

NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spectroscopy

L'NMR è una tecnica nella quale è coinvolta l'energia magnetica dei nuclei atomici quando questi vengono posti in un campo magnetico (CM) esterno.

Il fondamento fisico della spettroscopia NMR è associato alle proprietà magnetiche dei nuclei atomici

Quando un campione è posto in un campo magnetico (CM) esterno è possibile osservare delle transizioni (tra i livelli energetici di spin nucleare) che vengono stimulate da una radiazione che cade nel campo delle onde radio.

Le proprietà magnetiche dei nuclei derivano dall'esistenza del **momento angolare di spin nucleare**, che indichiamo con \bar{I}

La grandezza del vettore \bar{I} è quantizzata secondo il n. quantico di spin I

$$|\bar{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$



n. quantico di spin nucleare

$$I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$$

Anche l'orientazione di \bar{I} rispetto ad un asse di riferimento è quantizzata :

proiezione del mom.angolare \bar{I}

$$I_z = \hbar m_I$$

$$-I \leq m_I \leq I$$

(2I+1) possibili orientazioni rispetto all'asse di riferimento (z)

$$|\bar{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

Il momento angolare di spin del nucleo è dovuto all'accoppiamento dei momenti angolari di spin dei vari nucleoni ed è caratterizzato dal valore del numero quantico I . **Il valore di I non è prevedibile a priori ed è una caratteristica del nucleo**

Ci sono delle caratteristiche sistematiche :

- se il **numero di massa** (somma dei protoni e neutroni) è **pari** e **Z** è **dispari** I ha valori **interi** (^{14}N)
- se il **numero di massa** è **pari** e **Z** è **pari**, il valore di I è zero (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S ,...)
- se il **numero di massa** è **dispari** I ha valori **semiinteri** (fermioni) (^1H , ^{13}C , ^{15}N ...).

Isotopo	I
^1_1H	1/2
$^{12}_6\text{C}$	0
$^{14}_7\text{N}$	1
$^{16}_8\text{O}$	0
$^{17}_8\text{O}$	5/2

A dispari, Z pari o dispari
A pari, Z dispari
A pari, Z pari

Come associare il momento angolare \bar{I} alle proprietà magnetiche nucleari

Ad ogni particella carica in movimento è associato un **momento di dipolo magnetico**. Su scala atomica, una particella (e^- o nucleo) che possiede un momento angolare di spin \bar{I} possiede anche un momento magnetico $\underline{\mu}$ ad esso associato.

Nel caso del **moto di spin** la costante di proporzionalità tra \underline{I} e $\underline{\mu}$ non è quella classica ($q/2m$) perchè \underline{I} non ha un analogo classico. Questa costante di proporzionalità è indicata con γ ed è una **PROPRIETA' specifica di ogni nucleo**. Prende il nome di **rapporto giromagnetico**

Il rapporto giromagnetico tiene conto della carica nucleare Z , della massa M del nucleo e degli effetti QM rispetto al caso classico.

$$\bar{\mu}_N = \gamma \bar{I}$$

Quindi ogni nucleo con un momento angolare \underline{I} possiede un momento magnetico $\underline{\mu}_N$ proporzionale a \underline{I} e parallelo ad esso

$$\bar{\mu}_N = \gamma \bar{I}$$

$$\gamma = \frac{g_N \beta_N}{\hbar}$$

fattore g
nucleare

magnetone
nucleare =
 $5.051 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$

$$\beta_N = \frac{eh}{4\pi m_p}$$

Table 19.1 Nuclear spin properties

Nucleus	Natural abundance/ per cent	Spin, I	$\gamma_N / (10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1})$
^1H	99.98	$\frac{1}{2}$	26.752
^2H (D)	0.0156	1	4.1067
^{12}C	98.99	0	—
^{13}C	1.11	$\frac{1}{2}$	6.7272
^{14}N	99.64	1	1.9328
^{16}O	99.96	0	—
^{17}O	0.037	$\frac{5}{2}$	-3.627
^{19}F	100	$\frac{1}{2}$	25.177
^{31}P	100	$\frac{1}{2}$	10.840
^{35}Cl	75.4	$\frac{3}{2}$	2.624
^{37}Cl	24.6	$\frac{3}{2}$	2.184

Dalla quantizzazione di I discende la quantizzazione di μ :

$$\bar{I} = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

$$I_z = \hbar m_I$$

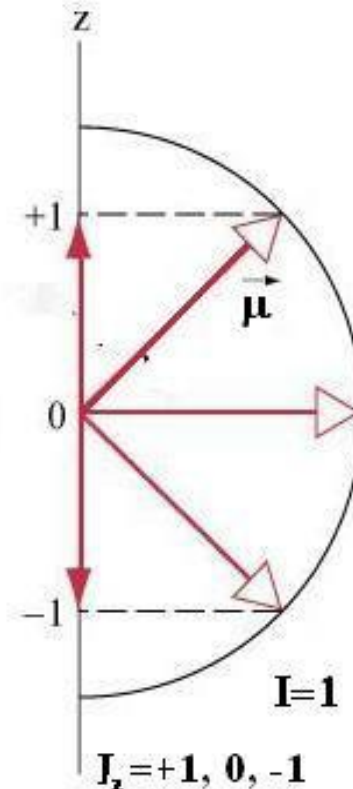
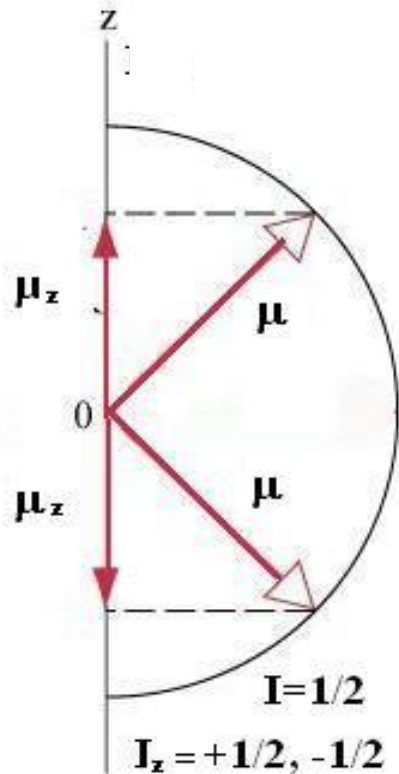


$$\bar{\mu} = \hbar \gamma \sqrt{I(I+1)}$$

$$\mu_z = \hbar \gamma m_I$$

Per nuclei come ^1H in cui $I = 1/2$

Per nuclei come deuterio o ^{14}N
in cui $I = 1$



La NMR sfrutta l'interazione tra il momento magnetico μ e un c.m. esterno

- In assenza di un CM esterno **l'energia del nucleo non dipende dal n.quantico m_I** (l'energia di un magnete è indipendente dalla sua orientazione)
Gli stati con diverso valore di m_I sono degeneri (ad es. se $I = \frac{1}{2}$, il nucleo si trova in uno stato 2 volte degeneri).

- se si applica un CM esterno \underline{B} , $\underline{\mu}$ e \underline{B} interagiscono e l'energia di questa interazione è

