

Il Momento Angolare

Il moto di una particella puntiforme classica in un sistema di coordinate opportunamente scelto, una volta specificati la posizione e la velocità iniziale della particella, è determinato dalla **seconda legge del moto di Newton**:

$$\vec{F} = m\vec{a}$$

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

$$\vec{F} = \frac{d(m\vec{v})}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad *$$

Il moto della particella può essere anche descritto in termini dei momenti della Forza e della quantità di moto calcolati rispetto all'origine.

$$\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F}$$

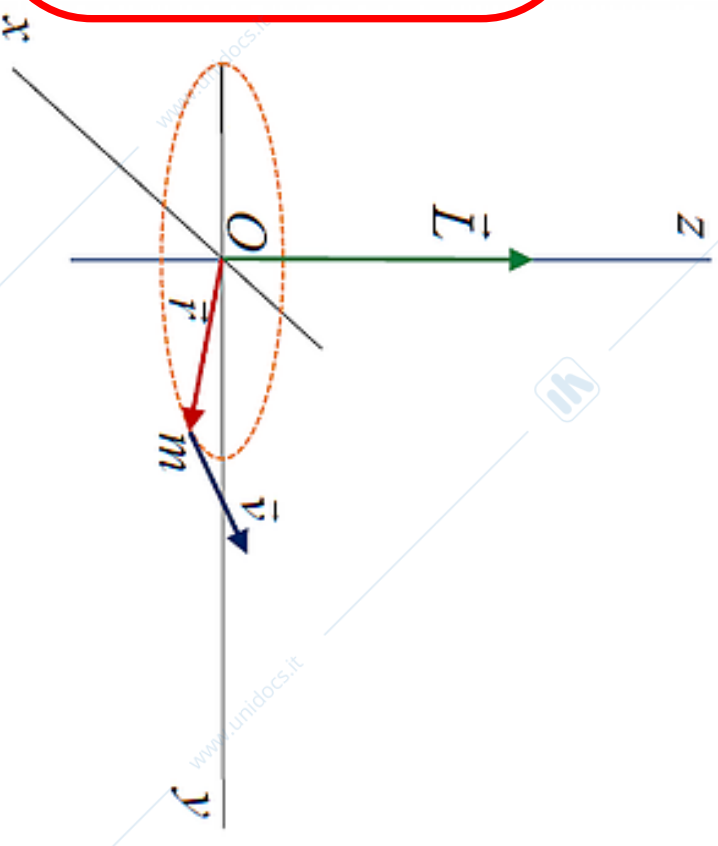
$$\vec{\tau}$$

(dall'inglese *torque*) è il **momento della Forza** o coppia torcente ed esprime l'attitudine di una forza a imprimere una rotazione a un corpo rigido attorno a un asse quando questa non è applicata al suo centro di massa (altrimenti si avrebbe moto traslatorio).

\vec{F}	Forza
m	massa
\vec{a}	accelerazione
\vec{r}	posizione
\vec{v}	velocità
\vec{p}	quantità di moto o momento lineare

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

\vec{L} è il **momento angolare** o momento della quantità di moto, è una grandezza fisica che rappresenta la quantità che si conserva se un sistema fisico è invariante sotto rotazioni spaziali. Costituisce l'equivalente per le rotazioni della quantità di moto per le traslazioni (la quantità di moto di un oggetto fisico in assenza di forze esterne si conserva).



Dato che il prodotto vettoriale tra due vettori restituisce un altro vettore che è normale al piano formato dai vettori di partenza,

\vec{T} è perpendicolare al piano istantaneo definito dai vettori \vec{r} e \vec{F}

\vec{L} è perpendicolare al piano istantaneo definito dai vettori \vec{r} e \vec{p} (\vec{v})

E' possibile calcolare la relazione fra il momento della forza e il momento angolare a partire dall'equazione *

$$\vec{r} \times \vec{F} = \vec{r} \times \frac{d(m\vec{v})}{dt} = \frac{d(\vec{r} \times m\vec{v})}{dt} = \vec{r} \times \frac{d(m\vec{v})}{dt} + \frac{d\vec{r}}{dt} \times m \frac{d\vec{r}}{dt}$$

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt}$$

\vec{L} è quindi una costante del moto (è costante nel tempo) se è nullo il momento delle forze che agiscono sulla particella.

Essendo \vec{L} una grandezza vettoriale la sua costanza nel tempo implica che sia costante sia il suo modulo che la sua direzione. Il piano individuato da \vec{r} e \vec{v} non varia nel tempo ed il moto della particella rimane necessariamente confinato nel piano.

Il cammino tracciato dalla "punta" del vettore \vec{r} rappresenta l'orbita della particella e \vec{L} viene definito **momento angolare orbitale**.

Il Momento Angolare in Meccanica Quantistica

Il concetto di momento angolare è di fondamentale importanza in meccanica quantistica ma il momento angolare orbitale di una particella quantistica ha delle proprietà molto differenti rispetto a quelle di una particella classica.

In meccanica quantistica il momento angolare, essendo un'osservabile fisica, è rappresentato da un **operatore**.

$$\hat{L}$$

II Postulato della Meccanica Quantistica

Ad ogni osservabile fisica è associato un operatore lineare ed Hermitiano.

$$\hat{L} = i\hat{L}_x + j\hat{L}_y + k\hat{L}_z$$

III Postulato della Meccanica Quantistica

In un sistema fisico gli unici valori che una variabile dinamica può assumere sono gli autovalori dell'operatore corrispondente.

$$\hat{L}^2 |Y_{l,m}\rangle = L(L+1)\hbar^2 |Y_{l,m}\rangle$$

$$\hat{L}_z |Y_{l,m}\rangle = m\hbar |Y_{l,m}\rangle$$

armonica sferica

L è un intero non negativo
chiamato numero quantico orbitale

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

L ed m sono numeri quantici e possono assumere solo i valori:

$$L = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = -L, -(L-1), \dots, (L-1), L$$

Ad ogni valore di L corrispondono quindi $2L+1$ valori di m .

L'autovalore $m\hbar$ rappresenta la proiezione L_z del momento angolare totale.

Quindi non tutte le orientazioni di \hat{L} sono possibili.

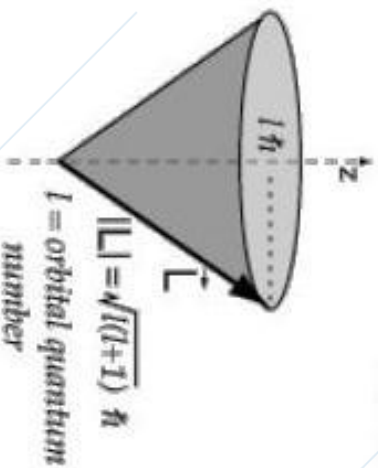


Il momento angolare è quantizzato

• Classicamente la proiezione del vettore del momento angolare lungo una qualsiasi direzione può assumere qualsiasi valore compreso fra $+\hbar|\vec{L}|$ e $-\hbar|\vec{L}|$

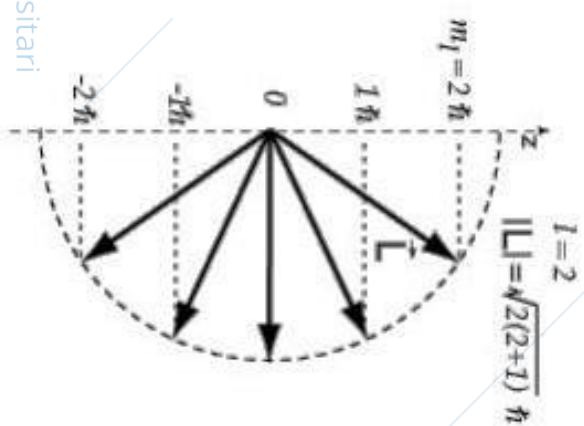
• Quantisticamente invece la misura di una componente del momento angolare lungo una direzione qualsiasi deve necessariamente fornire uno dei valori della sequenza:

$$-\hbar L, -\hbar(L-1), \dots, \hbar(L-1), \hbar L$$



Considerando ad esempio $L=2$ abbiamo 5 valori possibili della proiezione L_z :

$$-2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, +2\hbar$$



Una differenza importante nella descrizione del momento angolare in meccanica classica e meccanica quantistica riguarda la relazione fra il quadrato della massima componente del momento angolare e il quadrato del momento angolare.

In meccanica classica la componente L_z massima si ha quando \vec{L} è parallelo all'asse z e in questo caso si ha:

$$|L_z|^2 = |L|^2$$

In meccanica quantistica invece $|L|^2$ è $L(L+1)\hbar^2$ mentre il massimo valore della componente L_z è $L^2\hbar^2$.

Le proprietà quantistiche del momento angolare tendono a quelle classiche per $\hbar \rightarrow 0$ e per $L \rightarrow \infty$.

Per valori finiti ma molto grandi del prodotto $L\hbar$ la sequenza discreta:

$$-\hbar L, -\hbar(L-1), \dots, \hbar(L-1), \hbar L$$

diventa un intervallo continuo di valori \longrightarrow comportamento classico, non si ha più nessuna quantizzazione

In queste condizioni $|L_z|^2$ massima ed $|L|^2$ coincidono come avviene in meccanica classica:

$$L(L+1)\hbar^2 \longrightarrow L^2\hbar^2 \text{ per } L \rightarrow \infty$$

Il Momento Magnetico Orbitale

La quantizzazione del momento angolare orbitale in meccanica quantistica fa sì che siano quantizzate anche tutte le grandezze fisiche ad esso correlate come ad esempio il momento magnetico orbitale generato dal moto orbitale di una particella carica.

