

NMR

Protagonista del corso è l'acqua, in primo luogo perché è il principale fattore di degradamento dei beni (correlato strettamente al materiale poroso che costituisce una quantità notevole nei beni culturali).

Inoltre perché la risonanza magnetica nucleare di cui parleremo è quella ottenuta sfruttando i protoni, nello specifico degli idrogeni (^1H = isotopo Prozio) dell'acqua ($^1\text{H-NMR}$).

L'acronimo che si usa per indicare la risonanza magnetica in materiali porosi è, nello specifico, MRPM (risonanza magnetica di fluidi in materiali porosi).

L'NMR ovviamente coinvolge nel particolare i nuclei atomici.

Uno sviluppo esponenziale di questa tecnica lo si è avuto quando si è notato che si poteva applicare la risonanza magnetica all'imaging quindi alle persone e nello specifico alla cura di esse, soprattutto perché tale tecnica non ha effetti collaterali motivo per cui è divenuta così famosa in ambito sanitario. Non solo per l'utilizzo di una radiazione non ionizzante ma anche per la complementarità con altre tecniche.

Le energie coinvolte in questa tecnica sono davvero piccole: sulla scala del rumore termico. È importante da sottolineare perché anche i fisici stessi non riescono a cogliere questa sottigliezza, da qui nasce la notevole importanza nell'ottimizzazione del segnale.

Qual è la qualità del NMR? È che dà informazioni su una scala molto ampia e non focalizzata. Si possono avere informazioni a seconda di come si guarda il risultato ottenuto, si elaborano i dati e dallo strumento utilizzato.

Quindi abbiamo la possibilità di avere risultati su scale molecolari, atomiche, nucleari ma anche macroscopiche.

L'applicazione più comune è in ambito clinico ed è diffusamente utilizzata per tante cose, utile per risolvere dei dettagli anatomici in modo notevole tenendo sempre presente che stiamo utilizzando una radiazione non ionizzante (quindi ottimo): è chiamata tomografia (MRI) che produce immagini di regioni anatomiche del corpo umano.

Ora si fanno anche risonanze per radiografie al fine di vedere i vasi sanguigni e più avanti analizzeremo come si può rendere l'immagine più brillante aumentando il contrasto: si ottiene questa gradazione di grigi/neri a causa della diversa quantità/concentrazione di acqua e in base a come spingo il mio campione, io posso ottenere delle scale di grigi dove evidenzio meglio alcune zone di altre in base alle necessità.

Fondamentalmente la tecnica si può dire che parte dalla fine degli anni '30 con l'israeliano I. Rabi, successivamente Nobel nel 1944. In quegli anni fino alla guerra ci sono state grandissime scoperte fisiche e una spinta notevole nel verificare le molte teorie formulate riguardo vari argomenti.

Questo fisico pensò che bisognava effettivamente verificare quello che la fisica classica sosteneva quando un fascio molecolare attraversava un campo magnetico. La predizione classica, immersa in un entusiasmo scientifico dato da scoperte quantiche e non solo, enunciava che se facevo partire da una sorgente un fascio molecolare e faccio attraversare ad esso un magnete disomogeneo (per sua forma) ossia che crea campi disomogenei, si presupponeva che ci fosse questa linea retta nel rivelatore che stesse ad indicare come il fascio si spennellasse in questa direzione a causa della forma del magnete stesso.

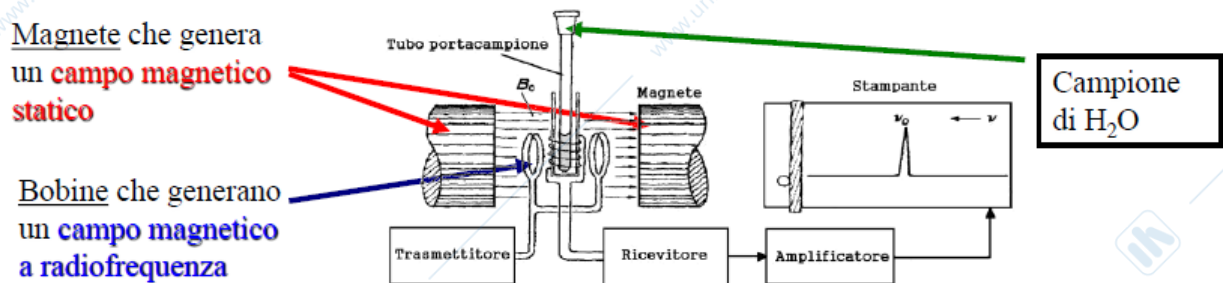
Lui, date tutte le teorie emerse in quegli anni e grazie a evidenze sperimentali della quantizzazione,

non si aspettava che potesse succedere questo ma una cosa differente: di conseguenza fa un esperimento e dimostrò che se abbiamo delle entità che hanno un momento magnetico in una certa direzione e non siamo in presenza di nessun campo magnetico, un insieme di queste entità sono disposte con il loro campo magnetico in direzione casuale grazie alle leggi della magnetica e, significativamente, una volta che applico un campo magnetico esse si regolano/orientano in maniera elevata.

Questa è la prima grezza idea alla base della NMR.

Un altro esperimento, il primo vero esperimento di risonanza magnetica, fu fatto dalla coppia di fisici Bloch-Purcell (scienziati che segnarono la storia della risonanza) nel '45-'46 con la struttura, lo schema blocchi, ancora ora utilizzata.

Vi è un magnete esterno che crea un campo magnetico che deve essere il più uniforme possibile, il mio campione è circondato da un bobina (filo di rame) quindi un filo a cui verrà applicata una corrente che scorrendo creerà campi magnetici e questo è lo stimolo per il nostro campione in questione. Quello che ricevo è il segnale di risonanza.

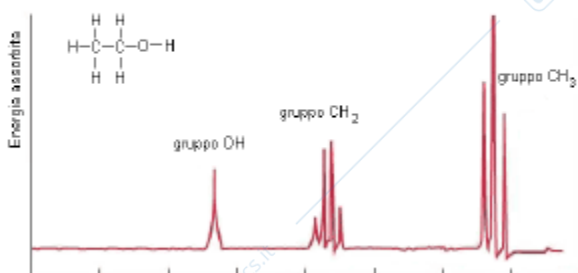


Luigi Giulotto è stato il principale e più importante scienziato al mondo per la NMR. La sfortuna ha voluto che la sua pubblicazione andasse su una rivista italiana a scarsa diffusione e senza visibilità. Sarebbe stato un pioniere ma nada. A volte il destino ci incula. Il Nobel l'hanno avuto Bloch e Purcell.

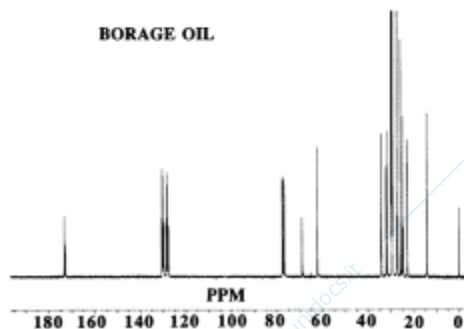
In funzione del campo magnetico uniforme che applico, quando sono in grado di avere questo salto energetico mi appare la risonanza. Cosa succede? Ottengo un picco nello spettro e avviene questa situazione solo ad una determinata frequenza.

Prima applicazione ormai fondamentale per la chimica attuale è l'insieme di informazioni strutturali molto molto molto fini di composti chimici (ora la si usa per capire la struttura delle proteine).

Spettro 1H NMR dell'alcool etilico (etanolo, CH_3CH_2OH)



Spettro ^{13}C NMR dell'olio di una pianta (borragine)



Studiando questi spettri io ho un segnale che deriva da questi gruppi (esempio CH_3) o da questo

idrogeno etc. Esempio più complesso è lo spettro dell'olio di questa pianta. Da puntualizzare è che da quegli anni ad oggi sono passate davvero tante tecniche in modo tale da risolvere sempre meglio la nitidezza delle informazioni raccolte e la potenzialità di avere soluzioni migliori che hanno, inoltre, migliorato decisamente il modo di visualizzare gli spettri.

Tappe centrali della storia del NMR dopo l'utilizzo in imaging degli anni '70, è nel '73 NMR in retroproiezione e nel '77 la risonanza a tutto il corpo.

Fondamentale è stato l'intervento di concetti matematici nell'elaborazione dei dati come la trasformata di Fourier.

Vari poi i premi Nobel in questo campo. Tutto sommato è una tecnica abbastanza giovane perché solo una sessantina di anni fa si è iniziata a sviluppare questa tecnica e proprio in quest'ottica si capisce perché è proprio così giovane e recente anche nei beni culturali la sua applicazione.

CAMPO MAGNETICO

Ricapitolando il primo concetto che abbiamo acquisito è che ci serve un campo magnetico, secondo concetto è che ci serve una specie con proprietà magnetiche come i protoni e delle onde a radiofrequenza.

Se abbiamo tutti questi presupposti possiamo sperare di ottenere un risonanza magnetica.

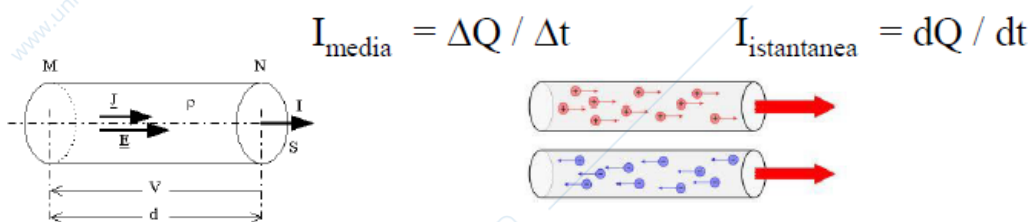
Iniziamo a guardare il campo magnetico: deve esistere una sorgente fra cui quella più comune i magneti (permanentemente= costruiti con leghe di ferro opportune) come la calamita, e altri oggetti come per esempio un avvolgimento di tante spire di fili conduttori (elettromagneti) e gli oggetti più avanzati come i superconduttori. Il concetto di elettromagnete si è evoluto in parallelo all'evoluzione dei materiali fino ad arrivare a materie in grado di condurre corrente all'infinito.