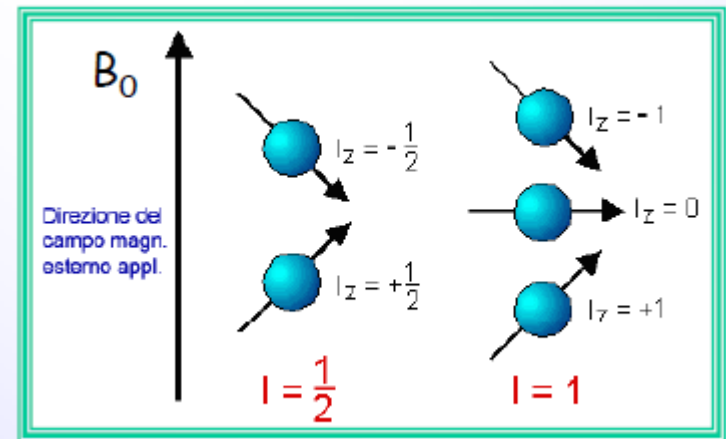
$$E = -\bar{\mu} \cdot \bar{B}$$

- se B è applicato lungo una direzione (z) (B_0) allora

$$E = -\bar{\mu} \cdot \bar{B} = -\mu_z \cdot B_0$$

poiché gli spin nucleari dei nuclei si orientano secondo il n. quantico

m_I le diverse orientazioni corrispondono a stati con diversa energia



infatti

$$E = -\bar{\mu} \cdot \bar{B} = -\mu_z \cdot B_0$$

La componente lungo z di $\underline{\mu}$ è definita dal n. quantico m_I

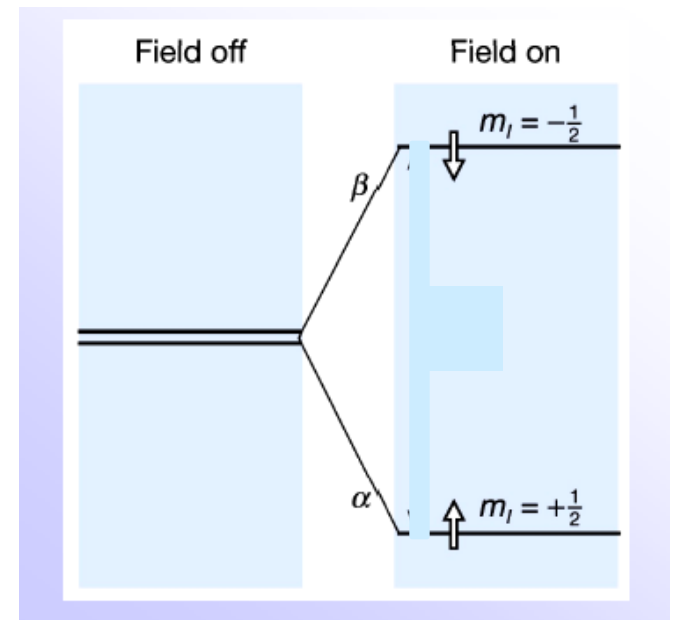
$$\mu_z = \hbar \gamma m_I$$



$$E = -\hbar \gamma m_I \cdot B_0$$

in presenza di un
c.magnetico esterno
l'energia del nucleo dipende
dal n.quantico m_I (è
quantizzata): esistono in
corrispondenza **(2I+1) livelli
energetici non più degeneri**

Se $I=1/2$



Per **un nucleo** con n.quantico di spin $I = 1/2$ indichiamo i due possibili stati di spin con

$$|\alpha\rangle \quad \text{e} \quad |\beta\rangle$$

Lo spazio degli stati di spin è bidimensionale

α indica la funzione d'onda per il nucleo con $m_I = +1/2$ e β quella del nucleo con $m_I = -1/2$

$I=1/2:$

$$I_z |\alpha\rangle = 1/2 |\alpha\rangle$$

$$I_z |\beta\rangle = -1/2 |\beta\rangle$$

$$m_I = 1/2$$

$$m_I = -1/2$$

L'applicazione di B rimuove la degenerazione tra i livelli di spin nucleare che vengono separati di $\Delta E = \gamma \hbar B_0 \Delta m_I$

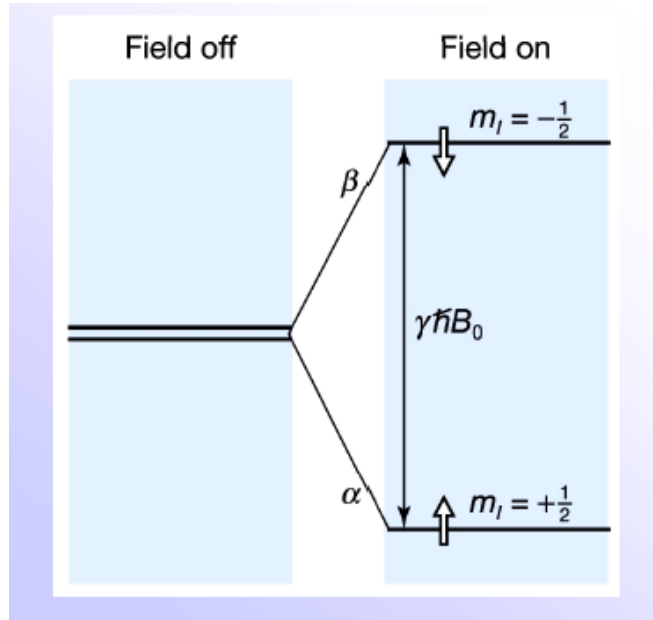
si possono indurre transizioni tra questi i livelli utilizzando una radiazione di opportuna frequenza nel rispetto della condizione di Bohr

$$\Delta E = h\nu \quad \longrightarrow \quad h\nu = |\gamma \hbar B_0 \Delta m_I|$$

Poiché $\Delta m_I = \pm 1 \quad \longrightarrow \quad \boxed{h\nu = |\hbar \gamma B_0|}$

e quindi la frequenza della radiazione per osservare transizioni NMR di un nucleo deve essere

Se $I=1/2$



$$\nu = \left| \frac{\gamma B_0}{2\pi} \right|$$

frequenza di Larmor

A parità di CM applicato nuclei diversi risuonano a frequenze diverse

per un campo applicato di 1,0 Tesla (T) :

Nucleo	Abb. Nat. %	I	μ	ν (MHz)
^1H	99.9844	$\frac{1}{2}$	2.79268	42.5759
^2H	0.0156	1	0.857386	6.53566
^{13}C	1.108	$\frac{1}{2}$	0.70220	10.705
^{14}N	99.635	1	0.40358	3.076
^{15}N	0.365	$\frac{1}{2}$	-0.28304	4.315

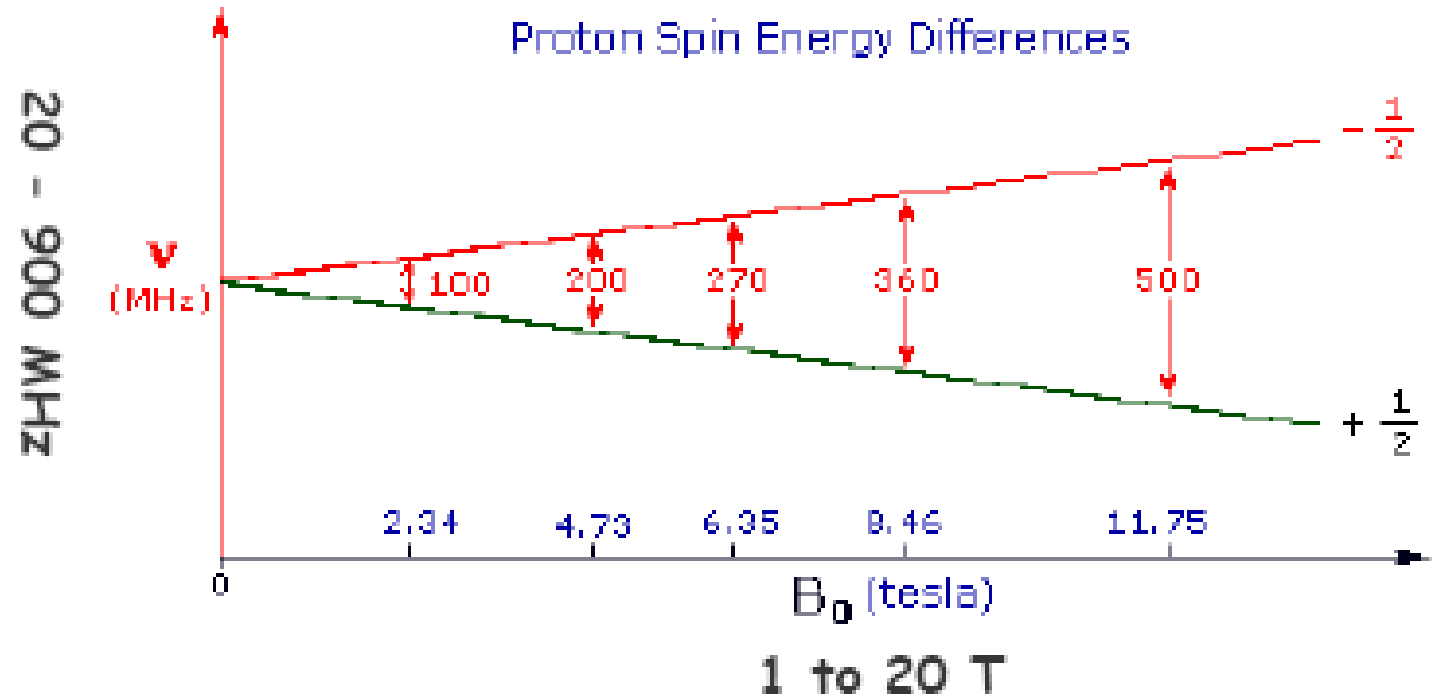
Per campi magnetici tra 1 e 15 T e tenuto conto dei valori γ dei nuclei, **le frequenze** necessarie per stimolare transizioni tra livelli di spin nucleare cadono nella **regione delle onde radio** (decine – centinaia di MHz)

B: campo di induzione magnetica misurato in Tesla ($1\text{T} = 10^4 \text{ G}$ in SI)

$$\mathbf{B}_0 = 12 \text{ T} \quad \nu = 500 \text{ MHz} \quad \lambda \approx 60 \text{ cm}$$

- fissato il nucleo (γ) se B aumenta anche la frequenza di risonanza (della transizione) aumenta

Esempio per il protone



Se B aumenta $\rightarrow \Delta E$ aumenta

Se B aumenta → ΔE aumenta

Importante sperimentalmente!