La relazione fra il momento magnetico orbitale e il momento angolare orbitale può essere ricavata considerando una particella puntiforme classica di massa m e carica Q che si muove rispetto ad una origine fissata. Il moto della particella genera un momento magnetico orbitale $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \frac{Q}{2c} \vec{r} \times \vec{v}$$

Dato che $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

$$\vec{\mu} = \frac{Q}{2mc} \vec{L}$$

$$\gamma = \frac{Q}{2mc}$$

Il fattore γ è detto rapporto giromagnetico

L'equazione precedente è valida sia in meccanica classica che in meccanica quantistica:

In meccanica classica è una equazione fra grandezze vettoriali.

In meccanica quantistica il momento magnetico orbitale e il momento angolare orbitale sono invece degli operatori.

Nel caso dell'**elettrone** il momento magnetico orbitale viene generalmente espresso nel modo seguente:

$$\hat{\mu} = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \hat{L} = -\mu_B \hat{L}$$

$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1}$ nel sistema cgs
(centimetro-grammo-secondo)

$$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \quad \leftarrow \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

nel sistema Internazionale

μ_B è il **magnetone di Bohr**

Dalla quantizzazione di \hat{L} discende il fatto che una misura della componente del momento magnetico orbitale in una direzione qualsiasi possa assumere solo uno dei valori seguenti:

$$-\mu_B L, -\mu_B (L - 1), \dots, \mu_B (L - 1), \mu_B L$$

Lo Spin elettronico

L'ipotesi che l'elettrone possedesse un **momento angolare intrinseco** è stata introdotta per spiegare dei dettagli di spettri atomici che non erano spiegabili sulla base della sola quantizzazione del momento angolare orbitale dell'elettrone.

Dal momento che la teoria quantistica non era in grado di trattarlo in modo analogo agli altri operatori quantomeccanici è stato introdotto in qualche modo «a posteriori» all'interno della teoria stessa.

In realtà nella trattazione quantistica-relativistica di Dirac lo Spin viene fuori in modo naturale.

Al fine di includere lo Spin nella teoria quantistica viene introdotto l'operatore momento angolare di Spin \hat{S} che ha le stesse proprietà del momento angolare orbitale.

$$\hat{S}^2|\alpha\rangle = s(s+1)\hbar^2|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2|\alpha\rangle$$

$$\hat{S}_z|\alpha\rangle = m_s\hbar|\alpha\rangle = +\frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle$$

$$\hat{S}^2|\beta\rangle = s(s+1)\hbar^2|\beta\rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2|\beta\rangle$$

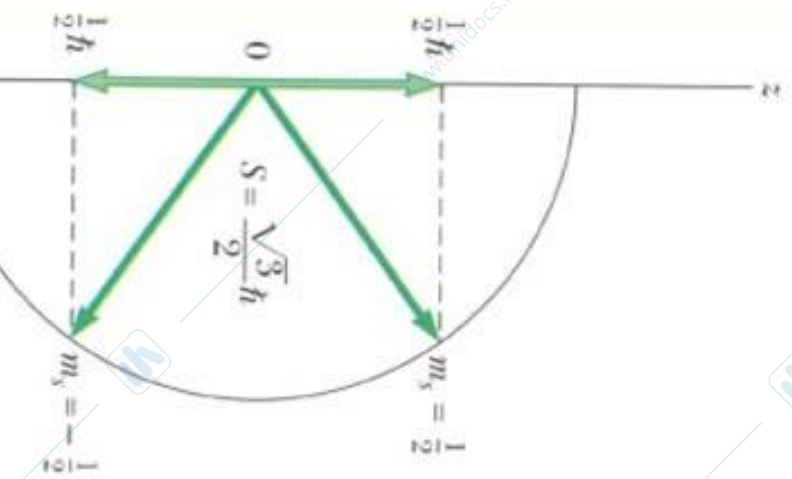
$$\hat{S}_z|\beta\rangle = m_s\hbar|\beta\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle$$

$$s = \frac{1}{2}$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Autovalore associato al momento angolare di Spin \hat{S}
numero quantico di Spin

Autovalore associato alla componente del momento angolare di Spin \hat{S}_z



- Anche l'orientazione del momento angolare di Spin è quantizzata.
- Per una particella a spin $\frac{1}{2}$ come l'elettrone m_s può assumere solamente $2s+1=2$ valori.

• Avremo due stati di Spin associati ai due valori della componente \hat{S}_z

$$|\alpha\rangle = |\uparrow\rangle$$

Spin up

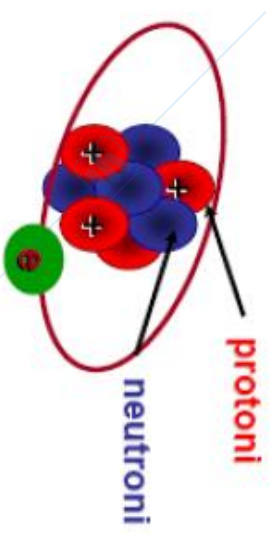
$$|\beta\rangle = |\downarrow\rangle$$

Spin down

Non c'è un analogo dello Spin in meccanica classica.

L'entità del momento angolare di spin di una particella è determinato dal **numero quantico di Spin s**. Questo numero quantico ha un unico valore positivo (intero o semintero) che è **caratteristico della particella**.

Lo Spin nucleare



La constatazione che l'elettrone possedesse un momento angolare intrinseco di Spin è stata rapidamente seguita dall'ipotesi che anche il protone avesse un momento angolare intrinseco di Spin caratterizzato da un numero quantico di Spin pari a $\frac{1}{2}$.

$$\text{Protone} \quad S = \frac{1}{2}$$

Il nucleo più semplice è il nucleo dell'atomo di Idrogeno e consiste di un singolo protone. Possiede quindi uno Spin nucleare pari a $\frac{1}{2}$.

Tutti i nuclei ad eccezione del nucleo dell'atomo di Idrogeno sono costituiti da protoni e neutroni. Anche il neutrone possiede un momento angolare intrinseco di Spin pari a $\frac{1}{2}$.

$$\text{Neutrone} \quad S = \frac{1}{2}$$

In generale se un nucleo è composto da p protoni e n neutroni il suo Spin totale sarà un vettore combinazione di $p+n$ Spin ciascuno pari a $\frac{1}{2}$.

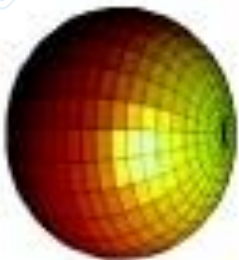
Regole empiriche per la determinazione dello Spin nucleare:

Numero di Protoni	Numero di Neutroni	Spin Nucleare
p pari	n pari	0
p dispari	n dispari	INTERO
p pari (dispari)	n dispari (pari)	SEMINTERO

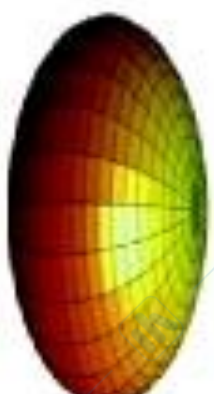
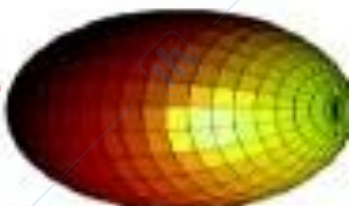
La terza condizione equivale alla condizione che la massa del nucleo ($p+n$) sia dispari.

Nuclei	p	n	Spin
${}^4\text{He}$	2	2	0
${}^{12}\text{C}$	6	6	0
${}^{14}\text{N}$	7	7	1
${}^1\text{H}$	1	0	$1/2$
${}^{15}\text{N}$	7	8	$1/2$

$$\text{Spin} = \frac{1}{2}$$



$$\text{Spin} > \frac{1}{2}$$



I nuclei con Spin = $\frac{1}{2}$ sono caratterizzati da una distribuzione di carica elettrica positiva sferica.

I nuclei con Spin $> \frac{1}{2}$ hanno invece una distribuzione di carica positiva non sferica. Sono detti **nuclei quadrupolari**. Questo tipo di nuclei si osserva bene con la risonanza magnetica nucleare ma generalmente producono bande larghe. Nel caso in cui siano presenti più segnali vicini si rischiano quindi delle sovrapposizioni.

Esempi di nuclei con Spin $\frac{1}{2}$ sono: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P . La maggior parte degli elementi più comuni nelle molecole organiche ha quindi almeno un isotopo con Spin $\frac{1}{2}$.