L'unità di misura del campo magnetico è il Tesla (Campo magnetico terrestre 0,00005 T e il più grande magnete del mondo CERN 16,2 T).

Da dove deriva il campo magnetico?

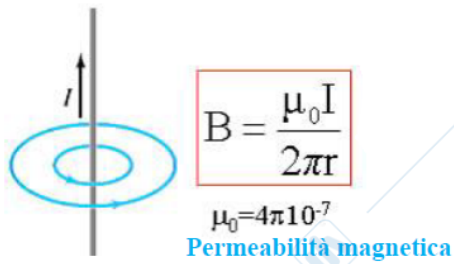
Il campo magnetico deriva da particelle cariche in moto. Ricordiamoci che la carica elettrica è una proprietà intrinseca della materia insieme ad esempio alla massa.

La corrente elettrica (I) è definita come la quantità di carica che per unità di tempo attraversa una sezione di materiale conduttore. La definizione più grossolana è enunciata dalla I_{media} , in realtà è più consigliata definirla come corrente istantanea $I_{istantanea}$.



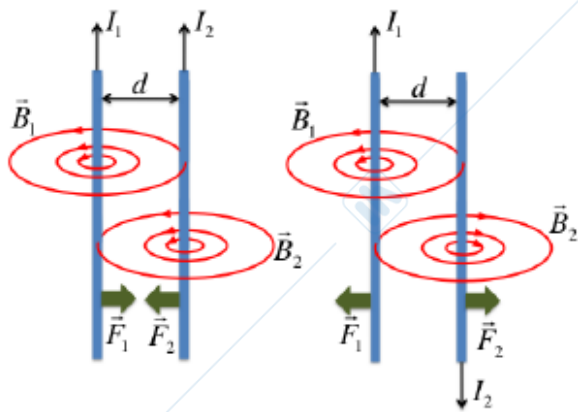
Gli atomi corrono nelle correnti, non dobbiamo dimenticarcelo. Anche l'atomo corre e non solo l'elettrone. Anche l'atomo gira. Negli atomi le correnti elettriche circolano attorno al nucleo.

Ripresa di fisica: cosa fanno le cariche elettriche che circolano? Che forma ha il campo elettrico? Per esempio, è riportato, non a caso, il filo percorso da corrente perché ne tratteremo nel corso.

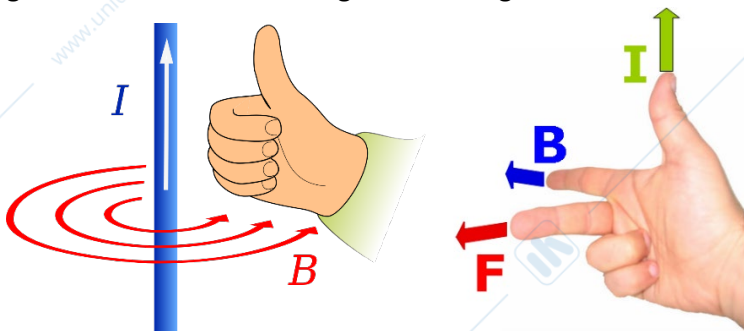


Filo elettrico percorso da corrente : legge di Biot-Savart

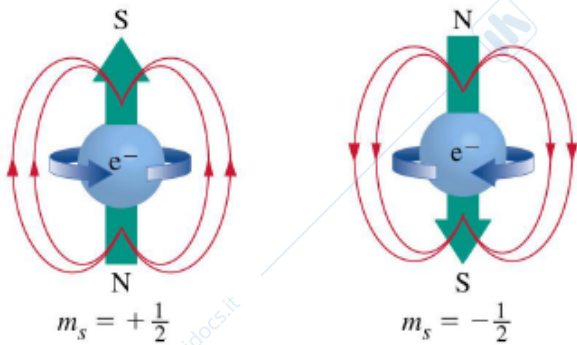
La legge di Biot-Savart ci dice che se abbiamo un filo conduttore percorso da corrente si crea un campo magnetico **B** perpendicolare alla direzione della corrente elettrica **I** secondo questa legge dove μ_0 è definita come permeabilità magnetica e dove si nota che il campo magnetico è proporzionale all'intensità di corrente e inversamente proporzionale al raggio del filo. Applicazione di questa legge la si può ritrovare nella limatura di ferro attorno al filo che va ad evidenziare le linee di campo magnetico. Questo mi dice che ho qualcosa che crea quell'ordine. Se io avvicino due fili:



a seconda di come sono percorsi questi fili dalla corrente io ho che le linee di campo magnetiche girano in modo diverso seguendo la regola della mano destra:

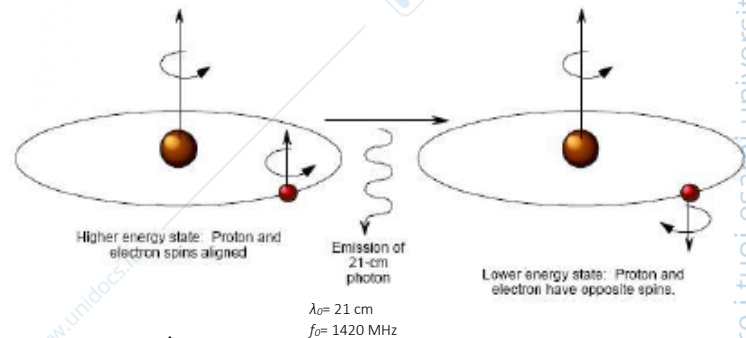


Ho anche campo magnetiche se le cariche o gli oggetti legati ad essi ruotano su se stessi. Di nuovo quale è l'origine/perché accade? Perché ho particelle che sono in moto. Questo moto è la rotazione (spinning) di una carica elettrica intorno ad un asse.



spin-flip transition

Formation of the 21-cm Line of Neutral Hydrogen



Lo spin è quello che crea la possibilità di avere risonanza magnetica.

Come mai se ruota la carica si crea campo magnetico (succede anche ai nuclei ma noi parliamo di elettroni)? Perché girando, si crea un polo nord e un polo sud e si creano i presupposti per linee di campo magnetiche che entrano e che escono così si va a creare il campo. Escono dal polo nord ed entrano nel polo sud e quello che si trova è che il momento di spin m_s lo posso avere in 2 direzioni in cui avrò una direzione a più basse energie e un a più alte energie. Questo fenomeno è stato scoperto perché con intensi studi osservando un atomo di idrogeno su opportune scale di tempo abbastanza lunghe si è notato un'emissione di fotoni ad una certa lunghezza d'onda e lo spin dell'elettroni si "invertiva" da positivo a negativo e viceversa. Questo fenomeno è chiamato spin-flip. E questa è la prova sperimentale della rotazione dell'elettrone ed è per questo che si è capito che ci sono alcuni materiali magnetici e altri no.

La grandezza fisica fondamentale nella NRM è lo spin nucleare. Cariche elettriche circolanti o ruotanti su sé stesse danno luogo a un momento magnetico e conseguentemente ad un campo magnetico.

Nel caso dell'idrogeno ho uno spin up e uno spin down.

Inoltre il momento magnetico ha un suo numero quantico nel quale si tiene conto nei nuclei, chiamato appunto spin nucleare.

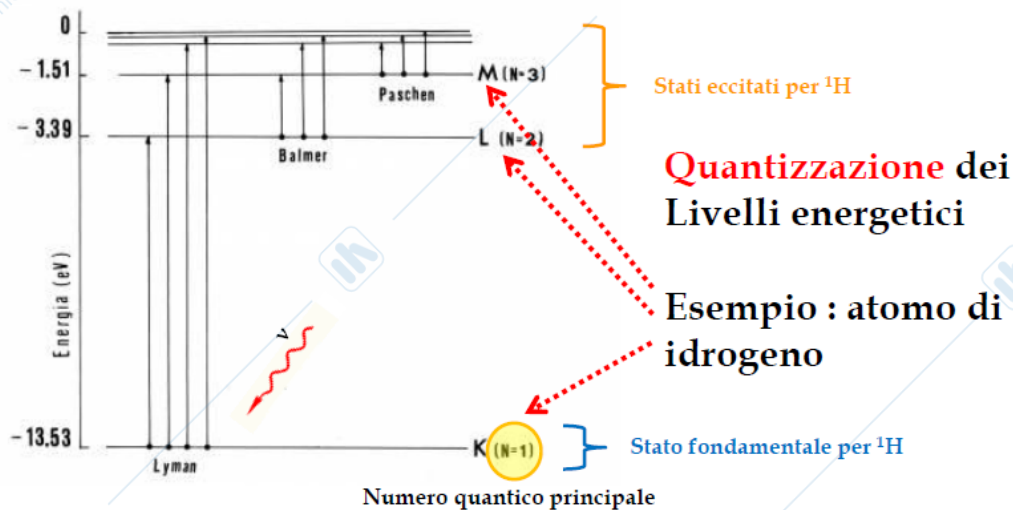
Riassumendo, troviamo quindi il campo magnetico in 3 casi:

1. Campo magnetico generato da cariche che si muovono.
2. Campo magnetico per spin elettronico, ossia l'elettrone si muove attorno al nucleo.
3. Campo magnetico per spin nucleare per effetto della rotazione della carica stessa.

Ripasso generale di alcuni concetti utili:

Atomi e nuclei sono sistemi quantistici e come tali vuol dire che ci sono dei livelli energetici quantizzati.

STRUTTURA ATOMICA E NUCLEARE



Un sistema quantistico (esempio atomo di idrogeno) non può assumere in modo continuo tutti i valori di energia ma solo alcuni. Quindi quando devo pensare allo stimolo che devo dare con il mio strumento all'atomo o all'elettrone devo tener conto di questa cosa.

Già nel 1924 Pauli, ha supposto il moto rotatorio dei nuclei dal quale poi si origina un momento angolare. In fisica cosa vuol dire, vuol dire che se si ha una rotazione dell'oggetto, ad esso è correlato tramite il momento angolare un moto di rotazione o rivoluzione. Il momento angolare misura la rotazione del sistema considerando la massa la forma e la rotazione e i movimenti.