Un campione macroscopico contiene un insieme di molti spin (immaginiamo con $I=1/2$) che si distribuiscono nei due livelli energetici α e β secondo la distribuzione di Boltzmann

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = e^{-\Delta E/kT}$$

A T ambiente $\Delta E \ll kT$ (energia termica) $\Rightarrow N_{\alpha}$ e N_{β} sono quasi uguali, l'eccesso di popolazione su α è dell'ordine di ppm

Informazioni di interesse chimico

Gli spettri NMR di un certo nucleo in una molecola mostrano diverse bande; le bande a loro volta possono presentare una struttura fine (multipletto di righe molto vicine tra loro)

- **Schermo elettronico**

misura relativa della ν di risonanza di ogni nucleo ; dipende dall'intorno chimico del nucleo all'interno di una molecola (in particolare dalla distribuzione elettronica del suo intorno)

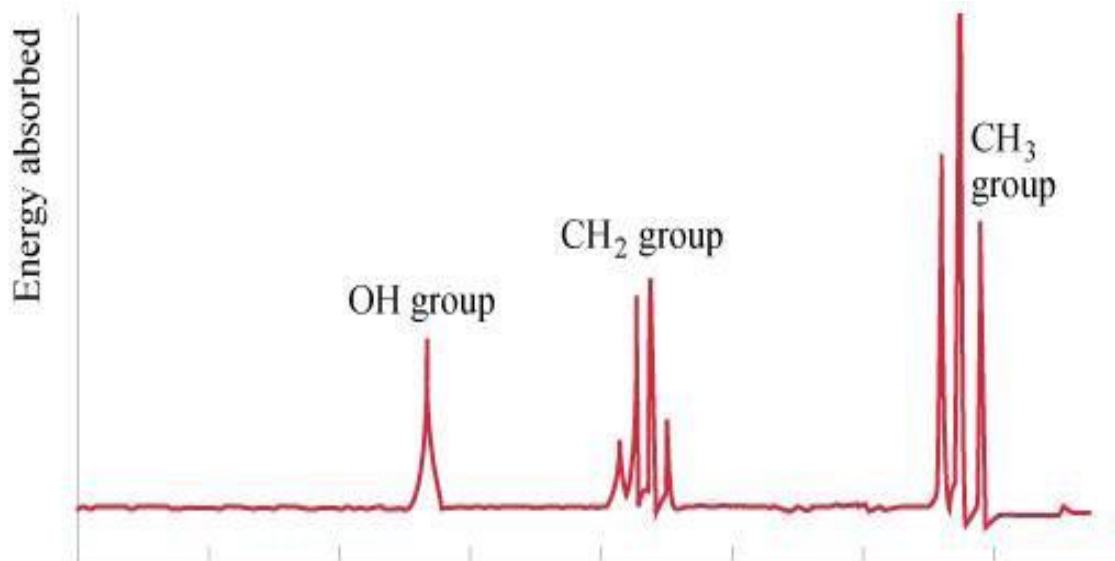
- **Accoppiamento spin-spin**

Responsabile delle struttura di multipletto

Schermo elettronico



non tutti i protoni risuonano alla stessa frequenza



A causa dello SCHERMO ELETTRONICO nuclei dello stesso atomo risuonano a frequenze leggermente diverse (chemical shift).

Gli e⁻ sono particelle cariche in movimento e il loro moto è influenzato dal CM esterno.

Chemical shift

- B_0 forza gli e- a circolare (in senso antiorario) attorno alla direzione di applicazione del campo. La circolazione e- induce un campo magn. secondario che tende ad opporsi a B_0 : **gli elettroni schermano il nucleo dal cm esterno**
- il campo magn. effettivamente “sentito” dal nucleo non è più B_0 ma un campo locale, B_{loc} , generalmente inferiore a B_0 per una quantità piccola ma fondamentale, detta *costante di schermo*

$$B_{loc} = B_0 - \sigma B_0$$

$$B_{loc} = B_0 (1 - \sigma)$$

↑
Costante di schermo

Il cm sentito dal nucleo è minore di B_0 e il nucleo risulta “schermato” dagli elettroni

- σ è una grandezza adimensionale piccola, dell'ordine di 10^{-6} per i protoni
- σ non può essere determinata sperimentalmente!!

Le variazioni di σ con l'intorno chimico del nucleo inducono variazioni nella frequenza di risonanza del nucleo

“Nuova” condizione di risonanza



$$\nu_i = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma_i)}{2\pi}$$

Lo “schermo” prodotto dagli elettroni implica un **abbassamento della frequenza di risonanza** (rispetto al nucleo nudo);
la grandezza dello shift dipende da σ

La grandezza dello schermo elettronico dipende da vari fattori

- più la densità di carica attorno al nucleo è alta più la frequenza di risonanza si abbassa

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_i)$$

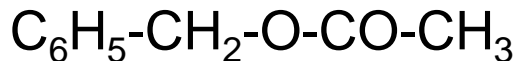
$$\sigma (\text{O-CH}_3) < \sigma (\text{N-CH}_3) < \sigma (\text{C-CH}_3)$$

—————→ aumento dello schermo

$$\nu (\text{O-CH}_3) > \nu (\text{N-CH}_3) > \nu (\text{C-CH}_3)$$

—————→ diminuzione della frequenza

Es. acetato di benzile

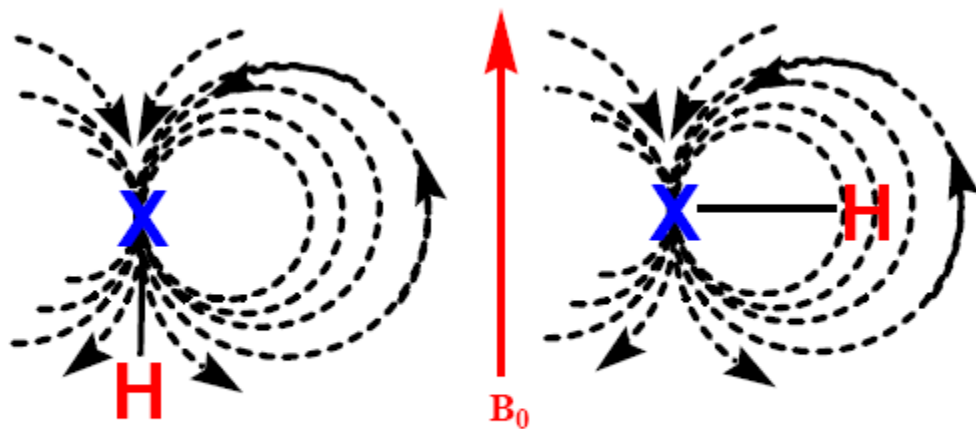


si osservano 3 segnali. Lo schermo agente sui 3 gruppi di protoni ha il seguente andamento:

$$\sigma (\text{CH}_3) > \sigma (\text{CH}_2) > \sigma (\text{C}_6\text{H}_5)$$

- **Anisotropia magnetica dei legami:** il campo indotto può essere diverso nelle 3 direzioni e lo schermo sul nucleo dipende dalla sua posizione geometrica all'interno della molecola

il nucleo risulta **“deschermato” e risuona a ν più alte**



Effetto schermante

Effetto deschermante

dipendenza dall'orientazione del legame H–X

- **correnti d'anello** : riguarda il caso di e- delocalizzati che si muovono su un'area notevole per cui il cm indotto può essere grande (tipicamente nei sistemi π) . Es. H periferici di un anello aromatico : sono deschermati a causa delle “correnti di anello” che generano un c.magn. indotto con forte effetto schermante al centro dell'anello e deschermante alla periferia

Chemical shift

La relazione $\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_i)$ indica che la frequenza dipende da σ_i che non misurabile; dipende inoltre da B_0 :

se B_0 cambia (strumento) tutte le frequenze cambiano.

