

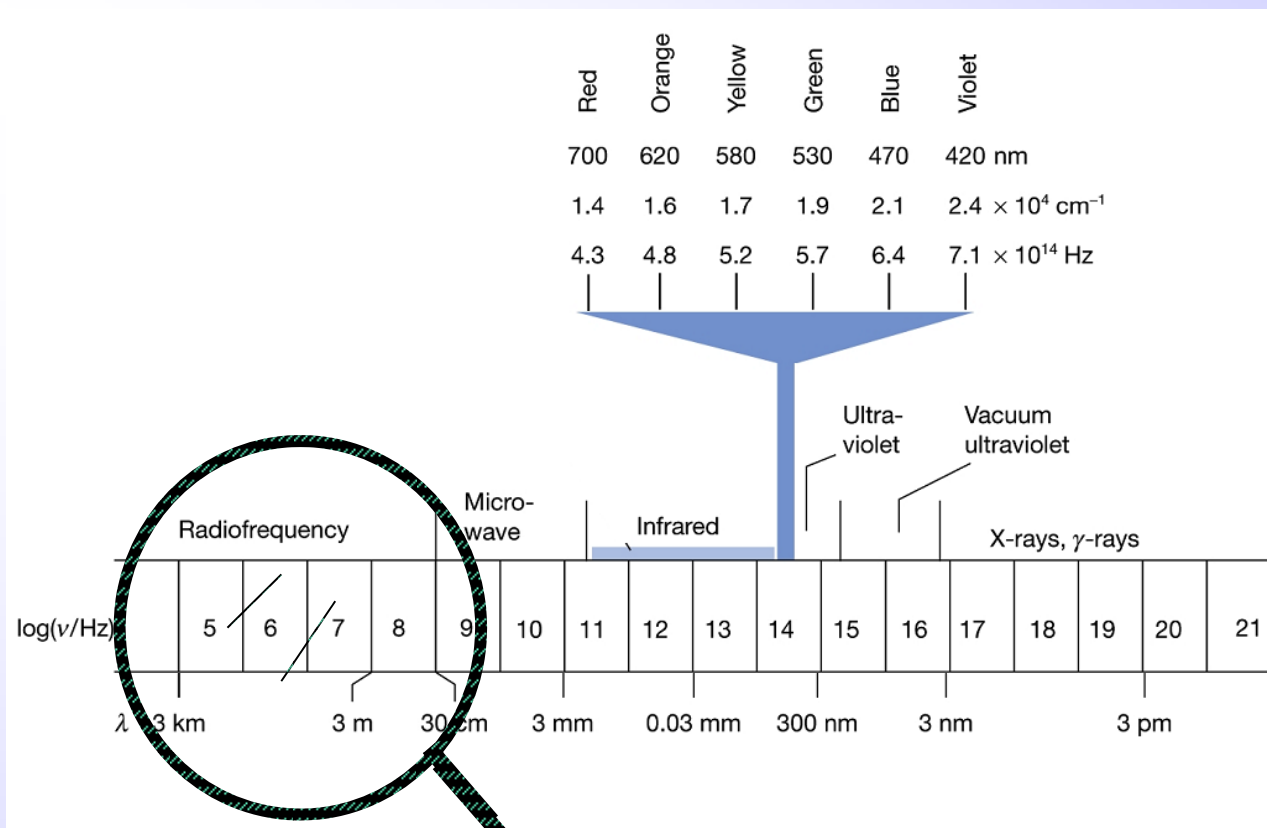
INTRODUZIONE ALLA RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE

PARTE 1

Corso di "Tecniche Chimico fisiche in ambito sanitario"

dr.ssa Isabella Nicotera

Le frequenze NMR si trovano nella regione delle radiofrequenze dello spettro elettromagnetico (1 - 500 MHz)



Risonanza
magnetica di
spin nucleare

Regione onde radio

per esempio $\nu = 600 \text{ MHz}$ $B = 14 \text{ T}$

*N.B. 10 GHz corrispondono a 3 cm
quindi 300 MHz = 1 m*

L'origine fisica dell'NMR

- ✓ Pauli nel 1924 introdusse l'idea dello **spin nucleare** che è un **momento angolare (J) intrinseco**;
- ✓ **Protoni e neutroni** possiedono un **momento angolare di spin** con relativo **numero quantico di spin I**
- ✓ il numero quantico di spin può essere **intero, semiintero o nullo**

L'NMR dipende dall'esistenza dello spin nucleare quindi nuclei con $I=0$ sono magneticamente inattivi