Il Momento Magnetico Nucleare

I nuclei che hanno uno Spin non nullo possiedono anche un momento magnetico che è direttamente proporzionale al momento angolare di Spin:

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{I}$$

Nella trattazione del fenomeno della risonanza magnetica nucleare si preferisce tuttavia utilizzare un operatore (o analogamente in una trattazione semiclassica del fenomeno un vettore) di Spin nucleare adimensionale I tale che:

$$\hat{I} = \hbar \hat{I}$$

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

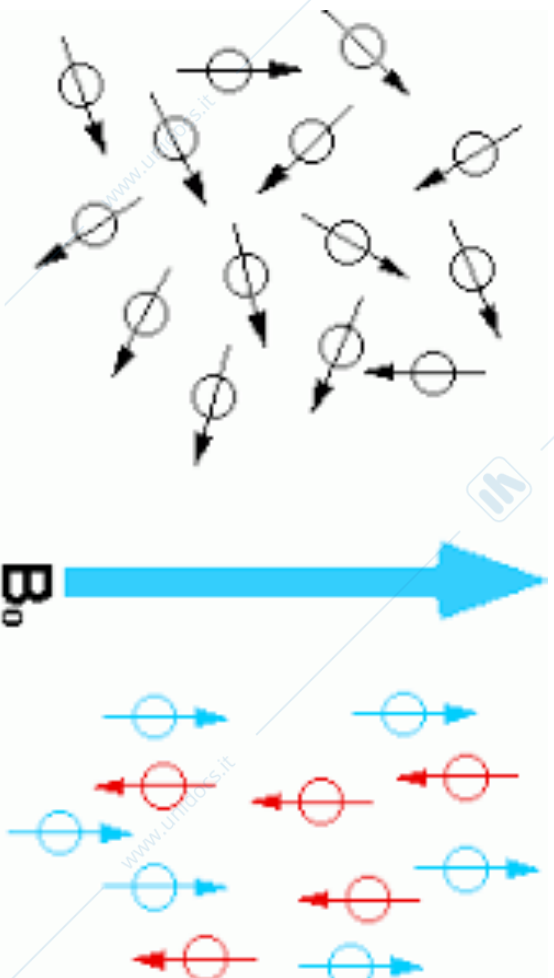
La costante di proporzionalità è il rapporto giromagnetico γ che differisce da nucleo a nucleo: maggiore è il rapporto giromagnetico, maggiore sarà il momento magnetico associato al nucleo stesso.

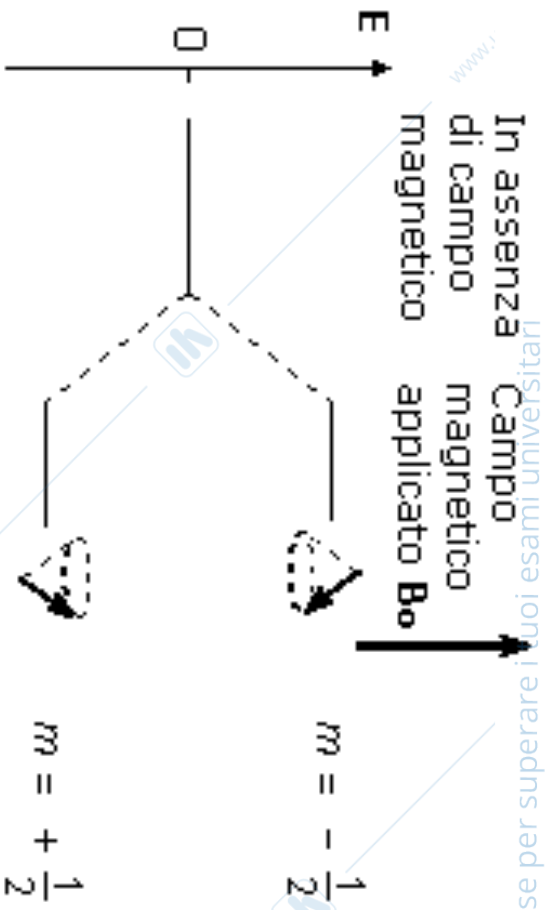
Ad esempio nel caso del nucleo dell'atomo di Idrogeno ^1H $\gamma=42.58 \text{ MHz/T}$.

In assenza di campo magnetico esterno tutte le orientazioni dei momenti magnetici nucleari hanno la stessa energia. I momenti magnetici nucleari sono quindi orientati in tutte le possibili direzioni e il momento magnetico risultante è nullo.

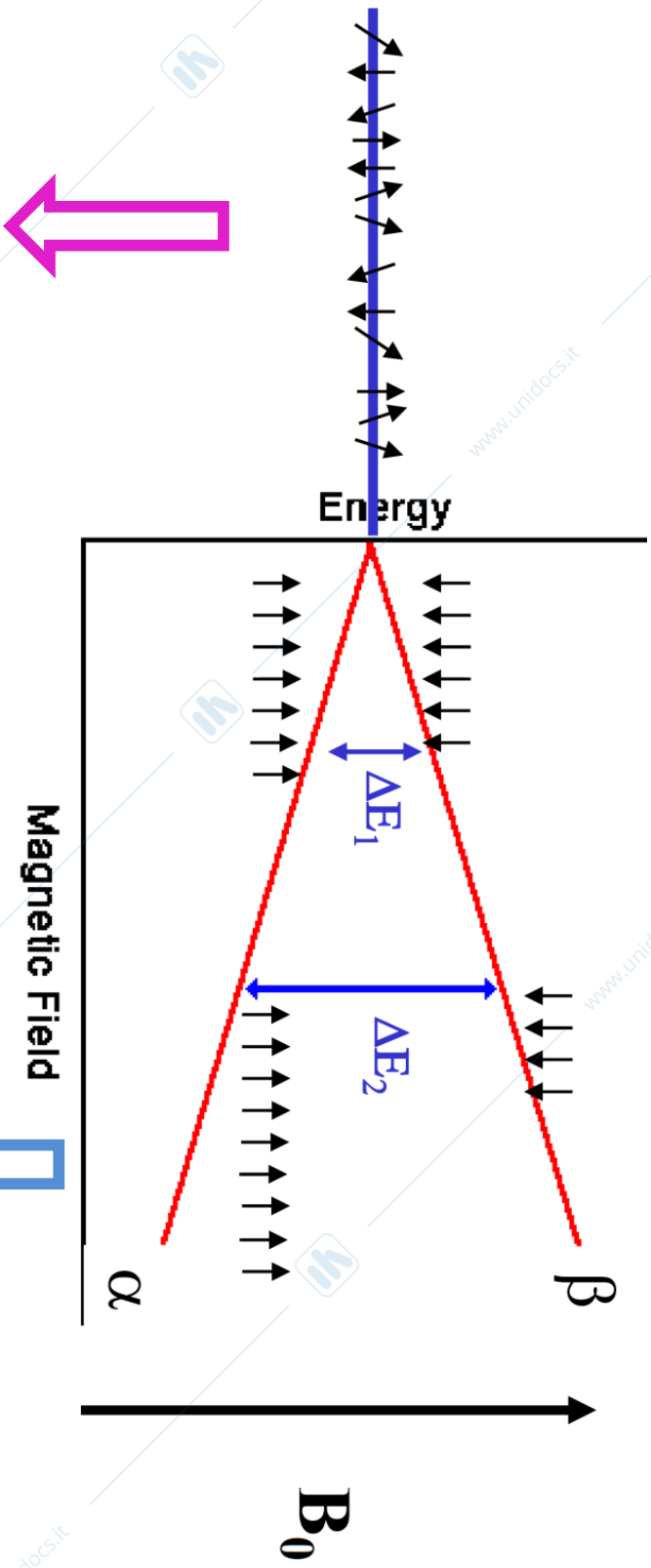
Per studiare le proprietà magnetiche dei nuclei viene applicato un intenso campo magnetico esterno B lungo una direzione fissata che viene scelta come asse z per descrivere il fenomeno.

Il campo magnetico applicato interagisce con i momenti magnetici nucleari e produce uno splitting dei livelli energetici di Spin nucleare.





B altera quindi le energie dei momenti nucleari in base al valore della componente I_z dello Spin nucleare. Studieremo nel dettaglio questo fenomeno che è alla base della Risonanza Magnetica Nucleare.



In assenza di campo magnetico esterno i nuclei con Spin diverso hanno uguale Energia

I vettori del momento magnetico che si allineano nel verso del campo applicato (α) hanno un contenuto energetico inferiore rispetto a quelli con Spin opposto (β).

Il Momento Magnetico in presenza di un Campo Magnetico applicato: Trattazione Classica

La dinamica dei momenti magnetici nucleari in presenza di un campo esterno applicato al sistema può essere trattata **sia da un punto di vista classico che quantomeccanico**. Questo apparente paradosso deriva dalla corrispondenza delle equazioni del moto del vettore che descrive il momento magnetico classico e le equazioni quantomeccaniche relative all'operatore momento magnetico quantistico.

Il campo magnetico che applichiamo B_0 è omogeneo quindi le particelle non traslano (non c'è nessun gradiente di campo che le fa traslare) \rightarrow le particelle possono solo ruotare, hanno quindi 3 gradi di libertà (rotazionali).