Per poter confrontare i dati delle misure NMR è conveniente usare una **scala relativa di misura delle frequenze di risonanza** rispetto alla posizione del segnale di un composto preso come riferimento

Si definisce una quantità adimensionale, il **chemical shift (δ)** (in ppm) come : variazione relativa della frequenza di risonanza del nucleo rispetto ad una frequenza presa come riferimento:

$$\delta = \frac{\nu_{camp} - \nu_{standard}}{\nu_{standard}} \cdot 10^6$$

per il protone lo standard è il $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS).

$$\delta = \frac{V_{camp} - V_{standard}}{V_{standard}} \cdot 10^6$$

Si può porre al denominatore

$$v_{stand} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_{stand}) \approx \frac{\gamma}{2\pi} B_0 = v_0$$

frequenza a cui opera lo strumento
(frequenza del nucleo «nudo»)

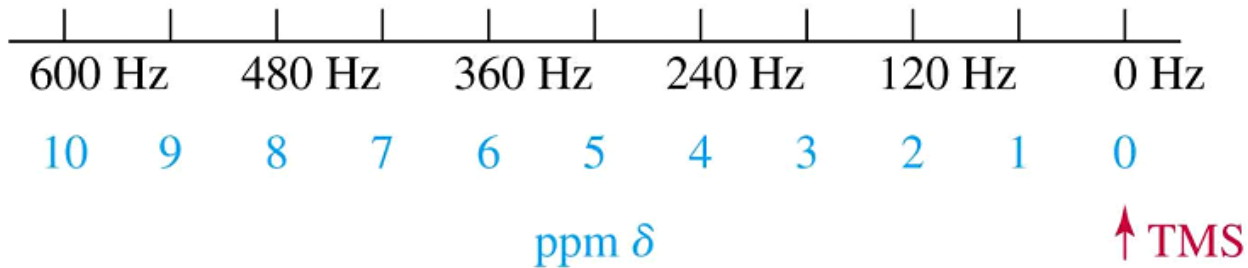


$$\delta = (\sigma_{stand} - \sigma_{camp}) \cdot 10^6$$

La risonanza dei protoni di TMS da' origine ad un solo segnale (sono tutti equivalenti); poiché i protoni di TMS sono molto schermati la maggior parte dei protoni nei composti organici presenta segnali a frequenze più alte

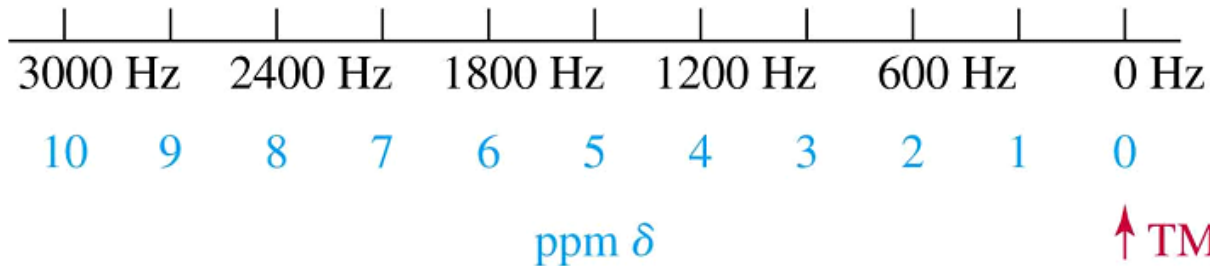
Il valore dello spostamento chimico δ non dipende dal campo esterno .

Quello che cambia è il valore in Hz dell'unità ppm (che dipende da B_0)



