato sistematicamente. Applicheremo poi una serie di sequenze di impulso, definite come periodo di mixing, dove durante questo periodo M_0 viene trasferita da uno spin ad un altro attraverso una J. In tal caso, raccogliendo il FID possiamo notare come esso dipenderà da t_1 e t_2 e poi applicheremo TF in funzione di t_1 e t_2 : in particolare, applicheremo TF rispetto a t_2 e poi seconda TF rispetto a t_1 . Il segnale corrisponde ad una serie di curve di livello che uniscono i punti dello spettro caratterizzati dalle stesse intensità.

L'esperimento 2D ci permette di identificare spin dei nuclei correlati fra loro mediante J di accoppiamento e interazioni dipolari. Nell'esperimento 2D NMR compaiono cross-peaks o picchi di correlazione se la magnetizzazione che evolve a frequenza (velocità angolare) ω_1 nel tempo t_1 evolve a una frequenza (velocità angolare) diversa ω_2 nel tempo t_2 , cioè quando $\omega_1 \neq \omega_2$. Ci deve essere un cambiamento nella frequenza di precessione e questo succede nel mixing time.

La 2D NMR si dice omonucleare se ω_1, ω_2 presentano stessa frequenza \rightarrow COSY. Avremo dei picchi lungo la diagonale a $F_1 = F_2$, come se il nucleo fosse correlato con sé stesso. Quindi, l'esperimento omonucleare Correlation Spettroscopy ci permette di identificare i chemical shifts degli spin che sono accoppiati mediante la J l'un con l'altro. Avremo anche esperimenti eteronucleari e il tutto si verifica se $F_1 \neq F_2$, ovvero relativi a nuclei diversi. Negli esperimenti 2D NMR eteronucleari non ci sono picchi diagonali e tutti i picchi sono picchi di correlazione.

NMR stato solido

Lo sviluppo della NMR avvenne inizialmente nei primi anni del 1950 su materiali solidi. I solidi se vengono sciolti all'interno di un solvente sono soggetti ad un moto notevole delle loro molecole. Il tutto venne poi rivalutato negli anni fino ad ottenere nel 1980 l'introduzione della NMR solida con l'aggiunta di una notevole risoluzione.

Noi sappiamo che i materiali solidi presentano simmetria e configurazione ben definite, ma anche fasi cristalline e amorfe. Allo stato solido troviamo segnali larghi, sovrapposti, molto lenti e il sistema si presenta come disomogeneo. L'obiettivo di questa parte è ottenere spettri NMR allo stato solido con alta risoluzione e trovare chemical shift che siano isotropi, una notevole molteplicità dei segnali ed infine un impaccamento cristallino.

Nell'analisi dei materiali solidi, troviamo T di rilassamento notevolmente allungati che implicano una scarsa mobilità del sistema stesso. Nell'analisi dei campioni amorfi e policristallini andremo a sommare tutti i diversi spettri con diversi angoli e τ generando un allargamento dipolare di molti kilowatt.

Per le molecole in soluzione, il chemical shift osservato è isotropo, cioè il tensore presenta 3 componenti principali. In particolare, nei solidi organici amorfi e cristallini non saremo in grado di mediare la costante di schermo e i chemical shifts quindi avremo la presenza di segnali allargati. Ciò significa che i chemical shifts sono anisotropi e dipendono dall'orientazione delle molecole all'interno del campo B. Quindi, l'obiettivo è creare un sistema che media tutto ciò che dipende dall'angolo di rotazione in modo tale da far sì che i nuclei percepiscano un angolo solo. Il campione sarà sottoposto ad una rapida rotazione intorno all'asse e , di conseguenza, i chemical shift saranno dipendenti dall'angolo di rotazione.

L'angolo per eccellenza è $\theta = 54,7^\circ$, dove ottengo chemical shift isotropi. Quindi, avremo una rotazione all'angolo magico (MAS) e il MAS elimina completamente l'anisotropia. Se il campione ruota ad una velocità minore, si verificano i cosiddetti echi rotazionali (esempio $Ca(COOCH_3)_2 \cdot H_2O$). In questo caso è molto importante sottolineare il tempo di riciclo, dove la magnetizzazione ritorna all'asse z.

Per superare il problema del t che la magnetizzazione ritorni nella sua posizione di equilibrio, dobbiamo usare la tecnica di cross – polarization = tecnica che sfrutta la t di rilassamento di H mettendo in comunicazione la riserva di spin del protone (H) con quella del C. Il tutto è possibile solo nelle condizioni di Hartman – Hahn, dove la frequenza di Larmor dei due nuclei è uguale.

La CP mette in comunicazione gli spin del C con quelli dell'H attraverso un T_{C-H} definito tempo di contatto. Lo spin di H è una riserva di E, mentre il nucleo di H che rilassa velocemente, ci permette di rilassare velocemente il C. In particolare, i due spin comunicano attraverso la condizione di Hartman – Hahn. Questa comunicazione deriva dalla presenza di un sistema di riferimento rotante che implica: $\Delta E_H = \Delta E_C$. Il trasferimento di E dei 2 livelli con diverse ν_L avviene grazie alla condizione di Hartman – Hahn in cui le transizioni energetiche fra i livelli energetici dei due nuclei di H e C diventano uguali. Quanto raggiungono questa condizione avremo che B_{1C} e B_{1H} saranno orientati lungo -y. Dobbiamo sottolineare anche la presenza di continue oscillazioni che danno luogo a meccanismi di flip – flop. In particolare, $T_1(X)$ corti \rightarrow elastomeri, rotori molecolari \rightarrow MAS e ED, mentre $T_1(X)$ lunghi \rightarrow solidi organici e inorganici \rightarrow CP.