Le equazioni classiche del moto per un momento magnetico si ottengono a partire dall'equazione che esprime la legge di conservazione del momento angolare \vec{L} :

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt}$$

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

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

$$\vec{L} = \frac{\vec{\mu}}{\gamma}$$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

Moltiplicando scalarmente entrambi i membri dell'equazione precedente per μ e per \vec{B}_0 :

$$1) \quad \vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = 0$$

$$2) \quad \vec{B}_0 \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = 0$$

• Dalla equazione 1, ricordando che il prodotto scalare è commutativo, otteniamo:

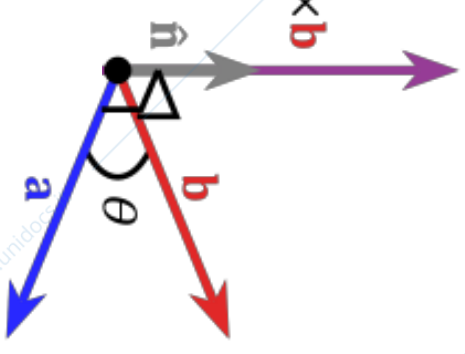
$$\frac{d(\vec{\mu} \cdot \vec{\mu})}{dt} = \vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} + \frac{d\vec{\mu}}{dt} \cdot \vec{\mu} = 2 \left(\vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right) = 0$$

Prodotto scalare:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| |\vec{b}| \cos \theta$$

Prodotto vettoriale:

$$\vec{a} \times \vec{b} = \hat{n} |\vec{a}| |\vec{b}| \sin \theta$$



$$|\vec{\mu}| = \text{costante}$$

Il modulo del momento magnetico quindi rimane costante nel tempo. Questa equazione è valida in generale (campo magnetico può variare nel tempo).

I tre gradi di libertà rotazionali del sistema si riducono a due soli gradi di libertà. La «punta» (parte terminale) del vettore è costretta a muoversi sulla superficie di una sfera di raggio $|\vec{\mu}|$.

• Nel caso in cui \vec{B}_0 non dipenda dal tempo, l'equazione 2 è equivalente a:

$$\frac{d(\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0)}{dt} = \vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{B}_0}{dt} + \frac{d\vec{\mu}}{dt} \cdot \vec{B}_0 = 0$$

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = \text{costante}$$

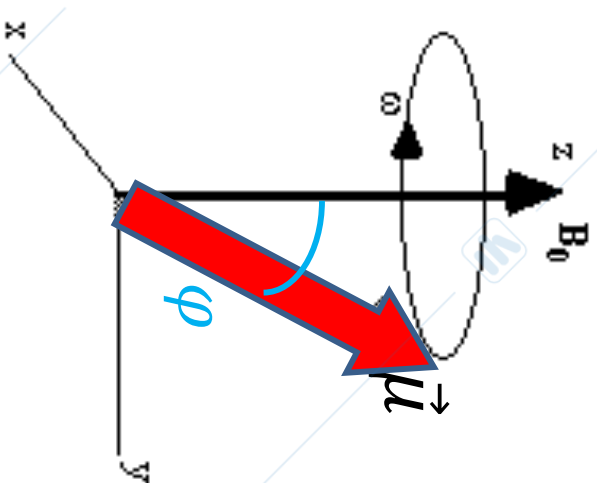
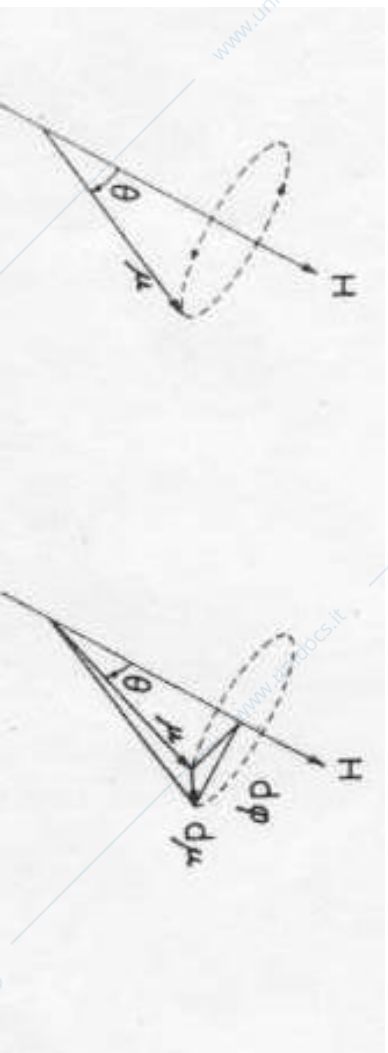
Questa equazione esprime la conservazione dell'Energia del sistema.

Dal momento che $\vec{\mu}$, \vec{B}_0 ed E sono costanti, anche l'angolo compreso fra $\vec{\mu}$ e \vec{B}_0 è costante. Il problema dinamico si riduce quindi ad un singolo grado di libertà.



$\vec{\mu}$ ruota attorno alla direzione del campo magnetico \vec{B}_0

MOTO DI PRECESSIONE



La velocità angolare di rotazione di $\vec{\mu}$ attorno a \vec{B}_0 è per definizione: $\omega = \frac{d\varphi}{dt}$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

$$\mu \sin \theta d\varphi = d\mu = |\gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0| dt$$

$$\omega = \gamma B_0$$

In alternativa possiamo ottenere la velocità angolare a partire dalle equazioni che descrivono il moto del momento magnetico. Ricordando che:

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt}$$

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$$

dalla Fisica Classica

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \gamma \vec{L} \times \vec{B}_0$$

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{L} \omega$$

$$\omega = \gamma B_0$$

Equazione di Larmor

Possiamo riscrivere l'equazione di Larmor in termini della **frequenza di precessione di**

Larmor ν . Ricordando che $\omega = 2\pi\nu$ otteniamo:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

L'Unità di misura del campo magnetico nel Sistema Internazionale è il Tesla (T).

Un'altra unità di misura utilizzata è il Gauss (G) $1\text{T}=10000\text{ G}=10^4\text{ G}$
(è dell'ordine di grandezza del campo magnetico terrestre)

Noi sulla Terra siamo sottoposti ad un campo magnetico che è quello terrestre che è un campo magnetico molto debole.

Campo magnetico terrestre: $\approx 0.6-0.7\text{ G}$ ai poli
 $\approx 0.3\text{ G}$ all'equatore

Essendo molto debole, il campo magnetico terrestre non riesce a mettere in evidenza le caratteristiche dei nuclei.

Nella risonanza magnetica nucleare utilizziamo invece dei campi magnetici statici B_0 molto intensi, dell'ordine di diversi Tesla.

Utilizzando un campo magnetico di $1\text{ T}=10000\text{ G}$ avremo delle frequenze dell'ordine dei Megacicli per secondo (Mc/s).

Ad esempio per il protone in un campo di 1 T abbiamo $V = 42.577\text{ Mc/s}$

I Megacicli per secondo sono l'equivalente del Megahertz ($1\text{ MHz}=10^6\text{ Hz}$)

L'Hertz (Hz) è l'unità di misura della frequenza nel Sistema Internazionale $\text{Hz} [=] 1/\text{s}$

Equivalente ad un impulso al secondo, per cui, per esempio, si può dire che il ticchettio di un orologio ha una frequenza di 1 Hz .

Dato che la frequenza di precessione dipende dal rapporto giromagnetico che è una caratteristica del nucleo, possiamo già discriminare le diverse specie isotopiche in base alla frequenza di precessione.

Ad esempio l'Idrogeno ha un rapporto giromagnetico 4 volte più grande del ^{13}C → la frequenza di precessione dell'Idrogeno sarà 4 volte maggiore rispetto al ^{13}C a parità di campo magnetico.

Quindi dal momento che viene applicato un unico campo magnetico al campione, ogni nucleo avrà una frequenza di precessione diversa, «risuonerà» quindi ad una frequenza che dipende dal suo γ .

La Magnetizzazione

Il singolo momento magnetico nel momento in cui viene applicato un campo magnetico statico B_0 lungo l'asse z precede attorno alla direzione del campo.

In queste condizioni il singolo momento magnetico ha in generale tutte e tre le componenti diverse da zero (μ_x , μ_y e μ_z).

Se abbiamo un insieme di nuclei dello stesso tipo in un campo magnetico, la maggior parte dei nuclei si orienterà in direzione parallela alla direzione del campo mentre i restanti nuclei si orienteranno in direzione antiparallela rispetto alla direzione del campo.

La direzione parallela alla direzione del campo è una configurazione a minore energia quindi il sistema ha un'energia inferiore rispetto a quella che avrebbe in assenza di campo magnetico applicato. Questo perché il numero di nuclei ad energia inferiore risulta maggiore di quelli che possiedono maggiore energia.