Altro concetto fondamentale: Non tutti i nuclei hanno questo momento angolare ecco perché è possibile fare risonanza magnetica solo su alcuni nuclei.

Se guardiamo tutto sotto il punto di vista della fisica classica e semiclassica, queste da momento in poi sono tutti vettori (modulo direzione verso) e prodotto scalare.

I nuclei che hanno spin hanno anche momento magnetico di spin nucleare che viene identificato con μ ed è correlato al numero quantico di spin nucleare I (che caratterizza il momento angolare) tramite il rapporto giromagnetico γ e la costante di Planck h .

$$\mu = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} \right) I$$

γ = rapporto giromagnetico, caratteristico per ogni nucleo

($h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Js è la costante di Planck)

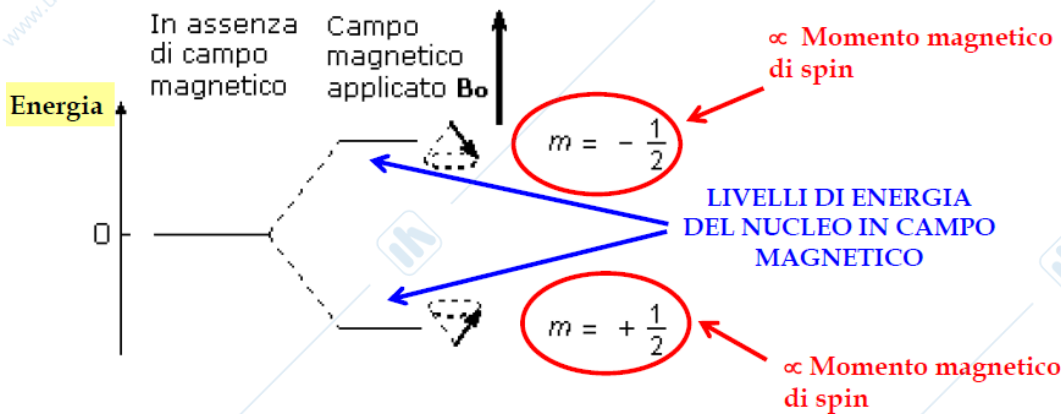
Nuclei con momento magnetico, il più comune è il nucleo dell'idrogeno, la cosa bella è che ha **spin nucleare** $\frac{1}{2}$ e $\frac{\gamma}{2\pi}$ con 42,58. Nel caso io utilizzo frequenze di

questo valore ottengo esattamente il campo magnetico di una tesla del

protone. Ci sono anche altri nuclei fosforo, sodio, azoto, carbonio 13 etc. etc. Se già il segnale del protone è basso sarà anche il picco.

Ecco di nuovo il concetto che ha fatto prender e il Nobel a Bloch- Purcell ossia la correlazione struttura atomica nucleare con presenza o meno di campo magnetico: abbiamo dei livelli di energia quantizzati nel enucleo. Se applico un campo magnetico cosa accade?





Se non lo applico posso avere la probabilità di vedere nucleo in spin up e down è equivalente. Vuol dire che non riesco a distinguere energia degli spin. Se applico un campo magnetico cosa accade, vedo effetto zeeman, ossia io so che posso avere lo spin nucleare up o down. Spin $+1/2$ a più bassa energia, spin $-1/2$ livello energetica a più alta energia. Effettivamente l'evidenza sperimentale dice che applicando il campo magnetica, ogni energia corrisponde un valore del momento magnetico di spin. Tutto ciò non sarebbe possibile se il nucleo non ruotasse attorno al proprio asse. Applico un campo magnetico magnetico e ottengo energia che è in funzione del campo magnetico (sua intensità) e l'orientazione del momento magnetico in relazione e quel campo magnetico.

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0$$

Come faccio a correlarle? Tramite il prodotto scalare tra 2 vettori campo magnetico e momento magnetico:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu B_0 \cos\theta$$

Prendiamo l'asse di riferimento quello del campo magnetico z e sostiamo il momento magnetico visto in precedenza.

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu B_0 \cos\theta = -\mu_z B_0 = -\gamma (\hbar/2\pi) I_z B_0$$

Pertanto μ può assumere solo un numero discreto di posizioni nello spazio e i valori permessi per I_z sono m_I (numero quantico m) specifici.

$$E_{m_I} = -\gamma (\hbar/2\pi) m_I B_0$$

Per $I=1/2$ esistono solo 2 m_I permesse e sono dette parallela e antiparallela rispetto al campo e sono $+/- 1/2$ e devono essere correlati /separati da quella energia.

$$\left. \begin{aligned} -E_{1/2} &= -1/2 \gamma (\hbar/2\pi) B_0 \\ -E_{-1/2} &= 1/2 \gamma (\hbar/2\pi) B_0 \end{aligned} \right\} \text{ separati da } \Delta E = \gamma (\hbar/2\pi) B_0$$

Riassunto: se ho SPIN, ho momento angolare che è caratterizzato da un numero quantico di spin nucleare I .

Alcuni nuclei hanno momento magnetico nucleare di SPIN μ .

Le possibili orientazioni che un nucleo può assumere in un campo magnetico sono governate dal numero quantico m che può assumere valori $+I$ o $-I$.

LA RISONANZA

In generale, un sistema si dice in condizioni di risonanza quando potendo oscillare ad una frequenza caratteristica ν_0 esiste un trasferimento di energia al sistema alla frequenza $\nu=\nu_0$. Dal punto di vista concettuale la risonanza è tutta qui.

Per esempio, moto oscillatorio ha caratteristiche proprie che si ripetono sempre nello stesso intervallo di tempo. Il numero di oscillazione in un secondo è collegato al concetto di frequenza e

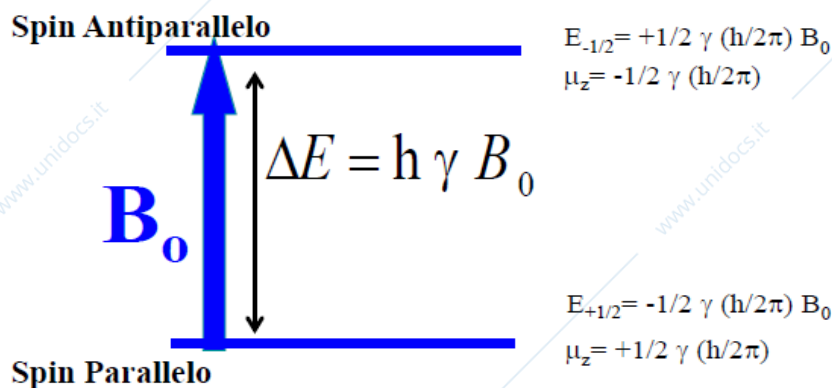
l'unità di misura è l'Hertz ossia s^{-1} la frequenza angolare:

$$\omega = 2\pi\nu \quad (\text{dove } \pi \approx 3.14)$$

Esempio altalena: se sono in grado di spingere l'altalena con la stessa frequenza posseduta dall'altalena riusciamo a trasferire il massimo di energia all'altalena.

Risonanza nel NMR:

Se mettiamo un campo anche i nuclei di idrogeno si orientano e si distribuiscono su 2 diversi livelli energetici; ho questo salto energetico dato dal campo B_0 .



I nuclei di idrogeno si orientano di modo che il livello a più bassa energia sia più popolato e con più popolazione si intende di una differenza di popolazione quasi infinita, ecco perché il segnale NMR è così critico da trattare, Non si possono avere quei conteggi così alti come in molte altre tecniche di fisica soprattutto ionizzanti.

La condizione per cui si verifica un assorbimento di energia nel sistema nucleare di riferimento è questa:

$$\omega = \omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{frequenza di Larmor})$$

dove ω_0 è chiamata in NMR frequenza di Larmor.

quindi come funziona?

L'obiettivo del NMR è cambiare l'orientamento di μ di un nucleo immerso in B_0 ossia se sono up o down e viceversa. Come lo faccio? Fornendo una certa energia, fenomeno che si verifica su scale ridottissime. Quanto? L'energia deve essere esattamente ΔE , quindi discreta. Come faccio?

Tramite una radiazione elettromagnetica. E qual è il trucco? Per fortuna l'energia di una radiazione

elm è discreta e vale:

$$\Delta E = (\hbar/2\pi) \omega$$

quindi per cambiare l'orientazione degli spin ci serve una radiazione elettromagnetica tale per cui:

$$\Delta E = (\hbar/2\pi) \omega = \gamma(\hbar/2\pi) B_0$$

quindi ecco la dimostrazione della slide precedente:

$$\omega = \gamma B_0$$

Questa è la condizione fondamentale per avere la risonanza magnetica.

ΔE è proporzionale all'intensità del campo che applico. Per far sì che io abbia il passaggio da uno spin all'altro, io devo soddisfare questa condizione. Mediamente quello che accade se io sono in una situazione di equilibrio termico, il livello a più bassa energia è quello più popolato di spin, quindi il nostro sistema tende ad assorbire la nostra energia solo se soddisfo la precedente condizione $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$. Definita come frequenza di Larmor in NMR.

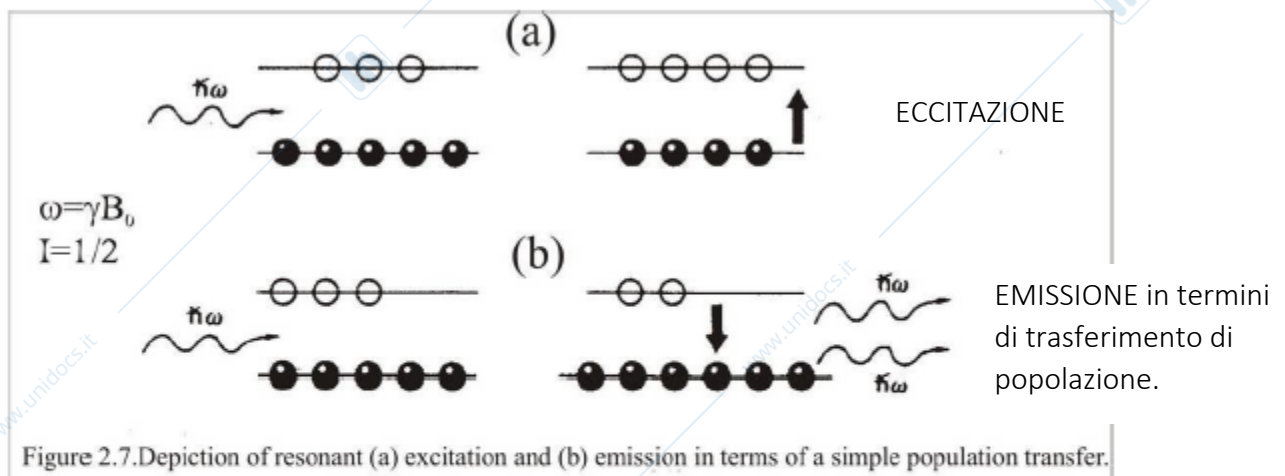
Quel salto ΔE lo posso fare con una radiazione magnetica applicando la formula

$$\Delta E = (\hbar/2\pi) \omega = \gamma(\hbar/2\pi) B_0$$

Allora matematicamente vedo $\frac{\hbar}{2\pi}$, quindi dimostro che la condizione è avere ω uguale ad $\frac{\hbar}{2\pi}$.