60 MHz

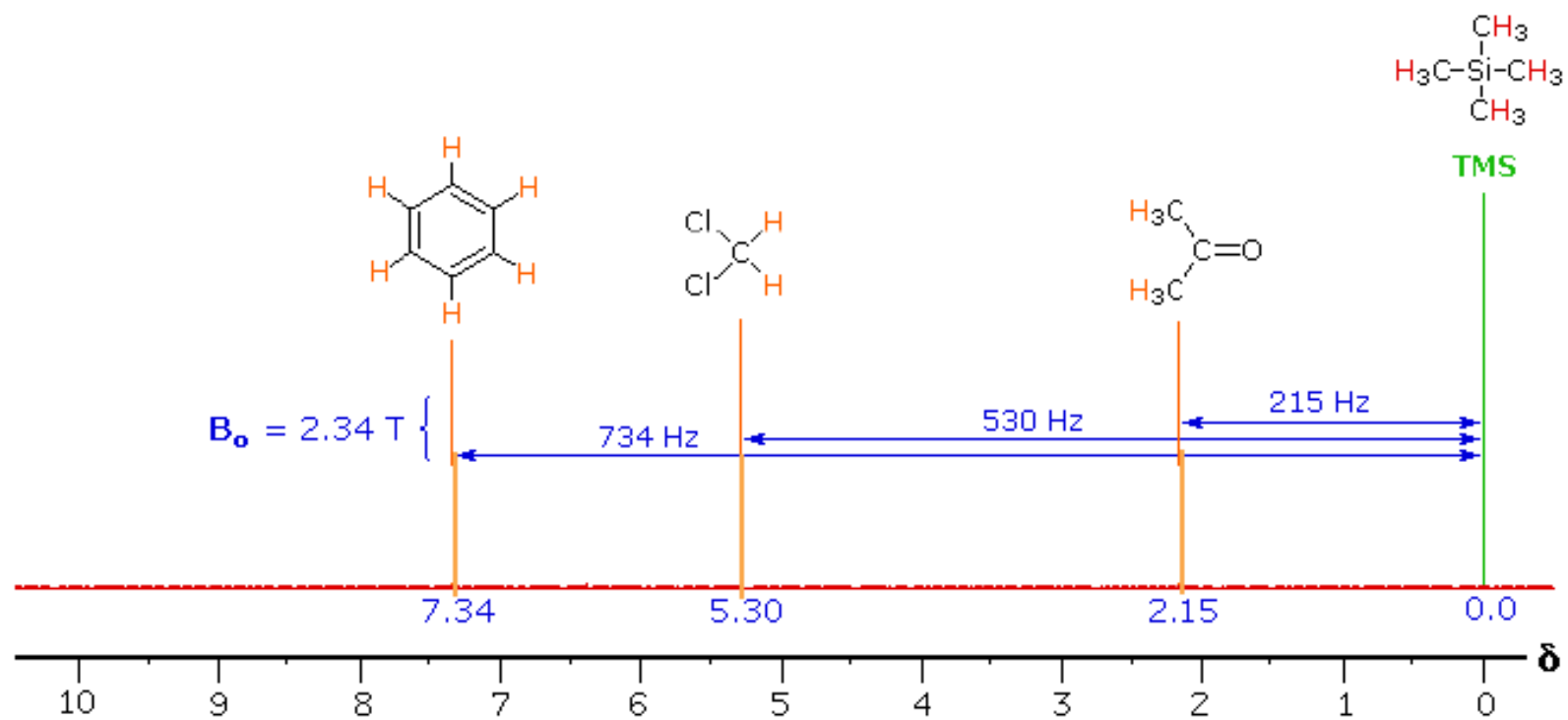
1ppm=60 Hz



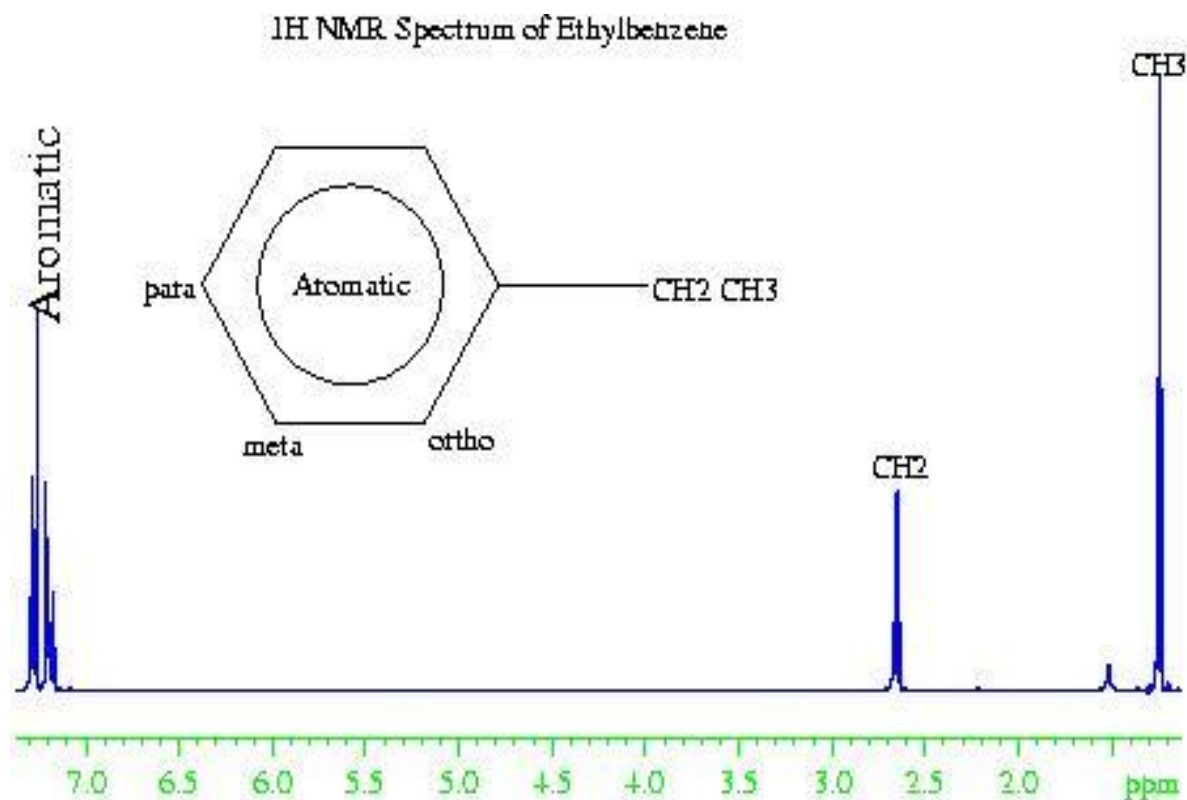
300 MHz

1ppm=300 Hz

←
alta frequenza δ bassa frequenza
basso schermo(deschermo) σ alto schermo



^1H NMR spectrum of ethylbenzene

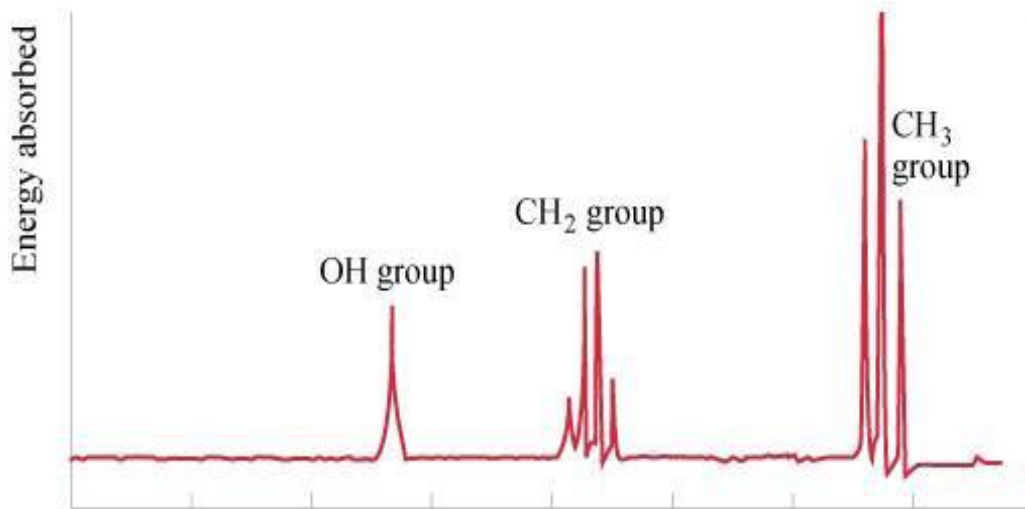


Spettro ^1H dell'etil benzene.

Il gruppo metilico (CH_3) è quello più schermato e risuona a frequenze più basse
Il fenile è il più deschermato (correnti di anello) e risuona a frequenze più alte

Spin-spin coupling

I picchi NMR presentano spesso una struttura fine (multipletto di righe)

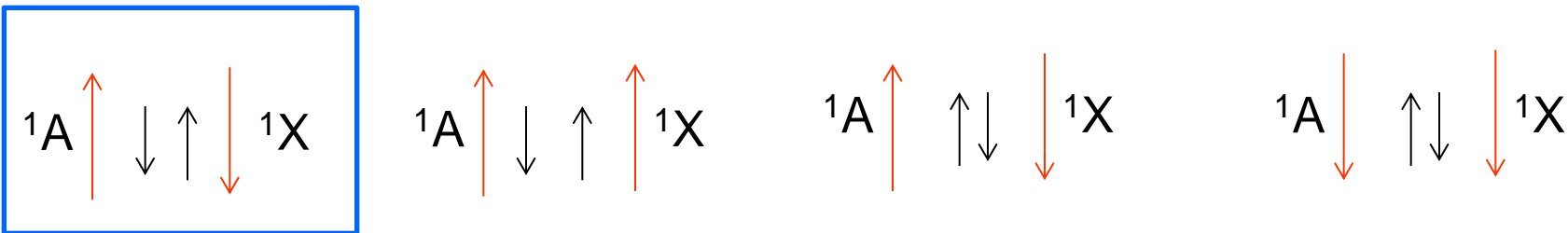


Ciò è dovuto **all'interazione magnetica tra i nuclei** che si realizza attraverso gli elettroni di legame (dipende quindi dalla distribuzione elettronica della molecola).

Questo effetto è chiamato accoppiamento spin-spin e la grandezza dell'interazione è espressa dalla costante di accoppiamento J

Il problema più generale riguarda la descrizione dei meccanismi attraverso i quali i momenti magnetici di due nuclei A e X (μ_A e μ_X) interagiscono tra loro attraverso gli elettroni di legame. Questa interazione tende a diminuire man mano che la «distanza» tra i due nuclei nella molecola aumenta (n. di legami che li separano)

Siano A e X due nuclei a spin $I=1/2$ uniti da un legame: i due nuclei interagiscono magneticamente con i due e- di legame: ogni nucleo tenderà ad attrarre verso di sé l'e- con spin opposto al suo e a respingere quello con spin parallelo : situazione energeticam. piu' favorevole. Tuttavia i due nuclei possono a loro volta avere spin paralleli o antiparalleli : si ottengono 4 possibili arrangiamenti che hanno diverse energie tra loro



situazione energeticamente più favorevole

Le interazioni magnetiche coinvolgono «piccole» energie; le orientazioni antiparallele o parallele degli spin nucleari hanno energie simili

L'interazione tra gli spin dei nuclei che accoppiano modifica i livelli energetici e quindi le energie delle transizioni. Le separazioni tra le righe della struttura fine sono uguali al valore della costante J

Equivalenza chimica e magnetica

- Due (o piu') nuclei sono detti equivalenti se hanno lo stesso intorno elettronico (per simmetria).
- nuclei **simmetricamente equivalenti** hanno lo **stesso chemical shift**
- un insieme di nuclei equivalenti (con lo stesso chemical shift) si dice **magneticamente equivalenti** se tutti i nuclei dell'insieme hanno la **stessa costante di accoppiamento** rispetto a qualsiasi altro nucleo non appartenente all'insieme.
- Due nuclei sono **chimicamente equivalenti** se hanno lo stesso chemical shift ma non accoppiano in modo uguale con un terzo nucleo

Nuclei magneticamente equivalenti si comportano come se fossero un singolo nucleo e danno origine ad un segnale unico.

Il loro accoppiamento non influisce sullo spettro e non si considera.

Ricordiamo che un sistema di 2 spin per il quale la differenza tra le frequenze dei due nuclei ($\Delta\nu$) è molto maggiore dell'accoppiamento scalare J è indicato con **AX** e dà origine ad un cosiddetto «**spettro del I ordine**» (accoppiamento debole).

In generale per spettri del I ordine si usa la seguente notazione:

- ogni nucleo magneticam. attivo è contrassegnato da una lettera dell'alfabeto
- se la differenza tra le frequenze di risonanza dei nuclei è molto maggiore dell'accoppiamento scalare J allora essi vengono contraddistinti con lettere «lontane» tra loro : A,M, X... Viceversa con lettere vicine A, B, C...
- l'equivalenza magnetica viene indicata con un pedice numerico: A₂, X₃che indica il n. di nuclei magneticam. equivalenti di un insieme

Distribuzione delle intensità relative di un multipletto NMR per nuclei a spin $I=1/2$ con accoppiamento debole (spettri del I ordine)

L'accoppiamento tra nuclei genera multipletti di righe. In generale per spettri del I ordine:

- se un nucleo (a spin $I=1/2$) accoppia con p nuclei magneticamente equivalenti dà origine ad un segnale con

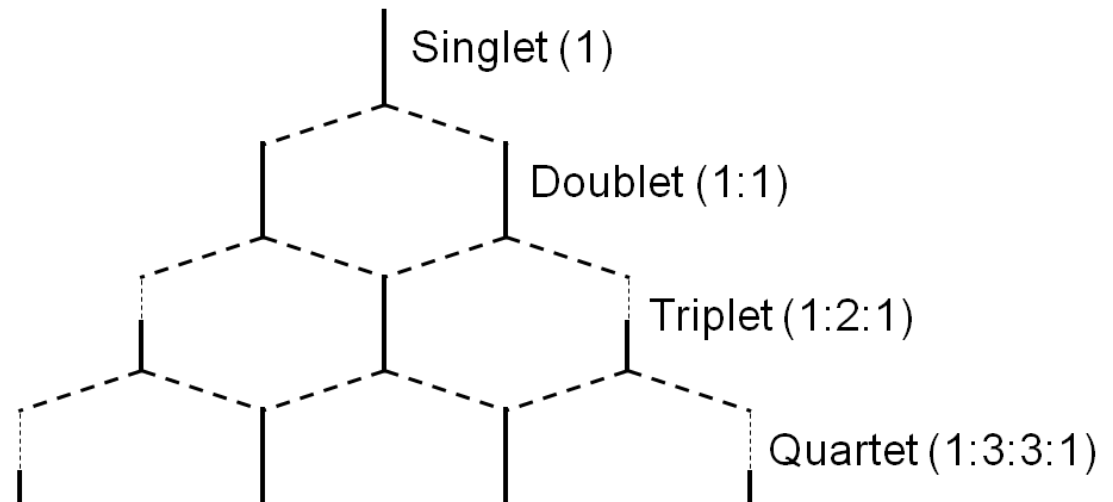
$$p+1$$

righe distinte

- la distribuzione dell'intensità sulle $p+1$ righe del multipletti è data dai coefficienti dell'espansione binomiale $(1+x)^p$ (triangolo di Tartaglia detto anche triangolo di Pascal)

					1				
				1	1				
		1	2	1					
	1	3	3	1					
1	4	6	4	1					
1	5	10	10	5	1				

Pascal's Triangle



Hamiltoniano di spin per l'interpretazione di spettri NMR di campioni in fase liquida

Adatto per molecole in fase liquida che subiscono continue e casuali collisioni (Hamiltoniano espresso in Hertz)

$$h^{-1}H = \sum_{i=1}^N -\frac{\gamma_i}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_i) \hat{I}_{z_i} + \sum_{i>j} J_{ij} \hat{I}_i \cdot \hat{I}_j \quad \text{con} \quad \frac{\gamma_i}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_i) = \nu_i$$

$$H = \sum_{i=1}^N -\nu_i \hat{I}_{z_i} + \sum_{i>j} J_{ij} \hat{I}_i \cdot \hat{I}_j$$

L'Hamiltoniano di spin contiene due termini:

- il primo termine che descrive l'interazione di ogni nucleo con il campo esterno
- il secondo termine che descrive l'interazione tra gli spin nucleari.