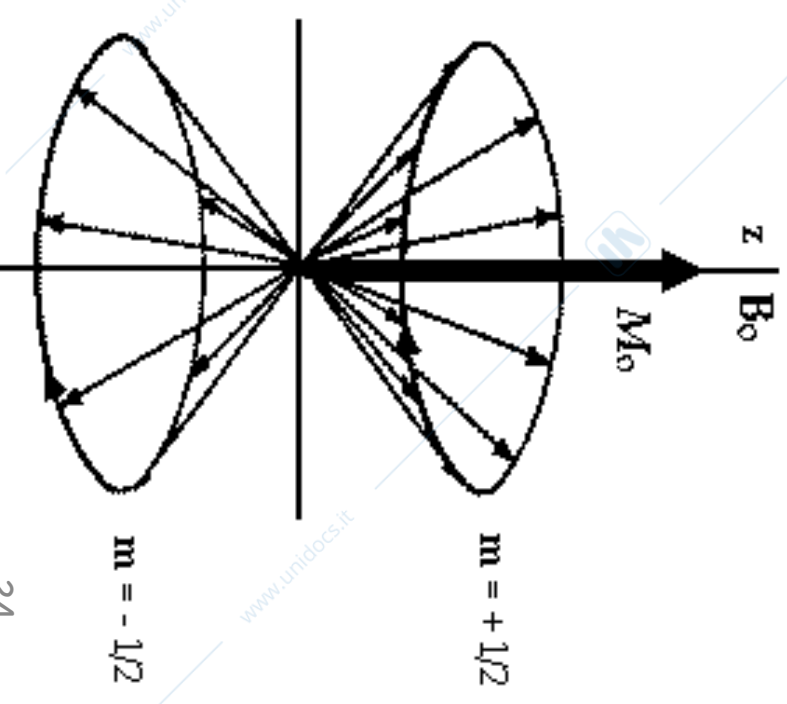
In realtà la differenza di nuclei nelle due direzioni è però piccolissima.

Ad esempio prendendo 1 milione di nuclei di Idrogeno a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a con $B_0 = 2\text{T}$ abbiamo: 499 997 atomi orientati in modo antiparallelo
500 003 atomi orientati parallelamente

Quindi un insieme di nuclei precece in lievissima maggioranza in orientazione parallela rispetto al campo magnetico applicato.

La magnetizzazione macroscopica è data dalla sommatoria dei singoli momenti magnetici per unità di volume:

$$\vec{M} = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i}{V}$$



I nuclei precedono tutti alla stessa frequenza, hanno però fasi diverse.

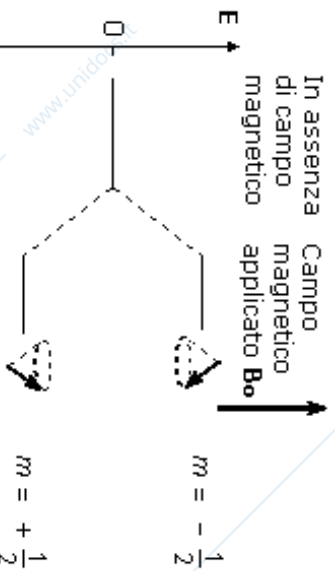
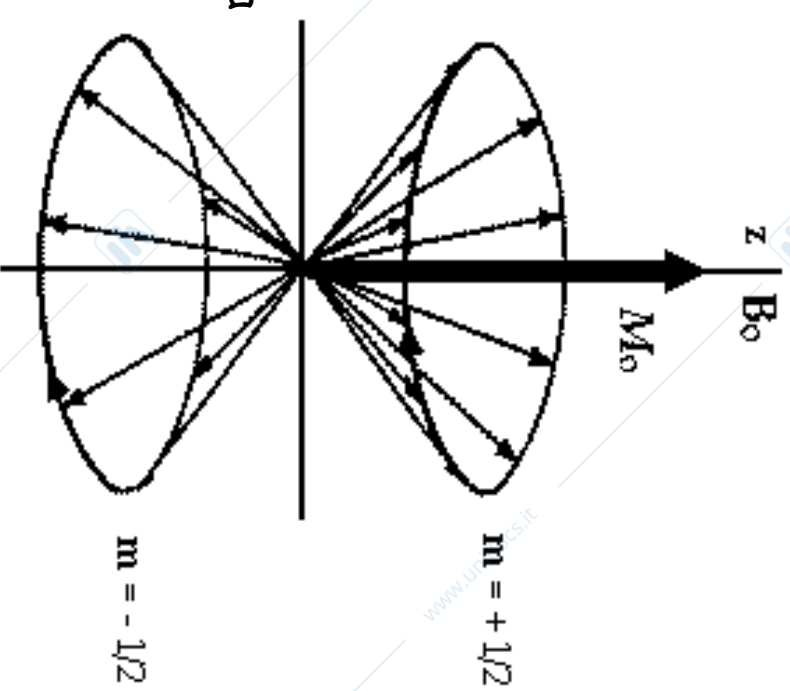
Dal momento che i nuclei sono distribuiti in modo casuale attorno all'asse z



$$M_x = M_y = 0$$
$$\vec{M} = M_z$$

Quindi in presenza del solo campo statico B_0 avremo una Magnetizzazione macroscopica lungo l'asse z che viene detta Magnetizzazione di equilibrio.

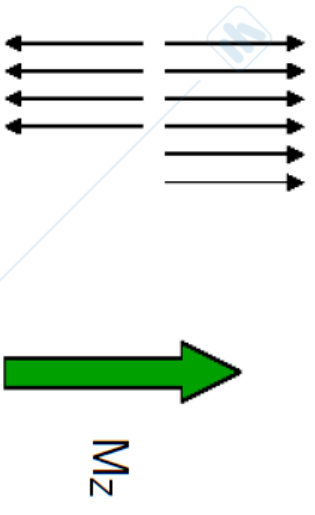
Questo modello corrisponde alla descrizione classica del fenomeno.



Da un punto di vista **quantistico** nel momento in cui applichiamo un campo magnetico B_0 abbiamo uno splitting dei livelli energetici. Un certo numero di nuclei occuperà il livello ad energia inferiore, un certo numero di nuclei occuperà il livello a energia superiore e quelli a energia minore saranno in lieve eccedenza. Si ha dunque una diminuzione di energia rispetto alla condizione in assenza di campo.

Quindi l'analogo quantistico della Magnetizzazione classica è rappresentato dalla differenza di nuclei che occupano i diversi stati di Spin.

Nelle condizioni descritte, quindi in presenza del solo campo magnetico statico B_0 , non viene misurato alcun segnale.



Come si ottiene il segnale?

Il campo magnetico oscillante B_1

Per ottenere il segnale è necessario fornire al sistema una perturbazione di tipo oscillante.

Quindi oltre al campo magnetico statico B_0 dobbiamo fornire un secondo campo magnetico B_1 che deve essere oscillante.

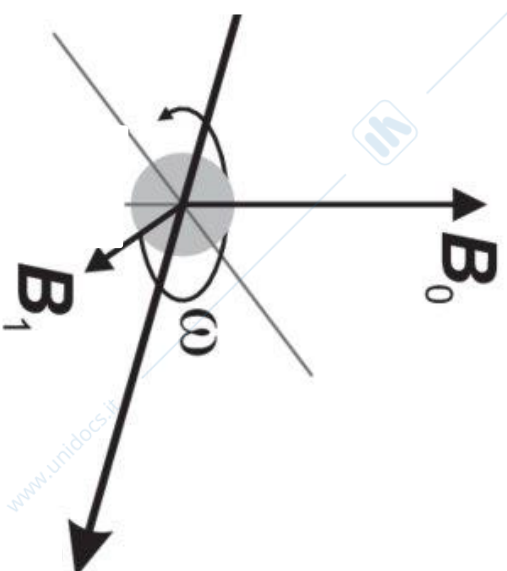
Grazie al campo B_1 possono avvenire le transizioni fra i livelli energetici ed è possibile misurare il segnale NMR.

Se un piccolo campo magnetico \vec{B}_1 viene applicato al sistema perpendicolarmente alla direzione del campo principale \vec{B}_0 ad un certo punto nel cammino compiuto durante il moto di precessione, il momento magnetico sperimenterà una combinazione dei campi magnetici \vec{B}_0 e \vec{B}_1 che tenderà a modificare l'angolo θ di una quantità $\delta\theta$.

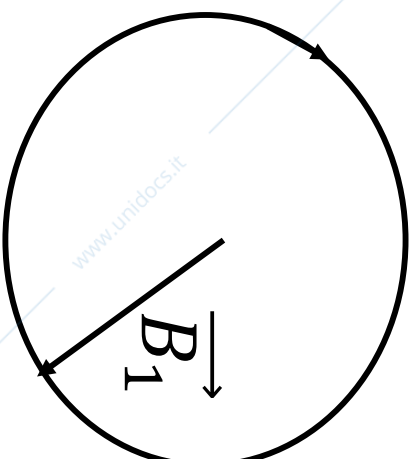
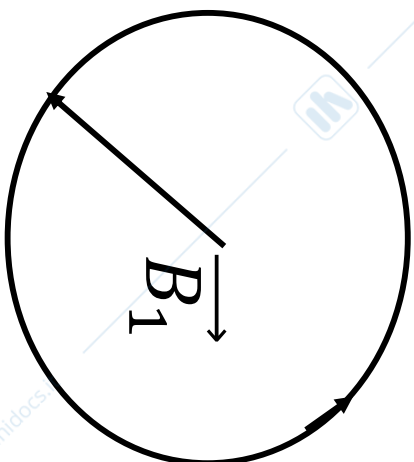
Tuttavia dopo una rotazione di 180° lungo il cammino di precessione, la combinazione dei due campi magnetici produrrà una variazione $-\delta\theta$, con una conseguente variazione totale dell'angolo di precessione pari a zero.

Al fine di modificare l'orientazione e quindi l'energia magnetica della particella è necessario che il campo secondario \vec{B}_1 ruoti in sincrono con la precessione del momento magnetico attorno a \vec{B}_0 .