Il moto di una carica elettrica lungo un cammino chiuso produce un dipolo magnetico, la cui intensità è:

$$\mu = i A$$

anello circolare

$$i = q v / 2\pi r$$

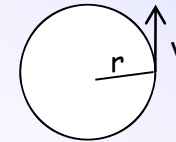
$$A = \pi r^2$$

$$\mu = q v r / 2$$

Più in generale se l'orbita non è circolare:

$$\vec{\mu} = \frac{q(\vec{r} \times \vec{v})}{2}$$

Questa equazione dice che μ è ortogonale al piano formato dai vettori r e v (il piano del moto)



Possiamo esprimere μ intermini di momento angolare sapendo che: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ $\vec{p} = m\vec{v}$

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{L}$$

Il momento magnetico è proporzionale al momento angolare L

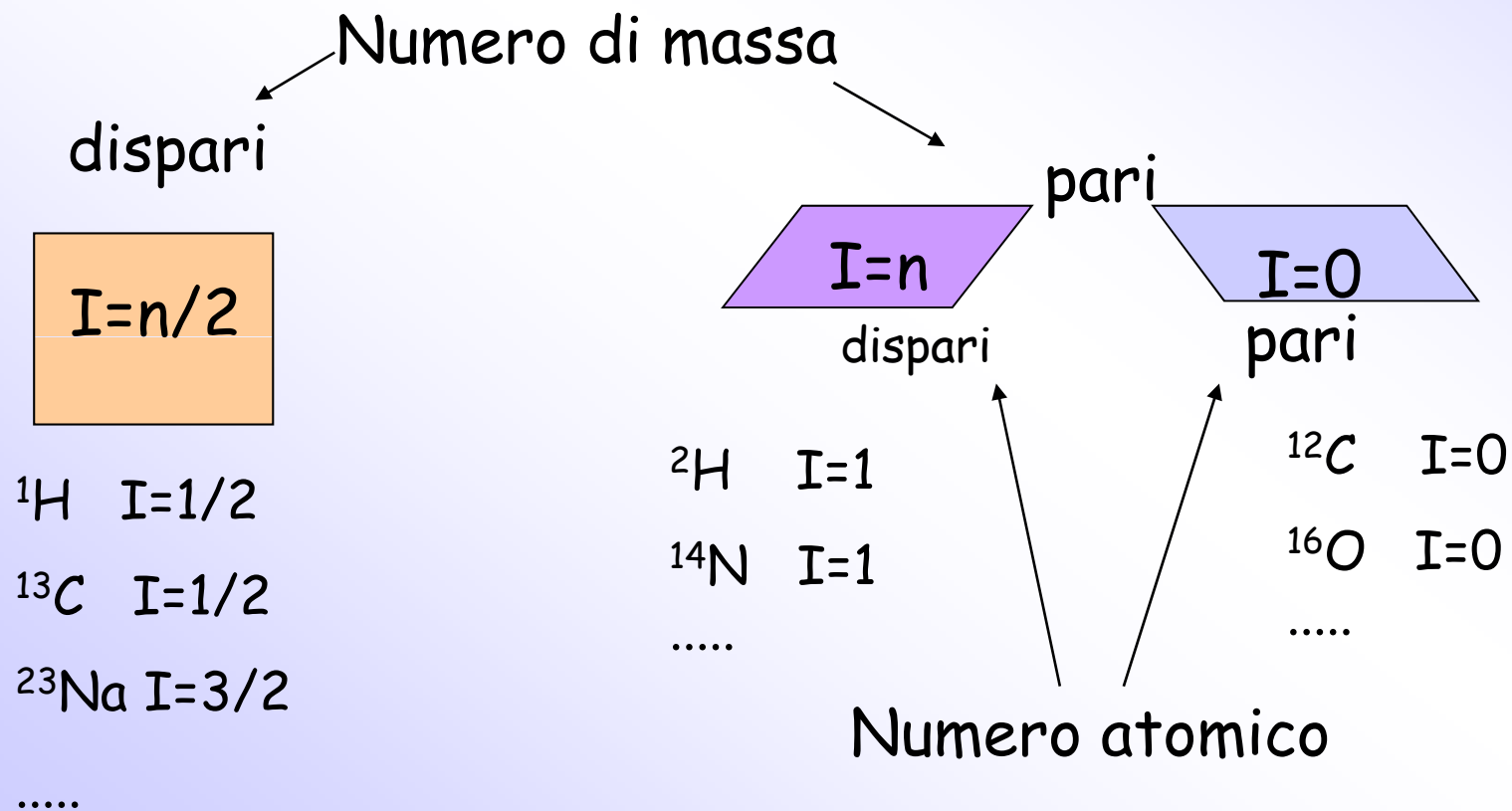
Naturalmente un nucleo non è un circuito chiuso che trasporta corrente, ma questa equazione si può ancora applicare ad un nucleo sostituendo il momento angolare classico L con il momento angolare di spin J ($J = \hbar I$)

$$\vec{\mu} = g_N \frac{q}{2m_N} \hbar \vec{I} = g_N \beta_N \hbar \vec{I} = \gamma \hbar \vec{I}$$