Nell'Hamiltoniano sono presenti gli **operatori di spin nucleare** e le costanti di spin, ossia gli **spostamenti chimici** e le **costanti di accoppiamento**

Per risolvere l'equazione di Schrödinger con questo Hamiltoniano bisogna:

- a) identificare lo spazio delle funzioni su cui H opera
- b) definire come operano gli operatori di spin presenti in H su tali funzioni

a) H di spin opera sullo spazio degli stati di spin.

Le funzioni di base di questo spazio sono le funzioni prodotto dello spin della I particella per lo spin della seconda e così' via

$$|\varphi_1\rangle = |\alpha(1)\alpha(2)\dots\alpha(N)\rangle$$

$$|\varphi_2\rangle = |\alpha(1)\alpha(2)\dots\beta(N)\rangle$$

.

.

$$|\varphi_N\rangle = |\beta(1)\beta(2)\dots\beta(N)\rangle$$

Lo spazio ha dimensione 2^N

Vale la condizione di ortogonalità delle fz. di base

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Ogni stato di spin del sistema si può esprimere come comb.lineare delle funzioni di base

$$\psi = \sum_j c_j \varphi_j$$

b) Vediamo come **operano gli operatori di spin presenti nell'Hamiltoniano di spin sulle funzioni di base.**

E' conveniente esprimere il termine di accoppiamento

$$\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j = \hat{I}_{x_i} \cdot \hat{I}_{x_j} + \hat{I}_{y_i} \cdot \hat{I}_{y_j} + \hat{I}_{z_i} \cdot \hat{I}_{z_j}$$

attraverso gli operatori di spostamento $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ e $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$

da cui le relazioni inverse: $\hat{I}_x = \frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-)$ e $\hat{I}_y = \frac{1}{2i}(\hat{I}_+ - \hat{I}_-)$

I_+, I_- e I_z commutano separatamente con I^2 e questa terna di operatori è equivalente alla terna I_x, I_y e I_z e descrive completamente l'operatore I

Sviluppando il prodotto $\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j$ presente in H in termini di I_+, I_- e I_z si ottiene

$$\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j = \frac{1}{2} (\hat{I}_{+i} \cdot \hat{I}_{-j} + \hat{I}_{-i} \cdot \hat{I}_{+j}) + \hat{I}_{z_i} \cdot \hat{I}_{z_j}$$

Quindi H di spin risulta esprimibile attraverso I_+, I_- e I_z

Si introduce anche l'operatore proiezione del momento angolare di spin totale

$$\hat{F}_z = \sum_i \hat{I}_{z_i}$$

F_z commuta con H per cui gli autostati di H sono autostati anche di questo operatore con autovalore

$$M_T = \sum_i m_i$$

L'effetto degli operatori I_{+i}, I_{-i} e I_{z_i} sugli stati di spin $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ è il seguente:

$$\hat{I}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle, \quad \hat{I}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle$$

$$\hat{I}_+|\alpha\rangle = 0, \quad \hat{I}_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle$$

$$\hat{I}_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle, \quad \hat{I}_-|\beta\rangle = 0$$

Per un sistema a N spin, per ognuno di essi ci sarà una terna di operatori

I_{+i}, I_{-i} e I_{z_i} ; quando ciascuno di questi viene applicato alle funzioni prodotto di base esso agisce sulla funzione di spin della particella i-ma.

Esempio per un sistema con N=2 (a 2 spin):

$$\hat{I}_{+1}|\beta\beta\rangle = |\alpha\beta\rangle$$

$$\hat{I}_{-1}|\alpha\beta\rangle = |\beta\beta\rangle$$

Consideriamo il caso particolare di un sistema a 2 spin che chiameremo, nel caso più generale, AB.

- lo spazio degli stati di spin ha dimensione $2^2=4$
- le funzioni prodotto di base sono:

$$|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle$$

- H di spin è :

$$H = -\nu_A \hat{I}_{z_A} - \nu_B \hat{I}_{z_B} + J_{AB} \hat{I}_{z_A} \cdot \hat{I}_{z_B} + \frac{1}{2} J_{AB} (\hat{I}_{+A} \cdot \hat{I}_{-B} + \hat{I}_{-A} \cdot \hat{I}_{+B})$$

- le funzioni di base possono essere classificate secondo l'autovalore M_T rispetto all'operatore F_z

funzione	M_T	
$ \alpha\alpha\rangle$	1	$ \alpha\alpha\rangle$ e $ \beta\beta\rangle$ hanno autovalori diversi e sono perciò autostati di H;
$ \alpha\beta\rangle$	0	$ \alpha\beta\rangle$ e $ \beta\alpha\rangle$ invece hanno lo stesso autovalore e non sono autostati di H; si mescolano tra loro per dare autostati di H attraverso i termini di H cosiddetti «flip-flop» $(\hat{I}_{+A} \cdot \hat{I}_{-B} + \hat{I}_{-A} \cdot \hat{I}_{+B})$
$ \beta\alpha\rangle$	0	
$ \beta\beta\rangle$	-1	

Per ricavare autovalori e autovettori bisogna risolvere il determinante

$$|H - EI| = 0$$

che ha dimensione 4x4

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0$$

con

$$H_{11} = \langle \alpha\alpha | H | \alpha\alpha \rangle$$

$$H_{12} = \langle \alpha\alpha | H | \alpha\beta \rangle$$

$$H_{13} = \langle \alpha\alpha | H | \beta\alpha \rangle$$

$$H_{14} = \langle \alpha\alpha | H | \beta\beta \rangle$$

ecc.

applicando gli operatori di H alle fz. di base si possono determinare gli elementi di matrice e risolvere il determinante ottenendo gli autovalori E_1 , E_2 , E_3 ed E_4 . Noti gli autovalori si determinano gli autovettori e poi lo spettro.

Per calcolare lo spettro bisogna determinare il momento della transizione NMR.

Una transizione NMR è governata da un meccanismo di dipolo magnetico

$$M_{if} = \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle$$

$$\text{con } \hat{\mu} = \sum_i \hat{\mu}_i = \gamma \sum_i \hat{I}_i$$

Negli esperimenti NMR la radiofrequenz è applicata in una direzione perpendicolare a B_0 , poniamo lungo x.

Allora la componente del momento angolare \hat{I} che interessa considerare è \hat{I}_x e quindi l'intensità della transizione sarà proporzionale a:

$$I \propto \left| \langle \psi_f | \sum_i \hat{I}_{x_i} | \psi_i \rangle \right|^2$$

Si dimostra che questo integrale è diverso da 0 se

$$\Delta M_T = \pm 1$$

Risolviamo il problema completamente solo per due casi limite :

1) I due nuclei non interagiscono : $J_{AB}=0$

2) I due nuclei interagiscono ma $|v_A - v_B| \gg J_{AB}$: limite del sistema AX

In entrambi i casi le autofunzioni di H sono le funzioni di base prodotto

$$|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle$$

Ricordiamo che un sistema di 2 spin per il quale la differenza tra le frequenze dei due nuclei ($\Delta\nu$) è molto maggiore dell'accoppiamento scalare J è indicato con **AX** e dà origine ad un cosiddetto «**spettro del I ordine**» (accoppiamento debole)

Caso 1 : sistema a due spin (di tipo AX) non accoppiato

Per questo sistema H è

$$H = -\nu_A \hat{I}_{z_A} - \nu_B \hat{I}_{z_X}$$

I termini H_{23} e H_{32} sono =0 e quindi l'Ham. è diagonale

$$\begin{bmatrix} H_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} \end{bmatrix}$$

con

$$H_{11} = \langle \alpha\alpha | H | \alpha\alpha \rangle = -\frac{\nu_A}{2} - \frac{\nu_X}{2}$$

$$H_{22} = \langle \alpha\beta | H | \alpha\beta \rangle = -\frac{\nu_A}{2} + \frac{\nu_X}{2}$$

$$H_{33} = \langle \beta\alpha | H | \beta\alpha \rangle = \frac{\nu_A}{2} - \frac{\nu_X}{2}$$

$$H_{44} = \langle \beta\beta | H | \beta\beta \rangle = \frac{\nu_A}{2} + \frac{\nu_X}{2}$$