In altre parole, la rotazione di \vec{B}_1 deve essere in risonanza con la precessione di Larmor attorno a \vec{B}_0 . Un campo magnetico di questo tipo è associato ad una polarizzazione circolare della radiazione di frequenza ν .



È importante sottolineare che un campo magnetico oscillante linearmente può essere visto come la sovrapposizione di due campi magnetici che oscillano in direzioni opposte.



In queste condizioni, solamente la componente che ruota nel verso corretto si sincronizzerà con la precessione del momento magnetico mentre l'altra componente non avrà alcun effetto. In pratica, viene fatta passare una corrente alternata attraverso una bobina montata perpendicolarmente rispetto al campo \vec{B}_0 in modo tale da produrre una corrente oscillante lungo l'asse della bobina stessa, che possiamo prendere come asse x. Vengono così generati due campi oscillanti di ampiezza $(B_1 \cos \omega t + B_1 \sin \omega t)$ e $(B_1 \cos \omega t - B_1 \sin \omega t)$. Quando ω corrisponde alla frequenza di risonanza, il momento magnetico assorbirà energia dalla bobina e si abbascerà verso il piano xy.

Una descrizione puramente classica predice dunque un assorbimento di energia di questo tipo (assorbimento continuo, non c'è alcuna quantizzazione in questa descrizione del fenomeno).

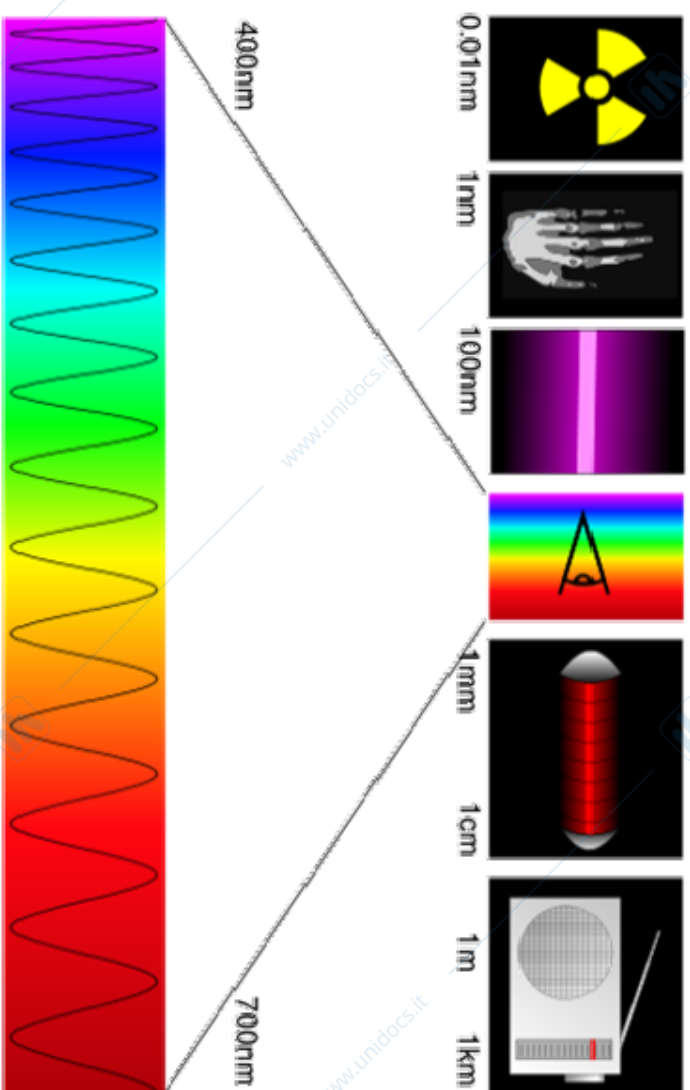
Il campo oscillante applicato è un campo a radiofrequenza.

Abbiamo visto che la frequenza di precessione di Larmor è infatti di questo ordine di grandezza.

Se pensiamo al fenomeno da un punto di vista quantistico la differenza di Energia fra i livelli di Spin è dell'ordine delle radiofrequenze.

Siamo quindi a frequenze bassissime in questa regione dello spettro elettromagnetico

Lo spettro elettromagnetico



Tipo di radiazione em.	Frequenza	Lunghezza d'onda
Onde radio	< 3 GHz	> 10 cm
Microonde	3 GHz – 300 GHz	10 cm – 1 mm
Infrarossi	300 GHz – 428 THz	1 mm – 700 nm
Luce visibile	428 THz – 749 THz	700 nm – 400 nm
Ultravioletti	749 THz – 30 PHz	400 nm – 10 nm
Raggi X	30 PHz – 300 EHz	10 nm – 1 pm
Raggi gamma	> 300 EHz	< 1 pm

Il fenomeno della Risonanza

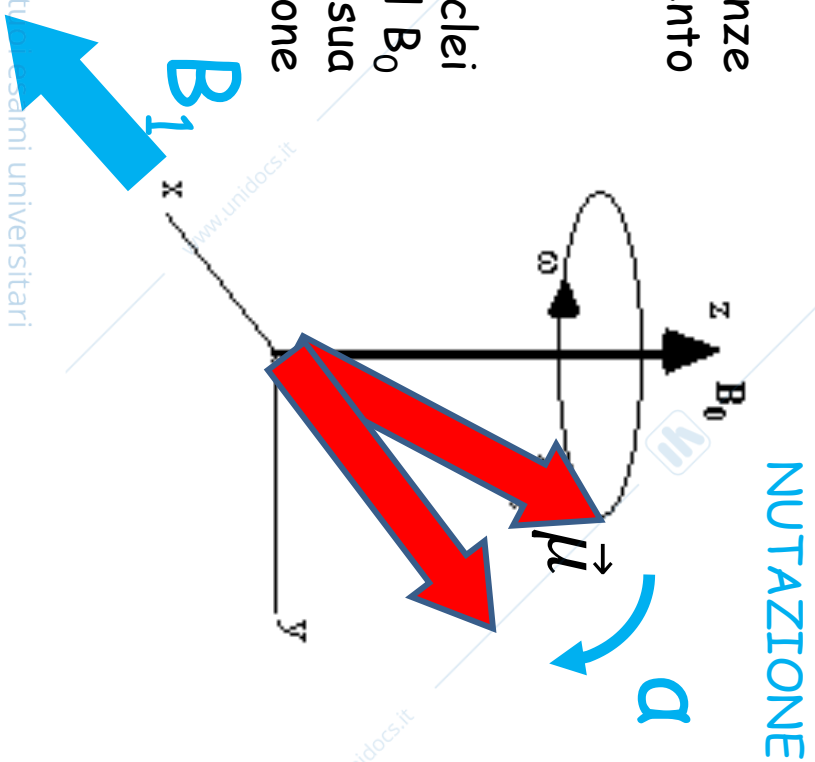
Applicando quindi un campo oscillante B_1 nella regione delle radiofrequenze abbiamo delle transizioni degli spin fra i diversi livelli energetici.

Per poter avere un buon segnale eroghiamo il campo oscillante B_1 lungo l'asse delle x quindi perpendicolarmente alla direzione del campo magnetico statico. Il campo B_1 è un campo oscillante linearmente polarizzato di frequenza pari alla frequenza di precessione di Larmor dei nuclei. Sarà quindi in risonanza con la precessione di Larmor attorno al B_0 .

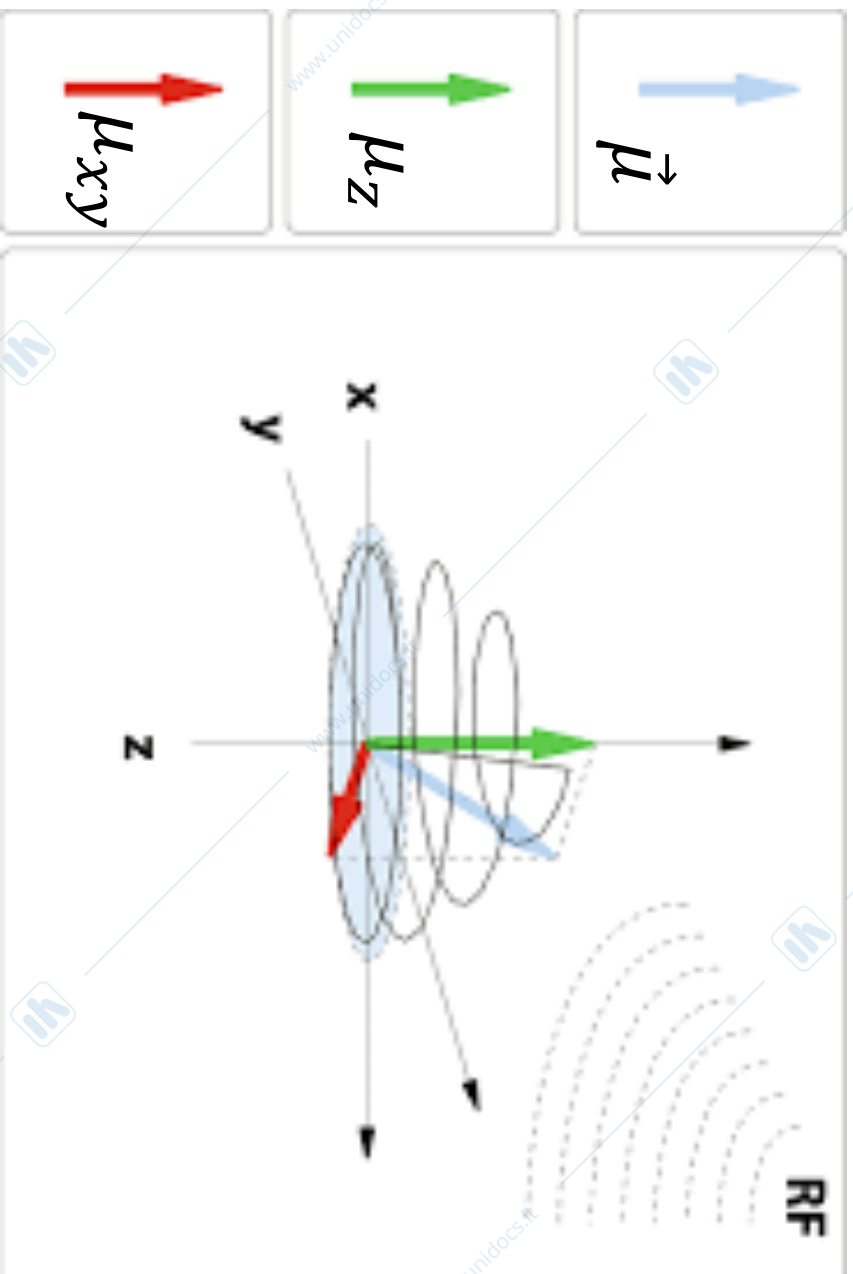
Per generare B_1 utilizziamo una bobina che genera corrente alternata lungo l'asse x .