Energia se e solo se è discreta/quantizzata. Come? Applicando un campo magnetico B_1 che fornisce quell'energia esatta per far fare il salto allo spin.

La risonanza funziona perché applico un campo B_0 statico e poi un campo B_1 nel range di radiofrequenza inviando un segnale elettrico ad una bobina avvolta attorno al mio campione. Quindi con la radiazione elettromagnetica faccio fare un salto allo spin che può andare in up o down:



Io metto un campo e avrò l'orientazione dei campi un po' su e un po' giù.
Per esempio nel protone abbiamo questa situazione:

Per ^1H (ex H_2O)

Essendo $\gamma/2\pi = 42.58 \text{ MHz/T}$
se il campo è $B = 1 \text{ T}$ (Tesla)

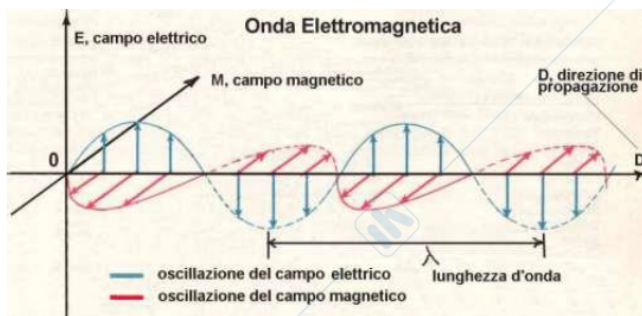


$$\nu = \omega/2\pi = (\gamma/2\pi)B = 42.58 \text{ MHz}$$

E' giusto per farvi presente che stiamo lavorando nel campo della radiofrequenze, capiamo perché si parla di radiazione non ionizzante sfruttando basse energie (da 10^2 a $10^6 \text{ Hz} = \text{kHz} - \text{MHz}$).

Riassunto:

LA MAGNETIZZAZIONE



Le intensità del campo elettrico E e magnetico B sono perpendicolari tra loro e l'onda si sposta nella direzione perpendicolare ad entrambi.

La velocità di propagazione è

$$\nu = 1/(\mu_0 \epsilon_0)^{1/2} = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

μ_0 = permeabilità magnetica

ϵ_0 = costante dielettrica

$$\lambda = c/\nu$$

λ = lunghezza d'onda

ν = frequenza

La situazione reale è un po' diversa: abbiamo un insieme di nuclei, protoni immersi in un campo magnetico, quindi in realtà la trattazione se continuassimo a farla dal punto di vista quanto/meccanico diventa pesante perché è impossibile analizzare ogni singolo protone con il singolo spin.

Se ho un insieme di protoni ho una magnetizzazione generale data dall'insieme, e questa magnetizzazione come per il singolo protone, segue la direzione del campo magnetico. Quindi ci saranno sempre due strati uno più popolato a bassa energia e uno meno popolato.

Questa magnetizzazione è definita dalla legge di Curie ed è proporzionale al campo magnetico, agli spin, al numero di atomi N , e alla costante di Boltzmann:

MAGNETIZZAZIONE

(macroscopica): risultante di tutti i momenti magnetici nucleari

$$\mathbf{M}_0 = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \mathbf{B}_0$$

Legge di Curie

dove $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K è la costante di Boltzmann

Ricordiamoci che \mathbf{M} è un vettore. Lungo la direzione di \mathbf{B} ma si sposta: dall'equilibrio inizia a precedere attorno al campo magnetico statico con la propria velocità angolare $\boldsymbol{\omega} = \gamma \mathbf{B}_0$.

Se si trattasse classicamente la situazione della magnetizzazione si arriverebbe alla relazione $\boldsymbol{\omega} = \gamma \mathbf{B}_0$ lo stesso.

NMR – Trattazione classica

Partiamo dalla trottola e tentiamo di fare un parallelismo con il nostro vettore magnetizzazione.

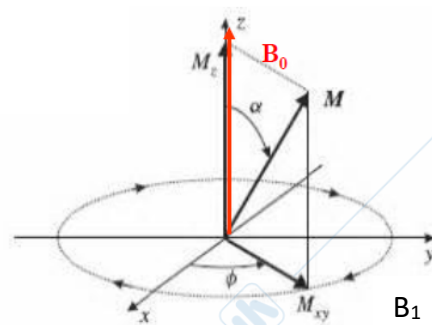
La trottola nel campo gravitazionale cade perché subisce la forza gravitazionale, allora perché non possiamo vedere il nucleo come una trottola magnetizzata. Come si comporta? Gira attorno al suo asse, all'asse del campo magnetico che abbiamo. La forza che prima era gravitazionale ora orienta la trottola nella direzione del campo.

Posso scomporre il vettore lungo gli assi di riferimento ed identificare l'angolo α e l'angolo ϕ .

⇒ la trottola prima di cadere **precede** attorno alla direzione del campo gravitazionale

⇒ il nucleo, poiché ruota velocemente attorno a se stesso, prima di orientarsi nella direzione del campo magnetico \mathbf{B}_0 **precede** attorno ad esso con frequenza:

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0 \quad (\text{cioè } \nu_0 = \omega_0 / 2\pi)$$



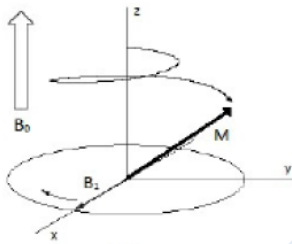
Come possiamo **muovere** la magnetizzazione?

Se applichiamo un campo magnetico \mathbf{B}_1 rotante (con 1 certa frequenza) perpendicolare al campo \mathbf{B}_0 siamo in grado di interagire con la magnetizzazione?

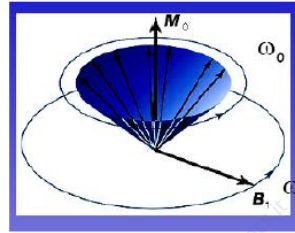
Come posso perturbare l'equilibrio e vedere se la perturbazione mi dà informazioni?

Bisogna applicare un altro campo magnetico \mathbf{B}_1 citato sopra.

Ora quindi ho due campi e quindi la situazione ci complica.



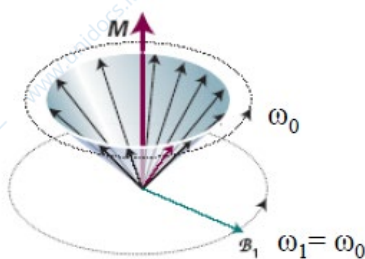
- ⇒ effetto di 2 campi applicati al nucleo
- ⇒ **la magnetizzazione precede in modo complesso.**



Se B_1 ruota in un senso con una certa frequenza diversa da ω_0 non produce effetto sugli spin ma semplicemente vedremo gli spin precedere alla frequenza $\omega - \omega_0$. Se invece, faccio ruotare B_1 alla stessa frequenza ω_0 (stesso discorso di spingere l'altalena).

Siamo di nuovo alla condizione di risonanza, il vero trucco è quello di scegliere una radiazione elettromagnetica del campo B_1 sia alla stessa frequenza di quella stimata causata da quel campo magnetico sempre da relazione $\omega_0 = \gamma B_0$ con un ω_1 che è esattamente ω_0 .

Ho un campo B_0 , gli spin si orientano up and down. Accendo B_1 spengo B_0 , si trovano in equilibrio up and down ma lungo la direzione B_1 . Ma ora la magnetizzazione precede attorno a B_1 usando quindi un sistema di riferimento che esso stessa ruota e quindi lo consideriamo fermo dato che abbiamo annullato B_0 . Quindi abbiamo spostato la magnetizzazione dal suo stato di equilibrio e l'abbiamo mossa verso un'altra direzione, quindi abbiamo perturbato la magnetizzazione che era il nostro obiettivo.



Riassumendo, se la frequenza B_1 è uguale a quella di Larmor allora entriamo in una condizione di risonanza.

Stiamo parlando di un moto ora, quindi come tale l'angolo sarà $\theta = \omega \tau$. Quindi l'angolo di flip ossia passaggio da una situazione all'altra è quindi definito:

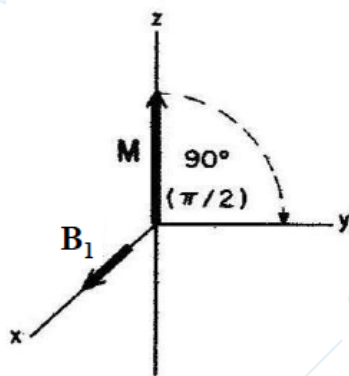
$$\theta = \omega_1 \tau = \gamma B_1 \tau$$

Angolo di flip

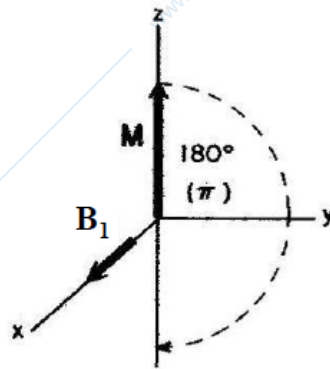
Microsecondi di radiofrequenza

Utilizzo **brevi impulsi a Radiofrequenza (rf)** di una certa lunghezza temporale per muovere **M** di un certo angolo

Gli impulsi della radiazione (radiofrequenza) sono molto brevi, si parla di microsecondi. E in base al tempo dell'impulso sposto la magnetizzazione di più o di meno. Qui si introducono 2 concetti che ritroveremo spesso: l'impulso a 90° e 180° . Vediamo muovere la magnetizzazione dall'asse z costante ad un'altra direzione quindi se dò l'impulso di 90° sposto M di 90° quindi su x o y, poco importa come lo chiamo ossia nel piano perpendicolare. Come faccio? Scelgo un opportuno τ ossia quanti microsecondi di rf (radiofrequenza). Se invece gli voglio dare 180° , gli dò un impulso doppio.