Momento di spin dei nuclei

Il nucleo è caratterizzato da un **numero di massa A** (protoni + neutroni) e un **numero atomico Z** (protoni). Se

- A pari e Z pari $\rightarrow I = 0 \rightarrow$ no NMR
- A pari e Z dispari $\rightarrow I \neq 0$ (**numero intero**) $\rightarrow$ si NMR
- A dispari $\rightarrow$ il nucleo ha sempre momento magnetico e $I =$ **numero frazionato** $\rightarrow$ si NMR



Modello a shell anche per il nucleo:
 su ogni livello energetico nucleare i
 protoni e i neutroni si appaiano
 (a coppie *up and down*)

Protoni con protoni
Neutroni con neutroni

Protoni con protoni
Neutroni con neutroni

Nuclei	Protoni Spaiati	Neutroni Spaiati	Spin Risultante (I)	γ (MHz/T)
^1H	1	0	1/2	42.58
^2H	1	1	1	6.54
^{31}P	1	0	1/2	17.25
^{23}Na	1	2	3/2	11.27
^{14}N	1	1	1	3.08
^{13}C	0	1	1/2	10.71
^{19}F	1	0	1/2	40.08

IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

I

II

GRUPPO:

ns

(n-1) d

ORBITALI:

s¹

s²

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA:

s²p¹

s²p²

s²p³

s²p⁴

s²p⁵

s²p⁶

riempiono nel periodo

1

H

1.0080

3

Li

6.941

11

Na

22.9898

19

K

39.102

37

Rb

85.4678

55

Cs

132.9055

87

Fr

(223)

4

Be

9.01218

12

Mg

24.305

20

Ca

40.08

38

Sr

87.62

56

Ba

137.34

88

Ra

226.0254

21

Sc

44.9559

22

Ti

47.90

23

V

50.9414

24

Cr

51.996

25

Mn

54.9380

26

Fe

55.847

27

Co

58.9332

28

Ni

58.71

29

Cu

63.546

30

Zn

65.37

39

Y

88.9059

40

Zr

91.22

41

Nb

92.9064

42

Mo

95.94

43

Tc

98.9062

44

Ru

101.07

45

Rh

102.9055

46

Pd

106.4

47

Ag

107.868

48

Cd

112.40

57

La

138.9055

72

Hf

178.49

73

Ta

180.9479

74

W

183.85

75

Re

186.2

76

Os

190.2

77

Ir

192.22

78

Pt

195.09

79

Au

196.9665

80

Hg

200.59

89

Ac

(227)

104

Ku

(260)

105

Ha

(260)

5

B

10.81

6

C

12.011

7

N

14.0067

8

O

15.9994

9

F

18.9984

10

Ne

20.179

13

Al

26.9815

14

Si

28.086

15

P

30.9738

16

S

32.06

17

Cl

35.453

18

Ar

39.948

31

Ga

69.72

32

Ge

72.59

33

As

74.9216

34

Se

78.96

35

Br

79.904

36

Kr

83.80

49

In

114.82

50

Sn

118.69

51

Sb

121.75

52

Te

127.60

53

I

126.9045

54

Xe

131.30

81

Tl

204.37

82

Pb

207.2

83

Bi

208.9806

84

Po

(210)

85

At

(210)

86

Rn

(222)

1

H

1.0080

2

He

4.00260

1s

2s²p

3s³p

4s (3d) 4p

5s (4d) 5p

6s (4f) (5d) 6p

7s (5f) (6d)

6

C

12.01

6

C

12.01

Stato fisico

Simbolo chimico

Stato fisico a temperatura ambiente

aeriforme

liquido

4f^{*}

5f^{*}

58

Ce

140.12

59

Pr

140.9077

60

Nd

144.24

61

Pm

(147)

62

Sm

150.4

63

Eu

151.96

64

Gd

157.25

65

Tb

158.9254

66

Dy

162.50

67

Ho

164.9303

68

Er

167.26

69

Tm

168.93 2

70

Yb

173.04

71

Lu

174.97

90

Th

232.0381

91

Pa

231.0369

92

U

238.029

93

Np

237.0482

94

Pu

(244)