L'applicazione del campo oscillante a radiofrequenze produce una variazione dell'orientazione del momento magnetico del nucleo.

In realtà la situazione è più complessa poiché i nuclei sono sottoposti all'azione simultanea di B_0 e B_1 . Il B_0 tende a far precedere i nuclei attorno alla sua direzione, mentre il B_1 tende a spostarli (variazione dell'angolo α o nutazione).



Quindi il nucleo si muove con un moto complesso dato dalla combinazione del moto di precessione col moto di nutazione. Il moto risultante è a spiraloide.



La velocità di questi due moti è molto diversa: la precessione è molto più veloce della nutazione.

Anche l'intensità dei due campi magnetici è molto differente: B_1 generalmente è circa 1000 volte meno intenso di B_0 .

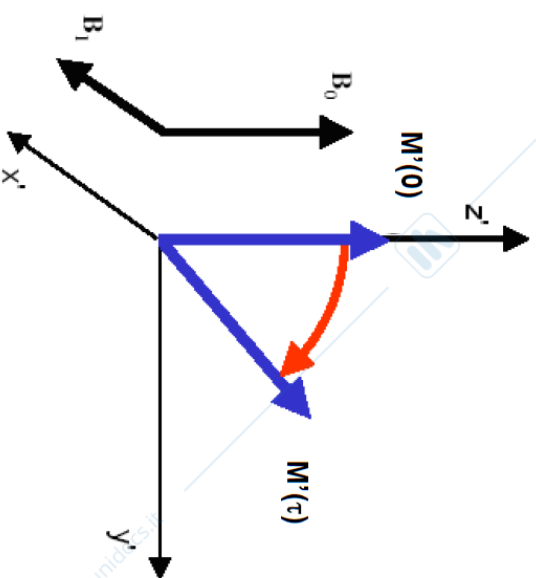
Quindi nel momento in cui forniamo B_1 il momento magnetico assorbe energia e assorbendo energia cambia la sua orientazione (tenderà a spostarsi verso il piano xy).

In questo modo si genera un Voltaggio lungo l'asse y dove viene posto un ricevitore che può misurare il segnale NMR.

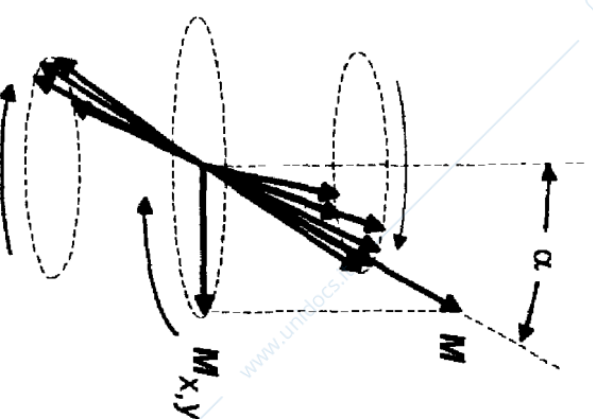
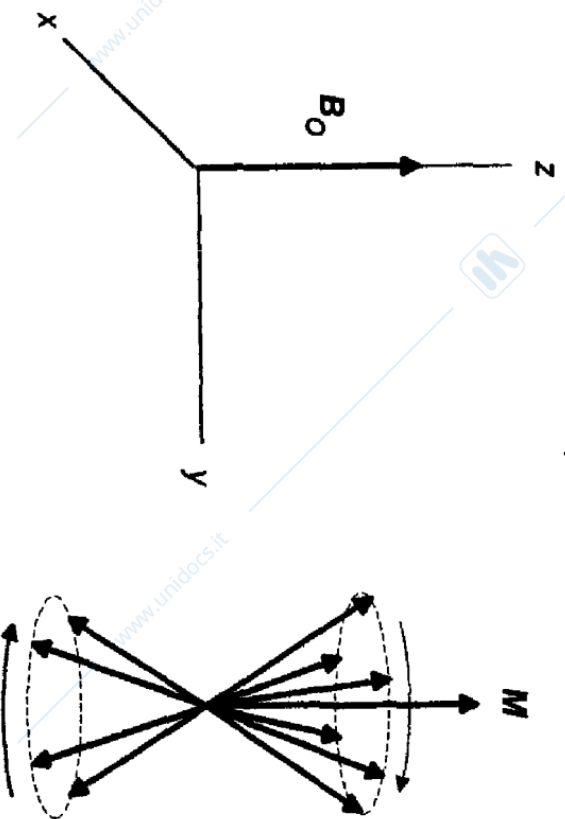
Classicamente il fenomeno rappresenta dunque un assorbimento continuo di energia che dura finché viene fornito il campo B_1 .

Per quanto riguarda il vettore di Magnetizzazione, sotto l'effetto del campo B_1 subirà anch'esso una rotazione di un certo angolo. Questo è l'effetto complessivo. Per comprendere a fondo il fenomeno è opportuno però considerare l'effetto del campo oscillante sui singoli nuclei.

Prima dell'applicazione del campo B_1 i nuclei precedono con la loro frequenza caratteristica attorno al B_0 ma sono completamente fuori fase, nel senso che sono orientati casualmente attorno all'asse z (M parallela all'asse z).



L'applicazione del campo B_1 produce una coerenza di fase dei momenti magnetici. Quindi il B_1 tende a mettere i momenti magnetici in fase fra loro. Essi si «centrano» e vanno a formare un fascio che precede tutto insieme.

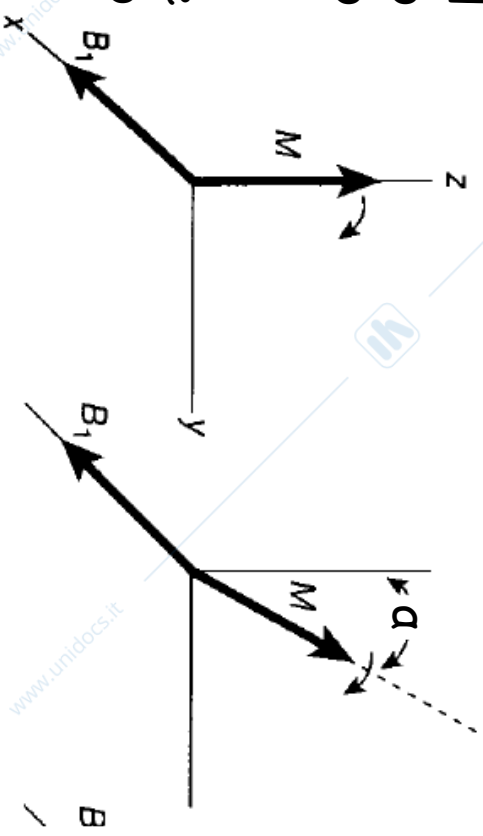


La descrizione del moto della Magnetizzazione risulta più semplice dal momento che come abbiamo detto il vettore subisce una rotazione di un certo angolo sotto l'azione del B_1 ed inizierà anch'esso a precedere attorno al B_0 con la frequenza caratteristica di Larmor.