Impulso 90°



Impulso 180°

IL SEGNALE NMR

Come otteniamo questo impulso a radiofrequenza?

Si fa passare una corrente per pochi microsecondi in una bobina posta \perp a B_0
 ➔ si crea il campo magnetico B_1

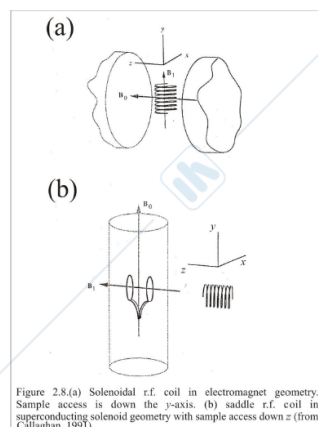


Figure 2.8.(a) Solenoidal r.f. coil in electromagnet geometry. Sample access is down the y-axis. (b) saddle r.f. coil in superconducting solenoid geometry with sample access down z (from Callaghan, 1991)

38

ossia

Se noi facciamo passare corrente in un filo conduttore, noi abbiamo induzione magnetica

(equazione di Maxwell), si crea un campo magnetico che è il B_1 che noi cerchiamo.

Nel caso di un impulso di 90° , la magnetizzazione viene ruotata nel piano xy nel **sistema di riferimento del laboratorio (LR)** e risulta perpendicolare a B_0 precedendo attorno alla sua direzione.

Il campo B_0 dal punto di vista fisico non è stato spento come dal punto di vista matematico. Se io passo la corrente nel campo e ho un oggetto magnetico nel campo, se lo sposto, il suo spostarsi fa sì che io crei una corrente nella bobina. Campo elettrico e magnetico vanno sempre insieme. Quindi se ho un movimento questo movimento produce una forza elettromotrice e del voltaggio nella mia bobina, a che frequenza? Alla frequenza di Larmor perché M sta precedendo con quella frequenza lì.

Come fa il filo a produrre B_1 ? Gli faccio passare corrente per un tempo τ molto limitato a pochi microsecondi. Questo crea un campo magnetico lì in mezzo, direzionato secondo la regola della mano destra. Però l'impulso di corrente è molto breve. Finito quell'impulso la bobina non fa più nulla. Poi la magnetizzazione precede un piano, ma se il campo magnetico si sta spostando e il conduttore è fermo, il campo magnetico induce e produce corrente con quella frequenza, la magnetizzazione induce corrente nella bobina che diventa il ricevitore. E il segnale lo sta ricevendo dal campione.

Un attimo prima la bobina è il trasmettitore e pochi pico secondi dopo diventa il segnalatore.

Comunque ho un sistema di amplificatore che amplificano questo segnale molto piccolo.

NMR si chiama anche NMR impulsata perché dà impulsi stimolando con un impulso il mio campione con radiofrequenza, che mi dà una magnetizzazione, spengo l'impulso e questo sistema deve tornare in qualche modo a quello stato di equilibrio che è quello che volevo.

Come fa a rilassare la magnetizzazione? Perché gli spin reagiscono fra di loro ossia con processi dinamici.

Ovviamente, il segnale transiente lo misuro in funzione del tempo tramite la stessa bobina di prima.

In generale il segnale viene chiamato free induction decay ossia decadimento libero indotto (FID).

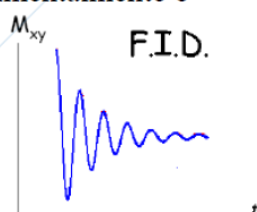
A noi interessa la magnetizzazione nel sistema di riferimento di laboratorio: c'è una sottigliezza importante. Io il ricevitore ce l'ho solo nel piano xy quindi ho la magnetizzazione e il segnale che ne deriva da quel piano. Quindi la magnetizzazione si comporta secondo queste due leggi: una rispetto a x e una rispetto a y .

E' possibile ricavare

$$M_x(t) = M_0 e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t$$

$$M_y(t) = M_0 e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t$$

Quello che si osserva sperimentalmente è

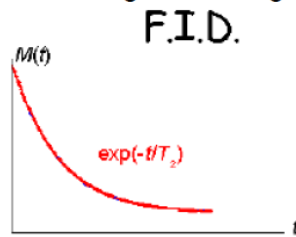


$t =$ tempo $T_2 =$ tempo di rilassamento nucleare trasversale; per convenzione si abbina \sin e \cos a M_x e M_y ma solo per convenzione.

Il segnale è un'oscillazione non costante ma smorzata dall'esponenziale che si vede nelle formule secondo la legge del decadimento esponenziale.

Le due componenti della magnetizzazione lungo x e y sono solo sfasate di 90° perché devono avere la stessa frequenza.

Il segnale raccolto dalla spira ha la frequenza di Larmor, ma viene trattato confrontandolo con una frequenza di riferimento (data dal campo statico). Solo la differenza in frequenza tra il segnale raccolto dalla spira e il segnale di riferimento viene rivelato. Se il segnale di riferimento è a ω_0 la differenza di frequenza è nulla e si registra un segnale ...



... in altre parole siamo in **RISONANZA**.

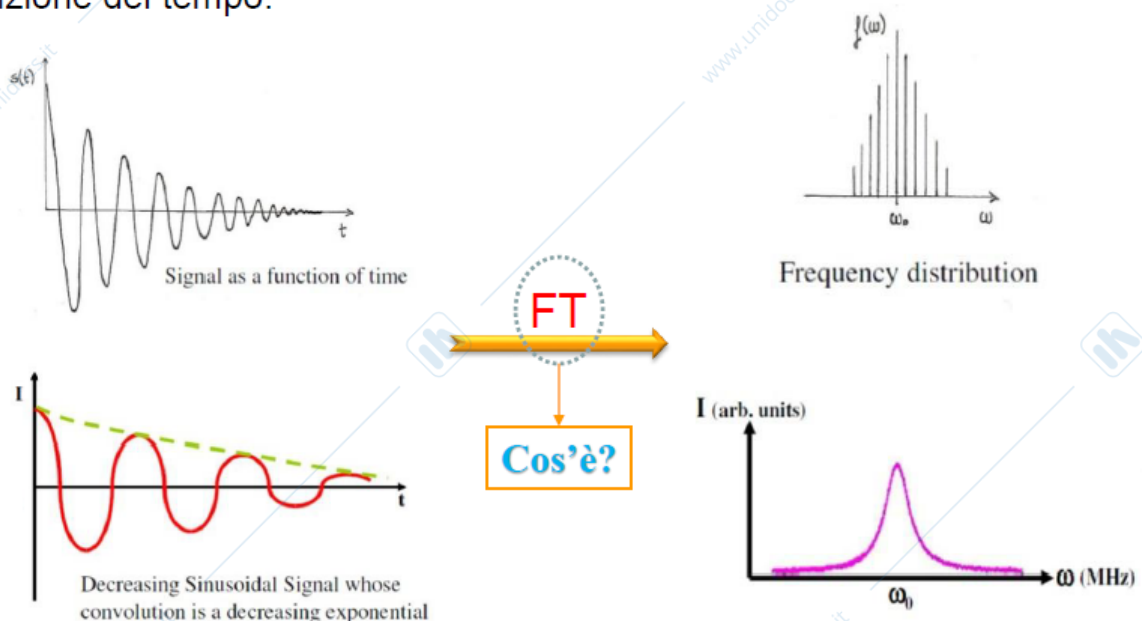
Io visualizzo perfettamente la condizione di risonanza quando io ho fatto scomparire le oscillazioni e ritrovo solo l'esponenziale.

Questo indica che siamo in perfetta risonanza.

Nella realtà un materiali ha più nuclei risonanti a diverse frequenze, non sono tutti perfettamente a ω_0 . Quindi il FID si presenterà come una sommatoria di queste oscillazioni smorzate, ma non è un problema, complica la situazione ma è lui che dà l'arricchimento grosso della tecnica.

Operativamente:

Si invia un impulso di durata τ alla frequenza ω_0 e si raccoglie il segnale in funzione del tempo.



Se applico la FT ossia la trasformata di Fourier ottengo quello che mi dà la situazione **statica**. Quando parlo di NMR noi analizziamo lo spettro di situazione statica.

Cosa è la trasformata di Fourier? Se io la faccio di qualcosa in funzione del tempo me lo trasforma in funzione della frequenza. E' un operatore matematico. Passo da spettro linee del tempo allo spettro linee di frequenza.

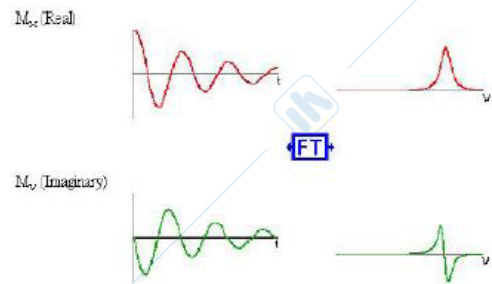
Per completezza:

La FT fa uso di un input che consiste di una parte reale e una immaginaria.

In spettroscopia NMR **solo** la parte reale della FT è presa come lo spettro del dominio delle frequenze.

Si può pensare che M_x (funzione coseno) sia la parte reale dell'ingresso e M_y (funzione seno) la parte immaginaria.