95

Am

(243)

96

Cm

(247)

97

Bk

(247)

98

Cf

(251)

99

Es

(254)

100

Fm

(257)

101

Md

(258)

102

No

(255)

103

Lr

(256)

Nuclei	Protoni Spaati	Neutroni Spaati	Spin Risultante (I)	γ (MHz/T)
^1H	1	0	1/2	42.58
^2H	1	1	1	6.54
^{31}P	1	0	1/2	17.25
^{23}Na	1	2	3/2	11.27
^{14}N	1	1	1	3.08
^{13}C	0	1	1/2	10.71
^{19}F	1	0	1/2	40.08

γ esprime la proporzionalità tra il momento magnetico dei nuclei e il momento angolare di spin.

$$\bar{\mu}_I = \gamma \hbar \bar{I}$$

$$\gamma = \frac{g_N e}{2m_H}$$

rapporto giromagnetico

fattore g nucleare (numero)

massa del H

carica dell'elettrone

Spin e abbondanza nucleare

Isotopo	Spin I	%
^1H	1/2	99.98
^2H	1	0.016
^{12}C	0	98.89
^{13}C	1/2	1.11
^{14}N	1	99.64
^{15}N	1/2	0.36
^{16}O	0	99.76
^{17}O	5/2	0.037
^{31}P	1/2	100

Momenti magnetici nucleari

- I nuclei hanno spin e sono carichi +
- ogni particella carica in moto produce un campo magnetico.
- ogni nucleo dotato di spin si comporterà come un piccolo magnete, dotato quindi di un **momento magnetico μ** .

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{J} = \gamma \hbar \vec{I}$$

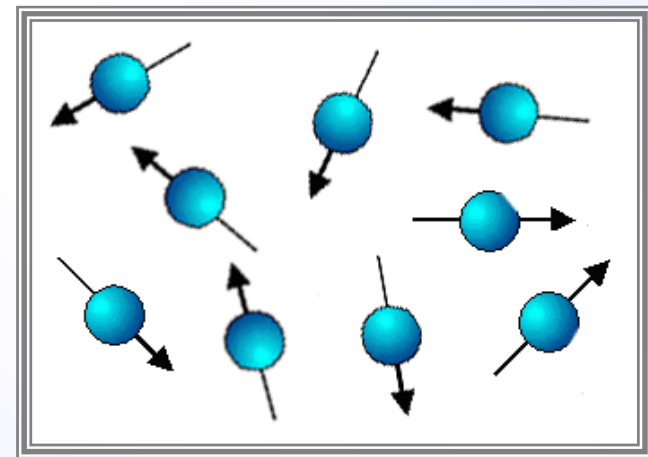
dove:

J = momento angolare di spin nucleare

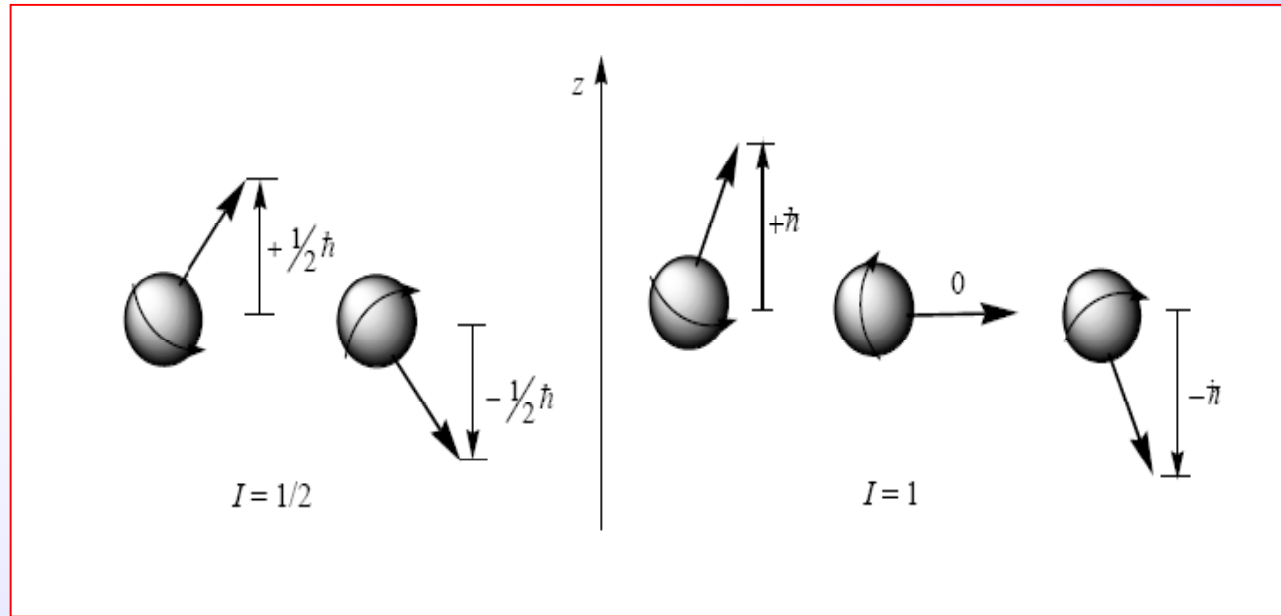
$$\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I}$$