Le autofunzioni di questo H sono le funzioni prodotto di base

Quindi per questo sistema :

$$E_1 = H_{11} = -\frac{V_A}{2} - \frac{V_X}{2}$$

$$E_2 = H_{22} = -\frac{V_A}{2} + \frac{V_X}{2}$$

$$E_3 = H_{33} = \frac{V_A}{2} - \frac{V_X}{2}$$

$$E_4 = H_{44} = \frac{V_A}{2} + \frac{V_X}{2}$$

Autovalori e autofunzioni sono pertanto

Energy level diagram showing four energy levels (E) and their corresponding wavefunctions and energy formulas:

- $|\beta_A \beta_X\rangle$ — $E_4 = +\frac{1}{2}V_A + \frac{1}{2}V_X$
- $|\beta_A \alpha_X\rangle$ — $E_3 = +\frac{1}{2}V_A - \frac{1}{2}V_X$
- $|\alpha_A \beta_X\rangle$ — $E_2 = -\frac{1}{2}V_A + \frac{1}{2}V_X$
- $|\alpha_A \alpha_X\rangle$ — $E_1 = -\frac{1}{2}V_A - \frac{1}{2}V_X$

Le transizioni permesse sono quelle che rispettano la regola di selezione

$$\Delta M_T = \pm 1$$

sono quindi permesse le seguenti transizioni

$$|\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle$$

$$|\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle$$

$$|\alpha\beta\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle$$

$$|\beta\alpha\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle$$

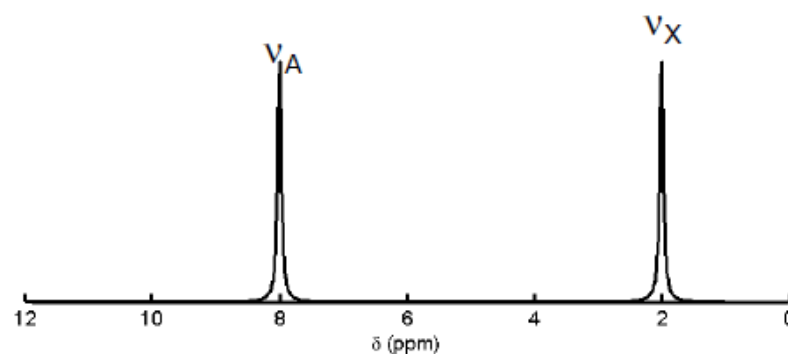
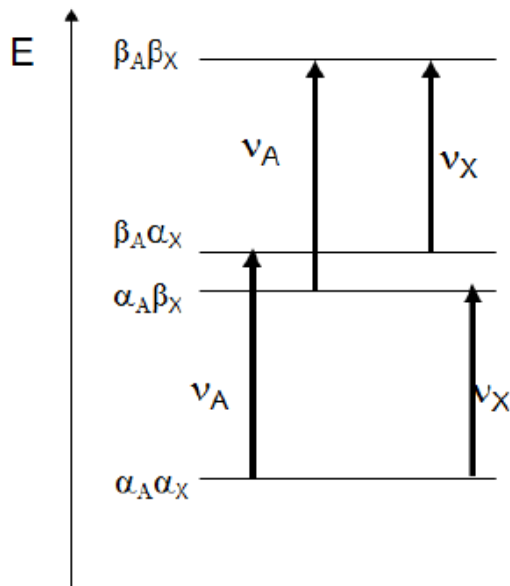
Le frequenze di queste transizioni sono pertanto:

$$E_2 - E_1 = \nu_X$$

$$E_3 - E_1 = \nu_A$$

$$E_4 - E_2 = \nu_A$$

$$E_4 - E_3 = \nu_X$$



Lo spettro consiste di due righe di uguale intensità

Caso 2 : sistema a due spin accoppiato nel limite AX

Rispetto al caso AB, nel sistema AX il termine dell'H di spin che dipende dagli operatori «flip-flop» è trascurabile e questo comporta che:

1.
$$H = -\nu_A \hat{I}_{z_A} - \nu_X \hat{I}_{z_X} + J_{AX} \hat{I}_{z_A} \cdot \hat{I}_{z_X}$$
2. la matrice dell'Hamiltoniano è diagonale e le autofunzioni sono le funzioni prodotto di base

$$E_1 = H_{11} = \langle \alpha\alpha | H | \alpha\alpha \rangle$$

$$E_2 = H_{22} = \langle \alpha\beta | H | \alpha\beta \rangle$$

$$E_3 = H_{33} = \langle \beta\alpha | H | \beta\alpha \rangle$$

$$E_4 = H_{44} = \langle \beta\beta | H | \beta\beta \rangle$$

gli elementi di matrice H_{ii} sono uguali agli elementi diagonali del sistema AB

In particolare si trova che :

$$E_1 = H_{11} = \langle \alpha\alpha | H | \alpha\alpha \rangle = -\frac{1}{2}(v_A + v_X) + \frac{1}{4}J_{AX} \quad \rightarrow \quad |\psi_1\rangle = |\alpha\alpha\rangle$$

$$E_2 = H_{22} = \langle \alpha\beta | H | \alpha\beta \rangle = -\frac{1}{2}(v_A - v_X) - \frac{1}{4}J_{AX} \quad \rightarrow \quad |\psi_2\rangle = |\alpha\beta\rangle$$

$$E_3 = H_{33} = \langle \beta\alpha | H | \beta\alpha \rangle = \frac{1}{2}(v_A - v_X) - \frac{1}{4}J_{AX} \quad \rightarrow \quad |\psi_3\rangle = |\beta\alpha\rangle$$

$$E_4 = H_{44} = \langle \beta\beta | H | \beta\beta \rangle = \frac{1}{2}(v_A + v_X) + \frac{1}{4}J_{AX} \quad \rightarrow \quad |\psi_4\rangle = |\beta\beta\rangle$$

Quindi l'effetto dell'accoppiamento (termine con $J_{AX} \neq 0$) è quello di modificare le energie degli stati di spin del sistema AX senza accoppiamento e in particolare:

- l'energia degli stati con spin paralleli ($|\alpha\alpha\rangle$ e $|\beta\beta\rangle$) aumenta di $\frac{1}{4}J_{AX}$

- l'energia degli stati con spin antiparalleli ($|\alpha\beta\rangle$ e $|\beta\alpha\rangle$) diminuisce di $\frac{1}{4}J_{AX}$

Le transizioni permesse sono quelle che rispettano la regola di selezione

$$\Delta M_T = \pm 1$$

sono quindi permesse le seguenti transizioni

$$|\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle$$

$$|\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle$$

$$|\alpha\beta\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle$$

$$|\beta\alpha\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle$$

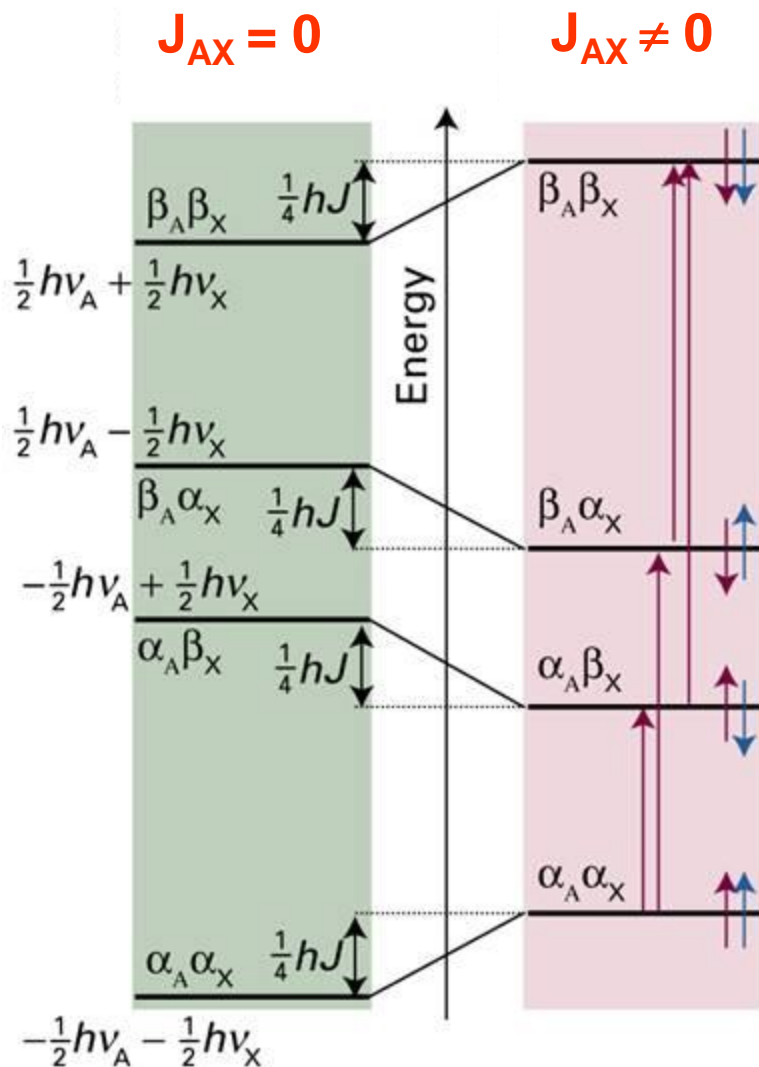
Le frequenze di queste transizioni sono :