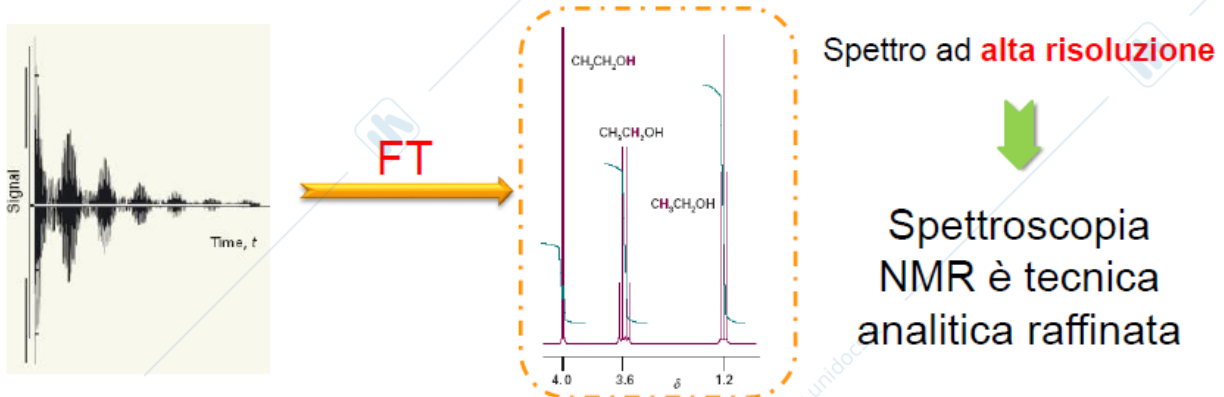
Il risultato della FT avrà dunque una componente reale e anche una immaginaria.



Per convenzione si è deciso che M_x è la parte reale dell'input della trasformata di Fourier.

Come abbiamo detto prima i nuclei risonanti risuonano a frequenze vicine a ω_0 e multiple. Quindi abbiamo la somma delle oscillazioni smorzate.

Per esempio con due classi di spin ossia due frequenze di risonanza o anche con più o per esempio con composti più complessi.



RILASSAMENTO NMR

Se noi parliamo di rilassamento NMR non parliamo di processi statici ma di parte dinamica.

Il sistema di nuclei ^1H assorbe energia per mezzo di un impulso a radiofrequenza \Rightarrow viene perso l'equilibrio.

Le costanti di tempo dei processi esponenziali necessari per tornare all'equilibrio sono chiamate Tempi di Rilassamento (T_1 e T_2 ; processi dinamici).

Tempi di rilassamento correlati all'esponenziale di prima.

Con questi abbiamo informazioni su fluidi e sul loro confinamento per esempio con i materiali porosi e l'interazione che hanno questi fluidi con i materiali.

Per tornare all'equilibrio dobbiamo tornare alla situazione in cui:

$$M_z(\text{equil}) = M_0$$

$$M_{xy}(\text{equil}) = 0$$

Come possiamo seguire la dinamica di questo processo?

Con un'equazione del moto suggerita dalla fisica classica: l'equazione di Bloch.

$$\frac{dM(t)}{dt} = \gamma M(t) \times B(t) + \frac{1}{T_1}(M_0 - M_z(t))z - \frac{1}{T_2}M_{\perp}$$

ha sommato ad una componente che riguarda il tempo di rilassamento T_1 lineare una componente che riguarda il T_2 .

Che informazioni ottengo?

- Il moto dipende dal campo magnetico costante;
- Essendo un prodotto vettoriale, la magnetizzazione non si muove in modo rigido, ecco perché rende più debole la trattazione classica rispetto alla meccanica quantistica perché noi lo trattiamo come rigido.

Poi il rilassamento è composto da 2 processi governati da leggi esponenziali.

Abbiamo un rilassamento della magnetizzazione trasversale M_{\perp} dove compare T_2 e la ricostruzione della magnetizzazione longitudinale z dove compare T_1 .

Attenzione: sempre T_2 minore di T_1 oppure massimo quasi uguali.

Rilassamento trasversale T_2 :

Chiamato anche rilassamento spin-spin perché è quello che si occupa di vedere come gli spin nucleari interagiscono tra di loro all'interno del nostro materiale.

Come avviene questa interazione?

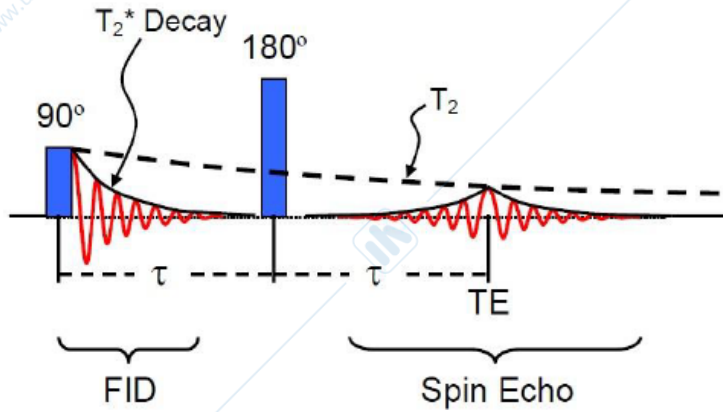
Riusciamo a misurare T_2 con FID? No, ma riusciamo a misurare T_2 standard che è un valore sempre più breve del T_2 reale perché gli spin tra di loro perdono coerenza di fase cioè dato che ognuno ha la propria ω_0 , a questo dobbiamo aggiungere un fatto tecnico ossia l'oggetto che crea campo magnetico non è mai perfettamente omogeneo, quindi il campo magnetico non è ideale e quindi spazialmente per quanto si vada sempre più ad affinare questa omogeneità spaziale, non è mai identica l'intensità per tutto il campione che stiamo analizzando. Quindi non solo già loro per come sono messi nel materiale precedono con classi di ω_0 ma subisco anche delle piccole differenze di campo e quindi apprezzano un picco di differenza di ω_0 pertanto defasano.

E ciò fa sì che il decadimento che vado a leggere è sempre più breve rispetto al decadimento vero.

Quindi per ottenere il decadimento vero ho necessità di inventarmi una serie di impulsi a radiofrequenza, non me ne basta uno.

Per esempio Spin-Echo (SE):

Concetto di defasamento è indicato da questa figura:

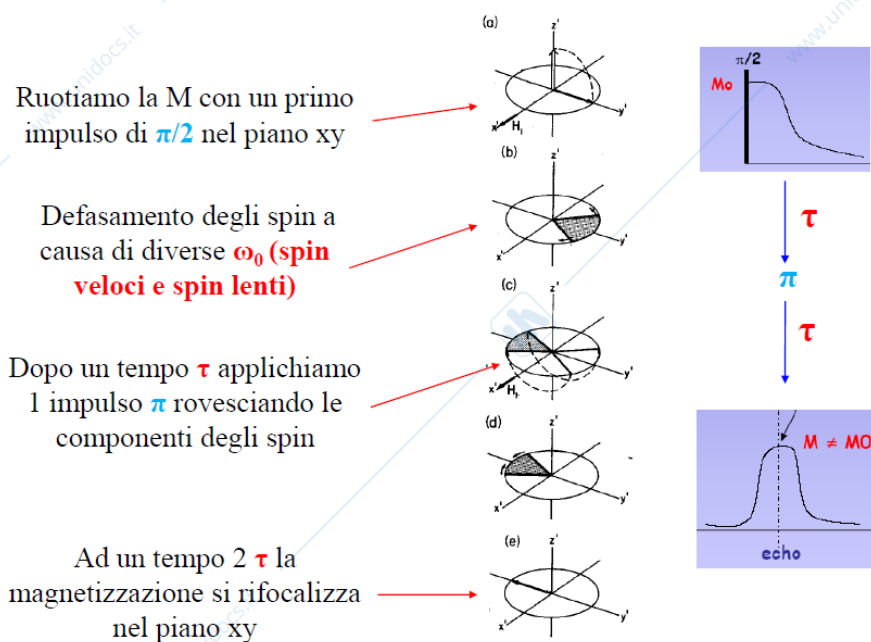


La magnetizzazione è data da queste due classi di spin: per loro natura dovrebbero girare a velocità differenti nel piano xy e ulteriormente gli aggiungo un'ulteriore defasatura causata dalla mia disomogeneità di campo. Questi sono due spin che stanno defasando a ω_0 differenti ossia $\omega_{0\text{primo}}$ e $\omega_{0\text{secondo}}$.

Come faccio a risolvere questa situazione? Esiste un trucco sperimentale tale per cui do un impulso a 90° , aspetto il tempo τ ed ho un impulso a 180° nella direzione x_1 , io decido cosa fare mettendo l'impulso nella direzione che serve, dopo avergli dato il 180° ho ottenuto quello che volevo. Continuano a sfasarsi però nella direzione tale per cui poi si riallineano e ottengo il segnale di echo perché lascio esattamente passare lo stesso tempo τ da 90° a 180° e lo misuro al τ successivo esattamente al tempo quando loro defasano.

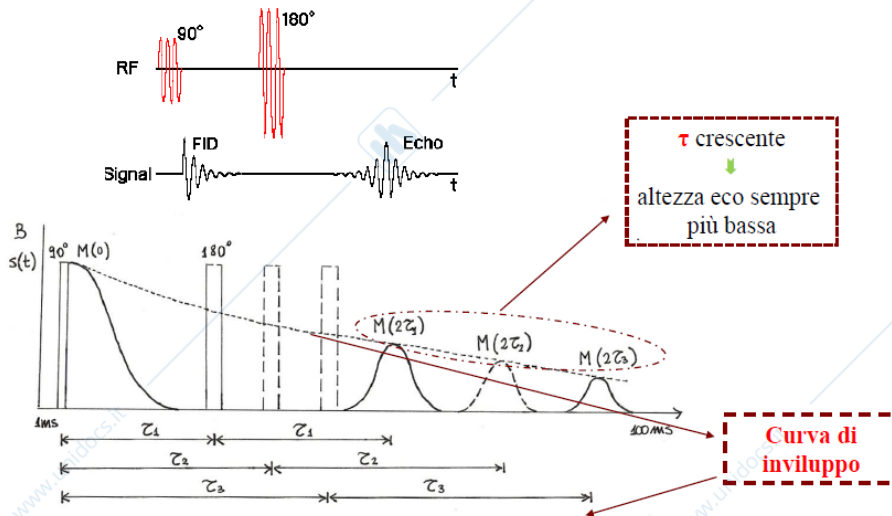
Quello importante è che c'è la possibilità di governare la magnetizzazione in modo da scavallare la disomogeneità del campo.