I = numero quantico di spin nucleare

γ = rapporto giromagnetico, il cui valore è caratteristico per ogni nucleo; in NMR la sensibilità di rivelazione di un nucleo dipende proprio da questo parametro: se questo ha un valore grande il nucleo è detto sensibile; se basso è insensibile



In base alla meccanica quantistica il momento angolare è quantizzato, ovvero non può assumere orientazione qualsiasi rispetto ad un dato asse arbitrario ma può avere solo **(2 I+1)** orientazioni. In particolare, la componente del momento angolare lungo l'asse scelto (z) è:



Le orientazioni di I_z sono quantizzate e definite dal numero quantico magnetico (m), che può assumere valori da $+I$ a $-I$:

$I = 0$, $m = 0$

Il nucleo non possiede momento magnetico

$I = 1$, $m = +1, 0, -1$

Sono possibili tre orientazioni: parallela, perpendicolare, antiparallela

$I = 1/2$, $m = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

Sono possibili due orientazioni: parallela e antiparallela

$I = 3/2$, $m = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$

Sono possibili 4 orientazioni

Il nucleo ^1H (comunemente chiamato protone) ha $I=1/2$ e può presentare quindi 2 differenti orientazioni.

Nel caso di nuclei con $I=1/2$, lo stato $m=+1/2$ ($\uparrow$) è di solito indicato con α mentre quello con $m=-1/2$ ($\downarrow$) è indicato con β .

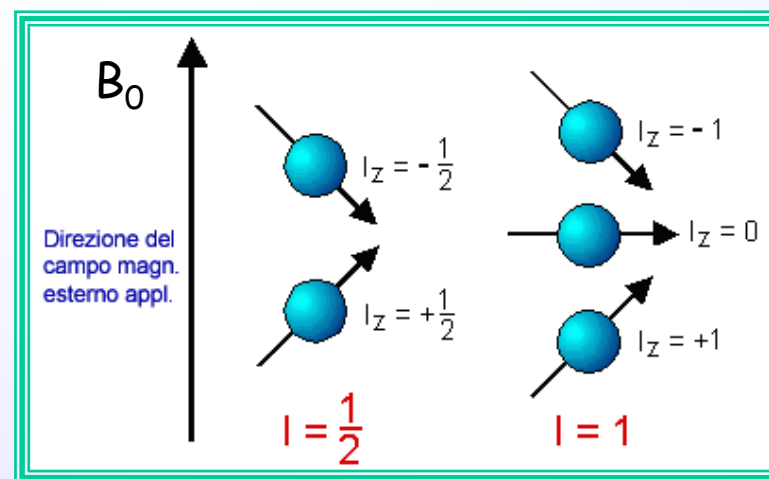
Un nucleo con momento angolare non nullo possiede anche momento magnetico μ essendo:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$

La Risonanza Magnetica Nucleare sfrutta proprio l'interazione fra il momento magnetico nucleare ed un campo magnetico esterno.

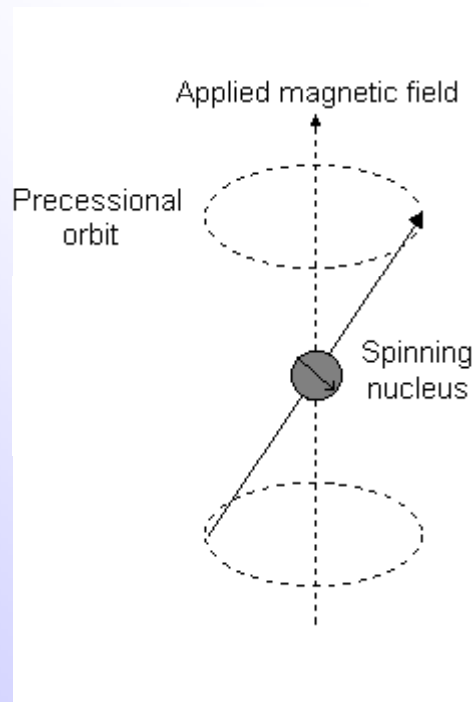
In assenza di campi magnetici esterni, gli stati con diverso valore di m sono *degeneri*, cioè hanno stessa energia; in presenza di un campo magnetico esterno, invece, le orientazioni del nucleo corrispondono a stati ad energia diversa, data da:

$$E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 = -\mu_{I_z} B_0$$



Consideriamo il moto classico di un momento magnetico in un campo magnetico statico B_0