$$E_2 - E_1 = \nu_X - \frac{1}{2} J_{AX}$$

$$E_3 - E_1 = \nu_A - \frac{1}{2} J_{AX}$$

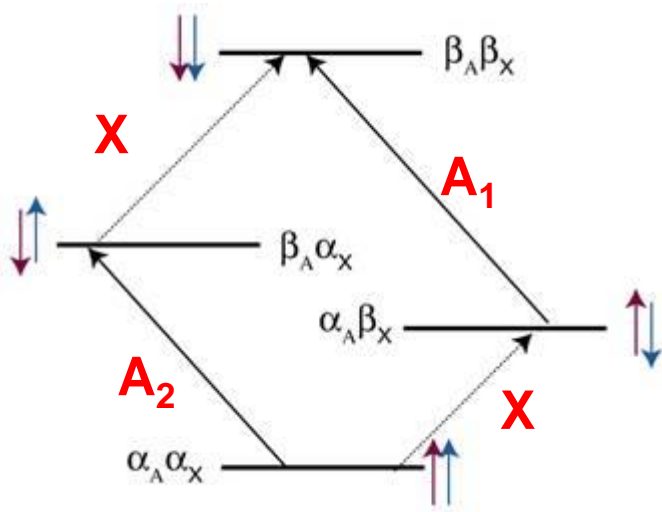
$$E_4 - E_2 = \nu_A + \frac{1}{2} J_{AX}$$

$$E_4 - E_3 = \nu_X + \frac{1}{2} J_{AX}$$



$$I_A = I_X = 1/2$$

- Se A e X hanno lo stesso spin ($\alpha_A \alpha_X$ $\beta_A \beta_X$) allora l'energia dello stato di spin aumenta
- Se A e X hanno spin opposto ($\alpha_A \beta_X$ $\beta_A \alpha_X$) allora l'energia dello stato di spin diminuisce



Osserviamo che :

Transizioni A : $\Delta m_A = \pm 1, \Delta m_X = 0$

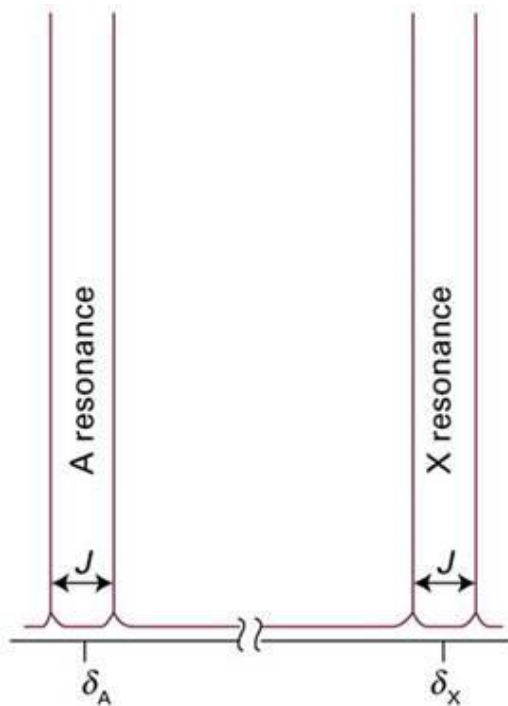
Transizioni X : $\Delta m_A = 0, \Delta m_X = \pm 1$

Transizione A_1 $\Delta E = \nu_A + \frac{1}{2} hJ$

Transizione A_2 $\Delta E = \nu_A - \frac{1}{2} hJ$

2 linee separate di J_{AX}

Analogamente per le transizioni X



- La J di accoppiamento è indipendente dal campo B: : è quindi una ben definita proprietà molecolare
- è espressa in Hz e possiede un **segno**
- in genere l'intensità dell'accoppiamento tende a diminuire all'aumentare del n. di legami che separano i due nuclei
- se si ha a che fare con più di due protoni la situazione è più complicata e da' origine a diversi splitting (multipletti) nello spettro.
- Solo nell'approssimazione di spettri del primo ordine (conosciuta anche come accoppiamento debole) è possibile ricavare il chemical shift e le J coupling dagli spettri sperimentali per semplice ispezione.

Nel caso più generale del sistema AB (accoppiamento forte) si considerano anche i termini «flip-flop» di H e si può vedere che la matrice Hamiltoniana è così fatta:

$$H = \begin{bmatrix} -\frac{v_A}{2} - \frac{v_B}{2} + \frac{1}{4} J_{AB} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{v_A}{2} + \frac{v_B}{2} - \frac{1}{4} J_{AB} & \frac{1}{2} J_{AB} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} J_{AB} & \frac{v_A}{2} - \frac{v_B}{2} - \frac{1}{4} J_{AB} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{v_A}{2} + \frac{v_B}{2} + \frac{1}{4} J_{AB} \end{bmatrix}$$

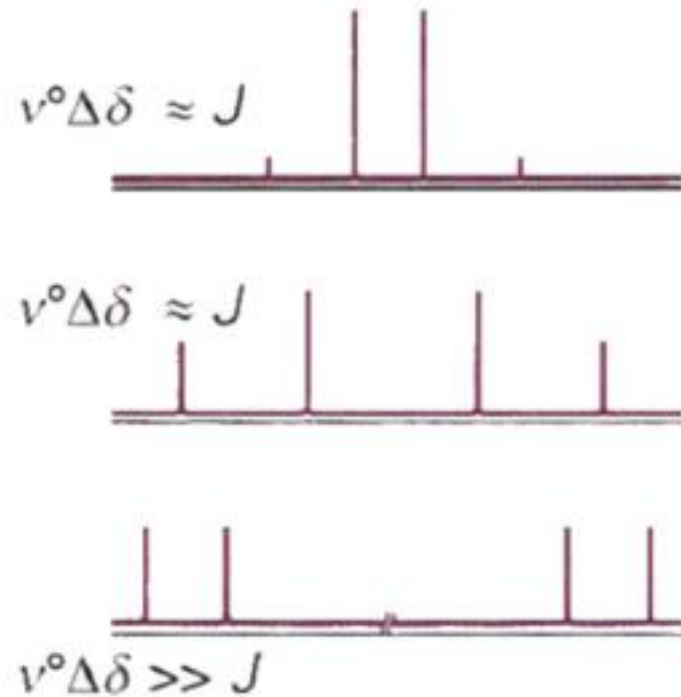
$|\alpha\alpha\rangle$ e $|\beta\beta\rangle$ sono autostati di H mentre le altre due autofunzioni devono essere determinate diagonalizzando la matrice 2x2

$$\begin{bmatrix} -\frac{v_A}{2} + \frac{v_B}{2} - \frac{1}{4} J_{AB} & \frac{1}{2} J_{AB} \\ \frac{1}{2} J_{AB} & \frac{v_A}{2} - \frac{v_B}{2} - \frac{1}{4} J_{AB} \end{bmatrix}$$

i cui autovalori si ottengono ponendo =0 il corrispondente determinante scalare

All' aumentare del rapporto $J/\Delta\nu$ gli stati si mescolano e le intensità delle righe non sono più uguali → caso AB

Nel caso AB si ottengono ancora 4 righe ma la loro separazione e la loro intensità non corrispondono al caso AX e il valore di J non si può ricavare dalla separazione delle righe dei multipletti



NB : sperimentalmente il campo B_0 è molto importante:

- J non dipende da B_0
- $\nu_A - \nu_X$ aumenta con B_0

➔ usando spettri con campi magnetici di elevata intensità gli spettri tendono ad un regime di accoppiamento debole (spettri del primo ordine)

Per procedere alla simulazione computazionale dello spettro NMR, usando H di spin, è necessario assegnare dei valori «trial» sia alle frequenze ν_i dei nuclei del sistema di spin considerato sia alle costanti di accoppiamento.

Si ricavano autovalori ed autovettori di H di spin e si calcolano le intensità e lo spettro così ottenuto viene confrontato con l'esperimento : la procedura di «trial and error» viene ripetuta cambiando i parametri in ingresso fino a convergenza.

NB. Il calcolo dello spettro nulla dice sulla forma del segnale (non dipende da H di spin).

Le righe (definite da posizione e intensità) possono essere «contornate» da delle Lorentziane di opportuna larghezza per avere un miglior confronto con l'esperimento