T_2^* è più breve del T_2 .



Quello che si fa, è fare diversi cicli con τ leggermente diversi ($\tau_1 - \tau_2 - \tau_3$)

Rilassamento Trasverso $M_{xy} = M_0 \exp(-t/T_2)$



Con la sequenza ricostruiamo il decadimento per punti e ricaviamo il T_2

Vado a veder echo per magnetizzazione diverse a τ diversi successivamente.

T_1 e T_2 descrivono fenomeni fisici che sono interdipendenti uno dall'altro ma descritti in modo separato e ci danno informazioni differenti.

Il picco che vedo dopo la trasformata di Fourier è l'insieme dei picchi M con τ .

L'altezza dei picchi è sempre più bassa perché la magnetizzazione man mano scompare. E posso costruire la curva di involuppo che mi permette di ricavare T_2 .

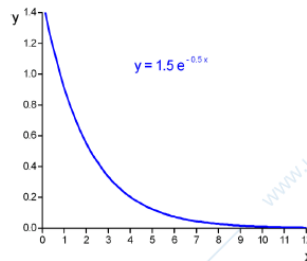
Cosa vuol dire rilassamento esponenziale?

Ossia descritto da questa funziona:

Ricordiamoci che ..

$$y = A \cdot e^{-b \cdot x} = A \cdot \exp(-b \cdot x)$$

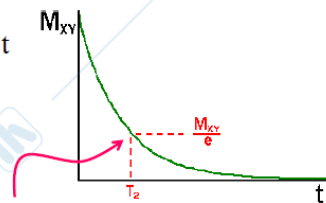
e = numero Nepero = 2.71828...



Nel nostro caso:

$$y = M_{xy} \quad A = M_0 \quad b = 1/T_2 \quad x = t$$

$$M_{xy} = M_0 \exp(-t/T_2)$$



~ 37% di M_{xy}

9

Altra sequenza per misurare il T_2 : come mai? Perché in alcuni materiali è critico il problema della diffusione come può essere nei liquidi.

Io ho parlato fino ad ora di una situazione in cui miei spin fossero bloccati. Va bene per un materiale solido ma non liquido perché c'è la diffusione.

Vado a vedere i tempi con cui faccio la mia misura.

Perché devo aspettare di dare impulsi sequenziali, dò 3 impulsi uno di seguito all'altro e facendo

questo modo frego la diffusione perché vado su scale di tempo molto più brevi. Si chiama CPMG dai suoi ideatori: Carr- Purcell-Meiboom-Gill.

Tempo di rilassamento longitudinale T_1

Detto anche spin-reticolo perché tiene conto di come gli spin reagiscono con il resto del mondo.

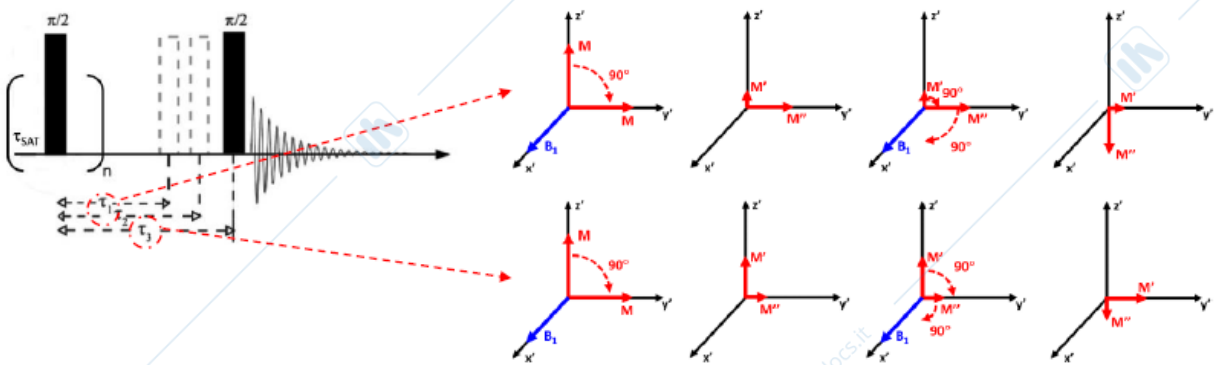
Con impulsi che ci permettono di seguire il recupero della magnetizzazione lungo z.

Prima: sequenza Saturation Recovery

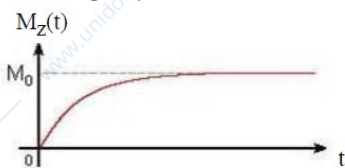
Si aspetta un tempo 2 o 3 volte il T_2 perché misuro un T_2 approssimativo, uso il τ_{SAT} e misuro il T_1 e ritorno indietro sapendo ora che parametri inserire sapendo di trovare una vera verifica del T_2 .

Magnetizzazione xy, aspetto il tempo di SAT e aspetto di recuperare quindi quasi tutta la magnetizzazione, ripeto la procedura più volte perché devo essere certo che tutta la magnetizzazione deve essere sul piano xy quindi che sia stata tolta dal piano z; vogliamo sapere che tutta sia sull'asse y ossia che sia saturata. A questo punto, dò l'impulso del $\frac{\pi}{2}$ e misuro il segnale. Poi vado a vedere per tempi τ differenti e vado a ricostruire la magnetizzazione in funzione del tempo.

Dopo l'ultimo impulso si attende un tempo τ_1 di recupero della magnetizzazione lungo Z e poi si applica un impulso $\pi/2$ per misurare il segnale



E ottengo questa curva:



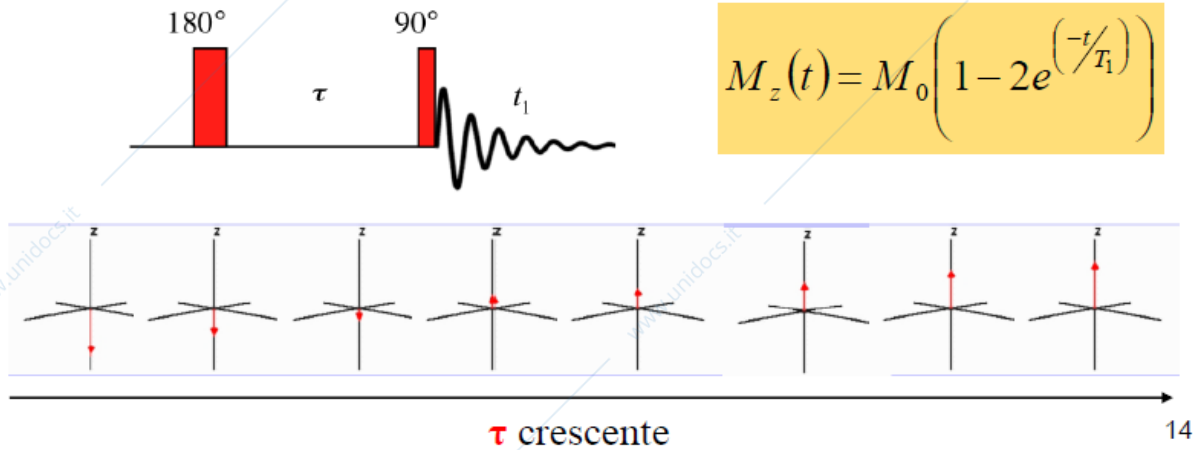
da cui posso recuperare il T_1 .

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{T_1}\right)} \right)$$

Altra sequenza: Inversion Recovery

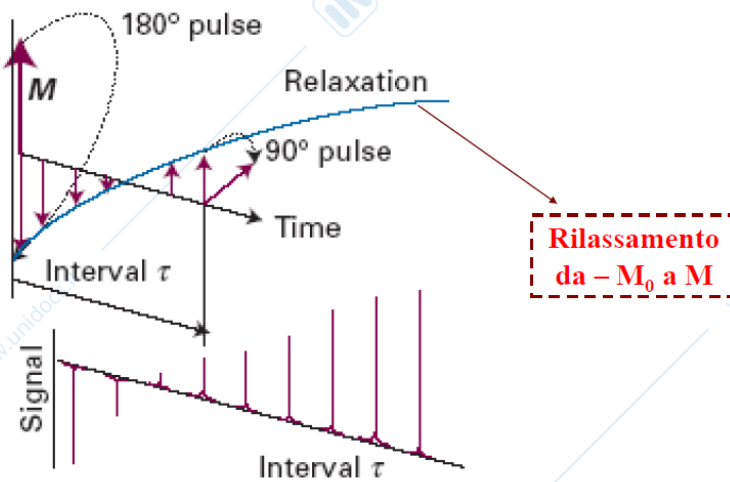
In questa sequenza si applica un impulso a 180° , seguito da un impulso a 90° :

- il primo impulso rovescia il verso di M . A questo punto si rileva il decadimento libero della magnetizzazione longitudinale ed il ritorno all'equilibrio che avviene con velocità $1/T_1$.
- Come?** Lo si fa applicando un impulso a 90° , prima del ritorno all'equilibrio, che fa ruotare la magnetizzazione longitudinale nel piano XY.



La curva che ottengo parte da asse negativi e va a finire in assi positivi:

Schematizzando



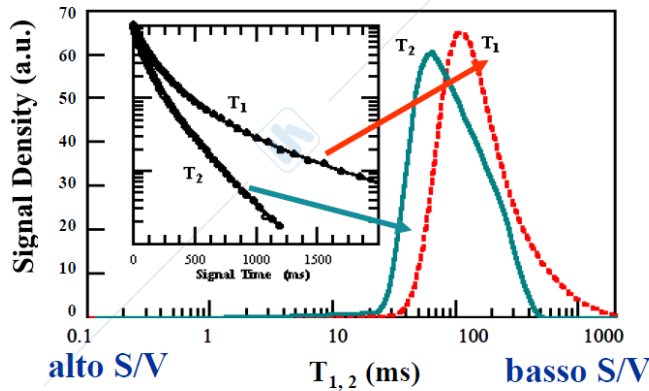
Applicato ai beni culturali.