B_0 esercita una forza su μ che porta ad un moto analogo a quello di un giroscopio, detto moto di precessione (descrive un cono): **precessione di Larmor**

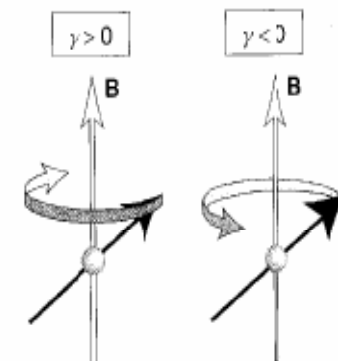


La **velocità angolare di precessione** indotta è : $\omega = \gamma B_0$

La **frequenza di precessione** è $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$

Quindi, in presenza di un campo magnetico, il momento magnetico di ogni spin inizia a ruotare intorno all'asse del campo applicato (precessione) mantenendo l'angolo fra l'asse di spin ed il campo.

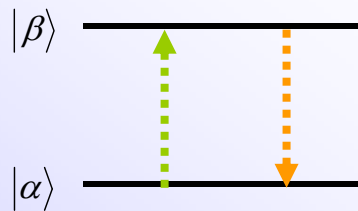
*La **frequenza di Larmor** rappresenta la frequenza di precessione del momento magnetico di spin intorno al campo magnetico applicato*



Effetto della radiazione a rf

il campo B_1 della radiazione elettromagnetica induce **transizioni** tra i due livelli energetici quando la frequenza è:

$$\hbar \omega_0 = \Delta E = \hbar \gamma B_0$$



assorbimento $E_\beta - \hbar \omega = E_\alpha$

emissione $E_\alpha + \hbar \omega = E_\beta$

$$W_{\alpha \leftarrow \beta} = W_{\beta \leftarrow \alpha}$$

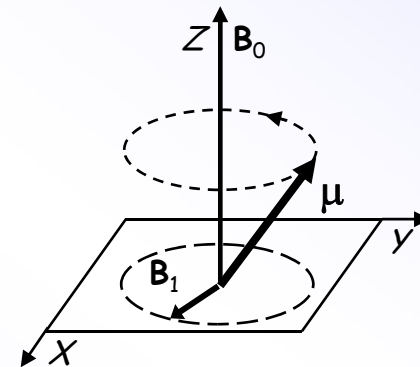
la probabilità di assorbimento è uguale a quella di emissione

si ha **risonanza** e trasferimento di energia tra il campo B_1 della radiazione elettromagnetica e il dipolo che precessa attorno a B_0 quando B_1 ruota nel piano XY con frequenza uguale alla frequenza di Larmor

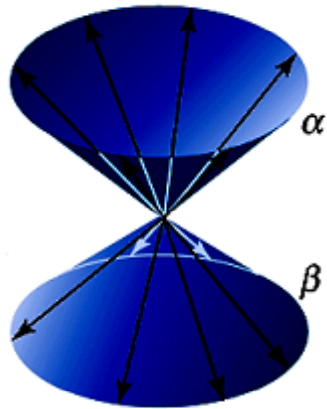
$$\omega = \omega_0 = \gamma B_0$$

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

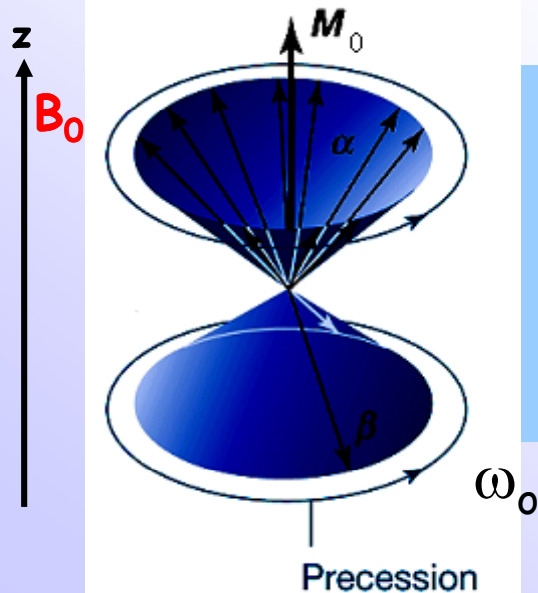
si ottiene la stessa relazione tra campo esterno e frequenza di risonanza