RILASSAMENTO NEI PORI

Effetto superficie:

Se io vado a trovare un NMR di poro piccolo e uno grande, succedono cose diverse perché il mio tempo di rilassamento è proporzionale alla densità, alla superficie; i pori piccoli hanno un'alta probabilità di interazione spin con il mondo, tempi di rilassamento più piccoli e rilassamento più veloce invece il poro più grande viceversa.

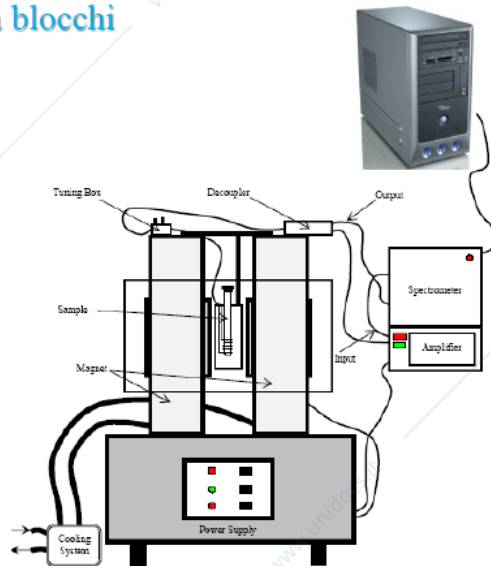
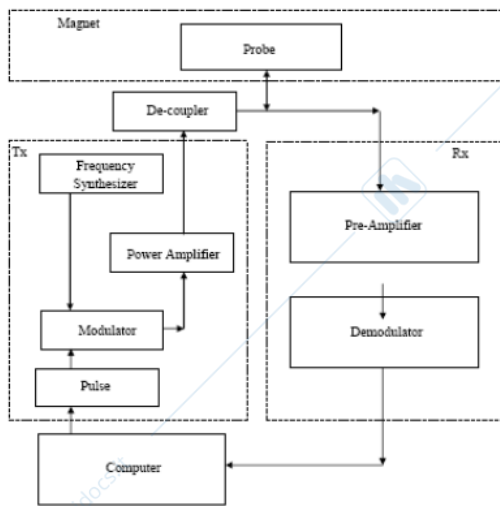
Materiali complessi, forma del decadimento complesso (curve T_1, T_2), distribuzione di tempi \Rightarrow distribuzione delle dimensioni dei pori



LO STRUMENTO NMR

Schema a blocchi: tutto quello dentro la bobina non deve essere magnetico

Schema a blocchi



essere magnetico.

bobina non deve

Portacampione

Il portacampione standard:

- Tubo cilindrico di vetro di 1 cm di diametro, che si alloggia nella bobina standard
- Vetro non contiene nuclei di idrogeno nuclei \Rightarrow bisogna rilevare solo gli ^1H provenienti dal campione in esame



Elettromagnete deve avere due poli e i campi orientati così:

Elettromagnete

Il campo magnetico statico B_0 è prodotto dall'elettromagnete. L'elettromagnete è un tipo di magnete nel quale il campo magnetico è prodotto da corrente elettrica:

- normalmente formato da un alto numero di avvolgimenti di fili, molto compatti spazialmente, in cui scorre la corrente elettrica
- Il flusso di corrente crea il campo magnetico
- Le spire dei fili sono spesso avvolte attorno a un core magnetico di materiale ferromagnetico come il ferro
- Il core concentra il flusso di campo magnetico e rende il magnete più potente
- Quando la corrente è spenta, non c'è campo



Elettromagnete molto compatto, scorre la corrente e crea il campo.

In un elettromagnete il campo magnetico **può essere cambiato.**

Come?

- controllando la quantità di corrente elettrica nelle spire dell'avvolgimento
- l'intensità del campo magnetico può essere variata cambiando l'intensità di corrente fornita da una risorsa di corrente controllata da uno strumento come quello in figura



CURRENT CONTROLLER

In medicina per risolvere quei picchi così dettagliati ho bisogno di un campo magnetico iperomogeno quindi non spengono mai il magnete. Nei beni culturali ho necessità di avere campi diversi per analizzare le diverse funzionalità e strutture del bene.

Bobina

La bobina ha una doppia funzione:

(i) riceve l'impulso di corrente a radiofrequenza che crea il campo B_1 e perturba gli spin, forzandoli a uscire dall'equilibrio termico;

(ii) registra e trasmette il segnale, come corrente indotta nella stessa bobina proveniente dal ritorno all'equilibrio degli spin nucleari, al rilassometro.



La bobina è sia un trasmettitore che un ricevitore.



SEZIONE DEL PROBE NMR

1. bobina di 1cm; 2. condensatori (per tuning il circuito NMR alla frequenza di risonanza);
3. alloggiamento dove inserire il portacampione; 4. fili di connessione.

Una bobina fatta di spire di un filo di rame, registra e trasmette il segnale, ci sono fili che vanno a due oggetti che sono i condensatori variabili che sono quelli che faranno andare in risonanza.

Circuito NMR: bobina, fili, condensatori variabili, dalla fisica si viene a ricavare un circuito risonante chiama RLC. Dove si hanno resistenze, induttanza e condensatori.

Circuito NMR

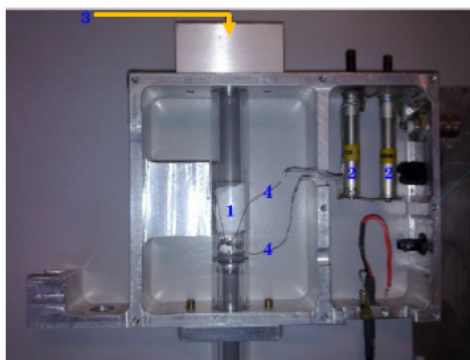
Il **circuito NMR** è composto da:

- ❖ **bobina (1)**, caratterizzata dalla costante L (l'induttanza), che manda l'impulso al campione e ne riceve il segnale.
- ❖ **fili (4)**, caratterizzati dalla costante R (la resistenza elettrica), che trasferiscono impulsi/segnale tra rilassometro e bobina.
- ❖ **condensatori variabili (2)**, caratterizzati dalla costante C (la capacità elettrica).

Il **circuito RLC risonante** deve essere regolato alla frequenza di risonanza degli spin nucleari ω_0 che dipende da B_0 .

Dato che le costanti R e L sono fissate, bisogna utilizzare i **condensatori** per regolare il circuito, dato che:

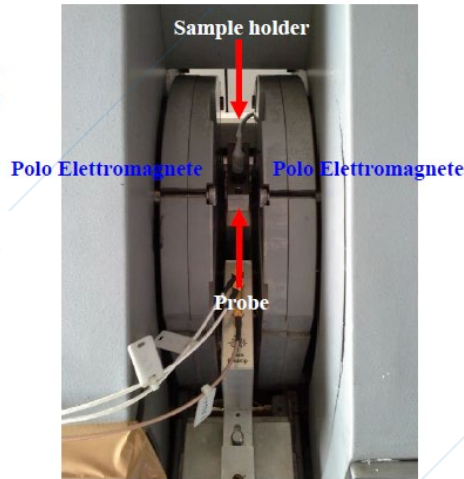
$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$$



SEZIONE DEL PROBE NMR

1. bobina di 1cm; 2. condensatori (per tuning il circuito NMR alla frequenza di risonanza); 3. alloggiamento dove inserire il portacampione; 4. fili di connessione.

Vista dall'alto del setup dell'elettromagnete in configurazione di misura

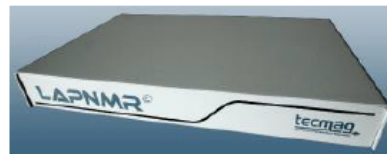


Consolle rilassometro NMR

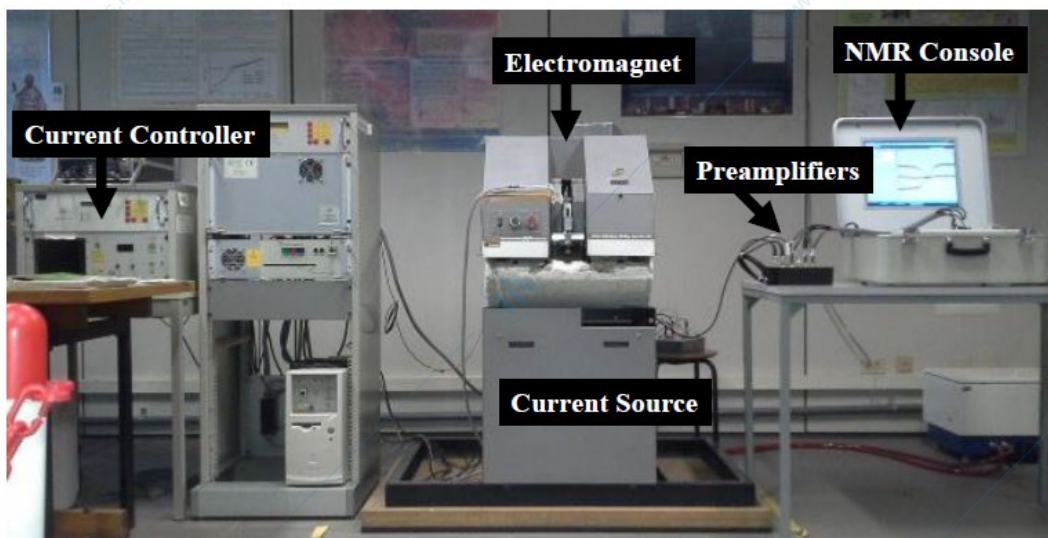
La consolle del rilassometro NMR è concepita per la produzione degli impulsi a rf da mandare alla bobina e per la ricezione del segnale proveniente dagli spin nucleari del campione.

La connessione tra consolle e bobina avviene tramite cavi.

Inoltre dato che il segnale nucleare è molto debole in ampiezza, il circuito di rilevamento deve essere equipaggiato con sistemi di amplificazione e pre-amplificazione del segnale, che permettano un'adeguata registrazione del segnale stesso.



Esempio di rilassometro NMR



26