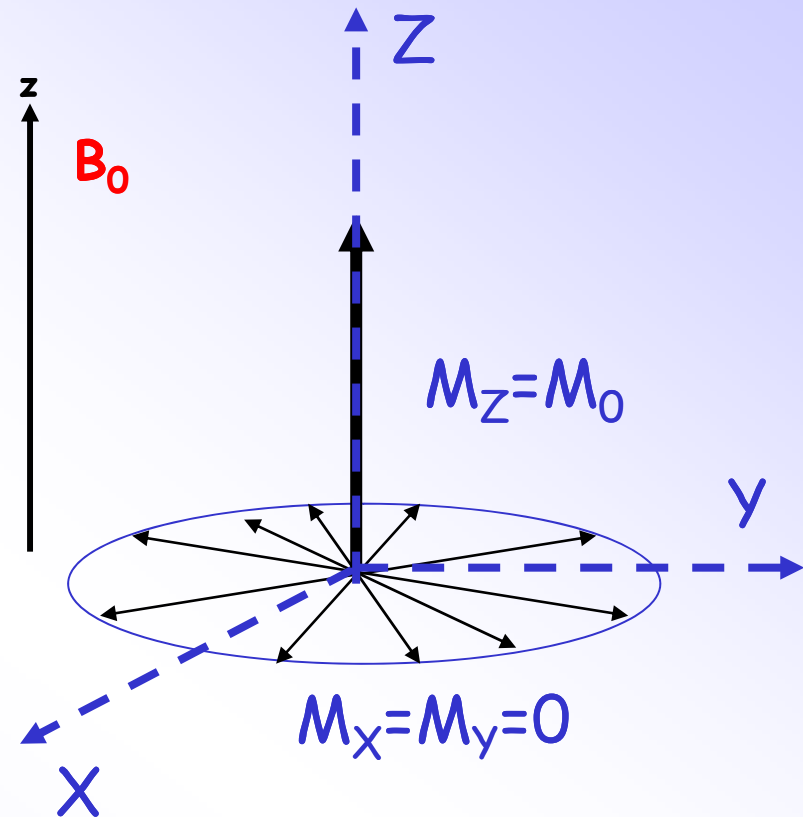
un sistema reale è composto da tanti dipoli....



In **assenza** di campo magnetico le popolazioni dei due stati di spin sono eguali



In **presenza** di campo magnetico le popolazioni dei due stati di spin sono diverse, e si instaura una magnetizzazione M_0 diversa da zero



$$M_x = M_y = 0 \text{ e } M_z = M_0$$

sono i valori di equilibrio della magnetizzazione in presenza del campo B_0 .

Se il sistema è perturbato la magnetizzazione tenderà a tornare a questi valori alla fine della perturbazione.

La costante di tempo, che descrive il processo di magnetizzazione, cioè come M_z ritorna al suo stato di equilibrio, è chiamata **tempo di rilassamento spin-reticolo (T_1)**.

Durante questo processo, il sistema di spin perde energia. Questa energia viene acquistata dal reticolo, e con questo nome si intende l'insieme di tutti gli altri gradi di libertà del sistema che non siano quelli legati con lo spin (ecco da dove deriva il nome **tempo di rilassamento spin-reticolo**).

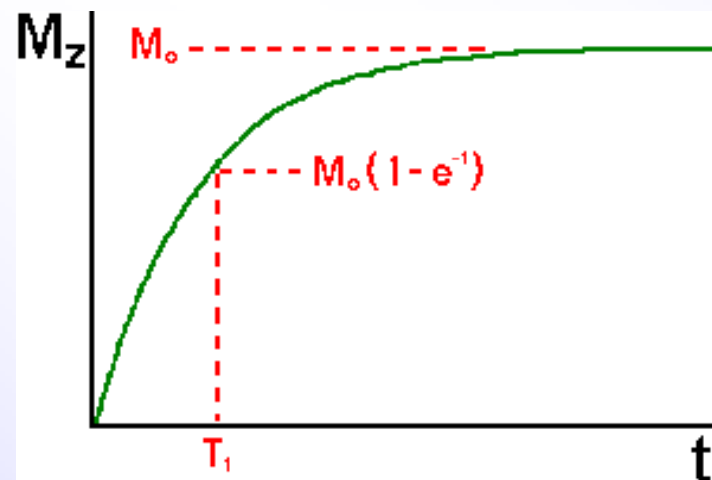
Un elevato valore di T_1 indica un debole accoppiamento tra sistema di spin e reticolo e viceversa.

L'equazione che descrive questo fenomeno in funzione del tempo t a partire dal suo abbattimento è':

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

Più grande è la potenza che lo spin riesce ad ottenere dal reticolo, più il T_1 è breve.

Dallo studio del T_1 si ottengono informazioni sui moti molecolari, rotazioni, etc.

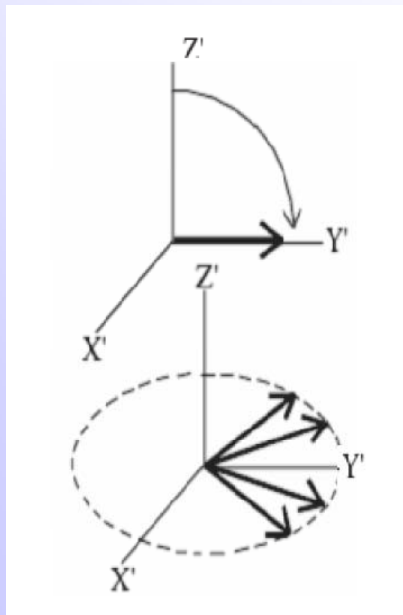
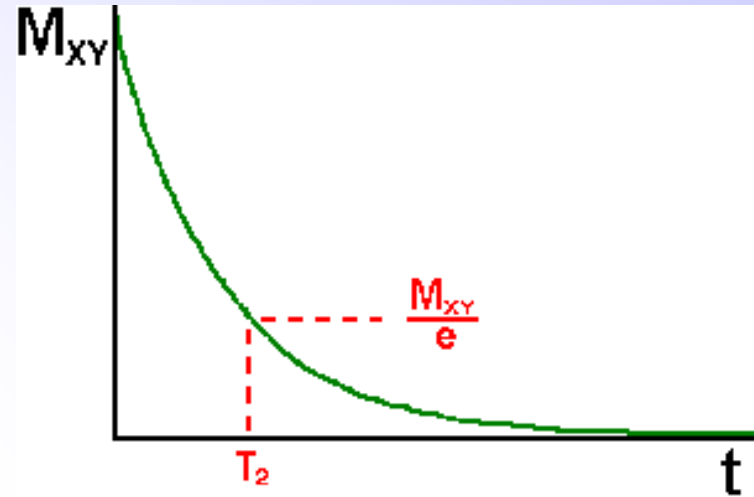


Se ad un certo istante, per un qualsiasi motivo, la magnetizzazione ha una componente trasversale (M_x o M_y) diversa da zero, l'interazione fra gli spin fa sì che detta componente decada a zero secondo l'equazione:

$$M_{xy} = M_{xy0} e^{-t/T_2}$$

La costante di tempo che descrive il ritorno all'equilibrio della magnetizzazione trasversale, M_{xy} , è chiamata

tempo di rilassamento spin-spin, T_2



Due fattori contribuiscono al decadimento della magnetizzazione trasversale:

- 1) interazioni molecolari (che portano ad un effetto molecolare detto T_2 puro)
- 2) variazioni del B_0 (che portano ad un effetto detto T_2 inhomogeneo)

La combinazione di questi due fattori è quella che realmente si verifica nel decadimento della magnetizzazione trasversale.

La costante di tempo "combinata" è chiamata T_2^* ed è contraddistinta dal simbolo T_2^* .

La relazione tra il T_2 derivante da processi molecolari e quello dovuto a inhomogeneità del campo magnetico è la seguente:

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_{2inhomo}$$

T1 e T2 sono le proprietà della materia

Esse dipendono non solo dai nuclei, ma anche dalla sostanza nella quale i nuclei si trovano, dalla sua temperatura, pressione, stato di aggregazione del campione, concentrazione di specie paramagnetiche, etc.

I tempi di rilassamento nucleari si abbreviano notevolmente se sono presenti specie paramagnetiche in soluzione.

Per chiarezza, i processi T_2 e T_1 sono stati mostrati separatamente.

In realtà, entrambi i processi accadono simultaneamente, con l'unica restrizione che

T_2 e' sempre minore o al massimo uguale a T_1

Se $T_1 \gg T_2$ solidi

Se $T_1 \geq T_2$ liquidi

La magnetizzazione risultante nel piano XY va a zero e allo stesso tempo la magnetizzazione longitudinale cresce finche' abbiamo di nuovo M_0 lungo l'asse Z