La magnetizzazione in queste condizioni ha quindi delle componenti anche lungo gli assi x e y che dipenderanno dall'angolo che la Magnetizzazione forma con l'asse z:

$$M_{x,y} = \vec{M} \sin \alpha$$

L'angolo α dipende dalla potenza e dalla durata del campo magnetico oscillante B_1 . Il segnale NMR è generato proprio dall'oscillazione di $M_{x,y}$ e come vedremo il massimo di intensità del segnale si ottiene proprio quando $\alpha = 90^\circ$

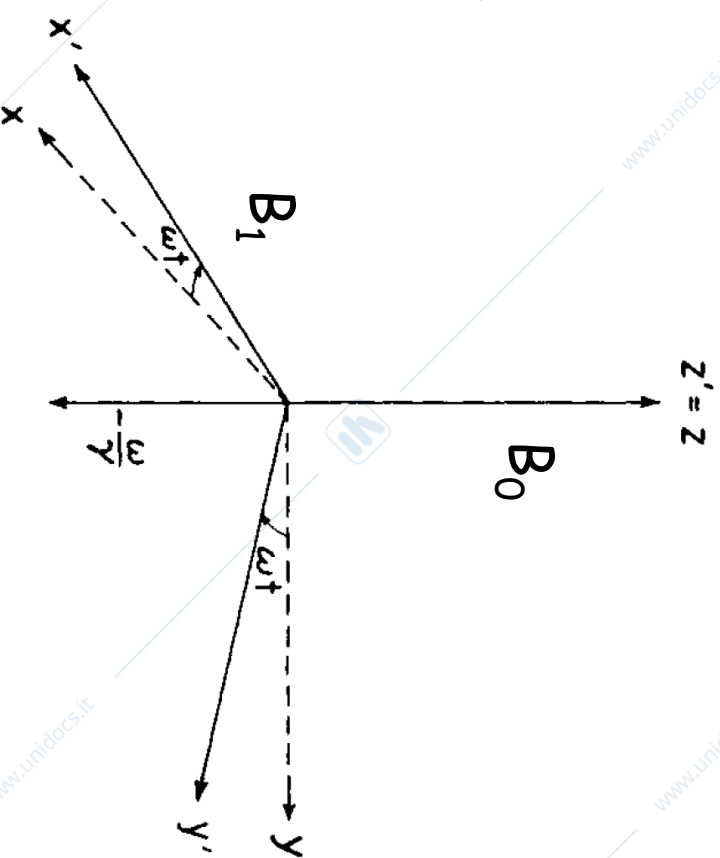
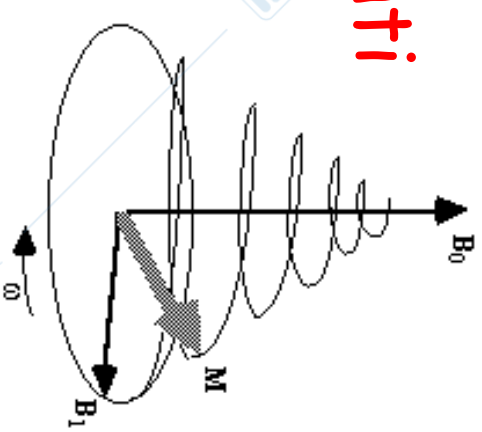


Il Sistema di Coordinate Ruotanti

La descrizione del moto classico di un momento magnetico nel fenomeno della risonanza magnetica nucleare può essere di gran lunga semplificata attraverso l'utilizzo di un sistema di coordinate ruotanti.

Questo sistema coincide inizialmente con il «sistema di coordinate di laboratorio» (che è fisso nel tempo) ma successivamente ruota attorno all'asse z con la stessa frequenza del campo a radiofrequenze B_1 .

Introdurre un sistema di coordinate ruotanti ci permette di semplificare la descrizione del moto poiché un osservatore solidale col sistema ruotante non osserva la componente del moto generata dalla precessione del momento magnetico attorno all'asse z .



Per dimostrare questo effetto è necessario mettere in relazione le derivate temporali di un vettore arbitrario nei due sistemi di riferimento.

Consideriamo una grandezza vettoriale \vec{F} che sia fissa nel sistema ruotante K' e ruoti con velocità angolare Ω in K .

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = \frac{\delta\vec{F}}{\delta t} + \Omega \times \vec{F}$$

Nel sistema fisso di laboratorio $\frac{d\vec{F}}{dt}$ (blue arrow)

Nel sistema ruotante $\frac{\delta\vec{F}}{\delta t}$ (pink arrow)

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + \Omega \times \vec{\mu}$$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B} = \vec{\mu} \times \gamma\vec{B}$$

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{B} + \Omega)$$

E' come se si generasse un ulteriore campo magnetico dovuto alla nutazione:

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \frac{\Omega}{\gamma}$$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$$

Scegliendo: $\Omega = -\omega$

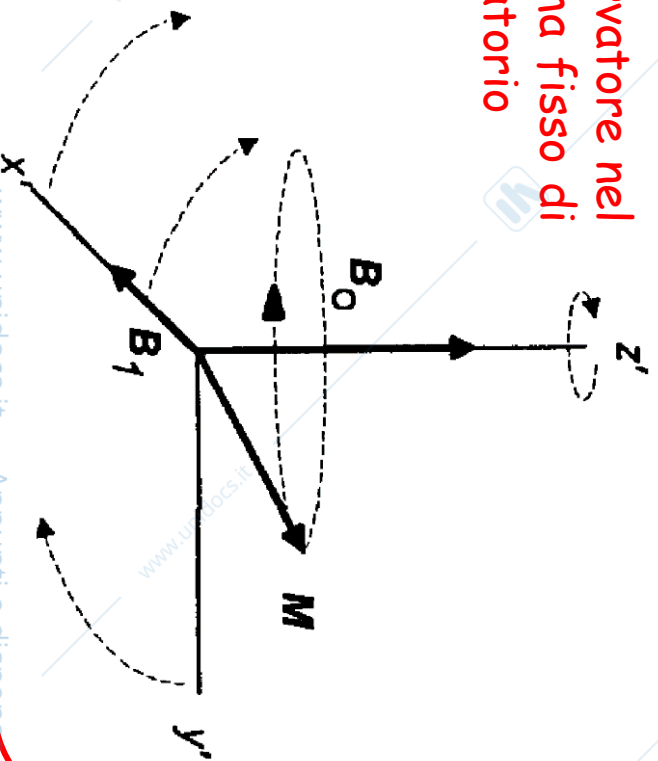
$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 - \frac{\omega}{\gamma} + \vec{B}_1$$

$$\omega = \gamma B_0$$

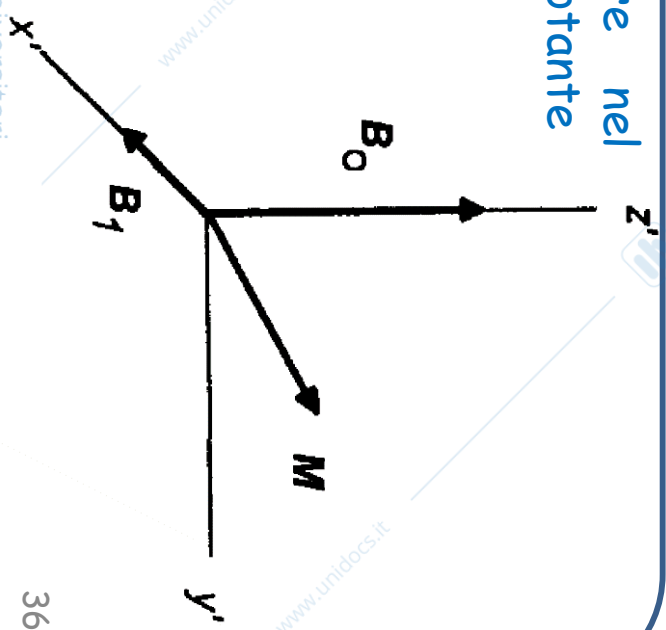
$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_1$$

Nel sistema di coordinante ruotanti è come se fosse presente solo il campo B_1 . In questo sistema di coordinate la Magnetizzazione e i momenti magnetici nucleari precessionano intorno a B_1 . La precessione intorno a B_0 non la vediamo poiché ruotiamo anche noi osservatori solidalmente al sistema di riferimento ruotante.

Osservatore nel sistema fisso di laboratorio

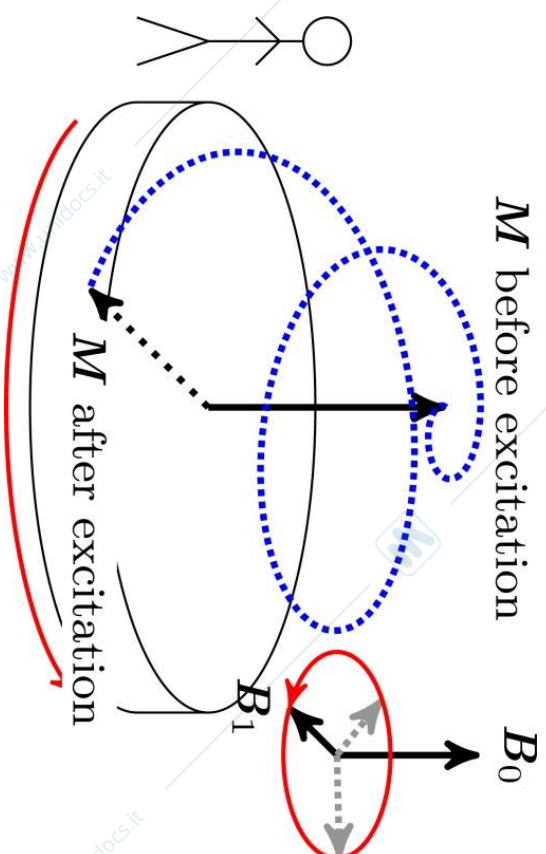
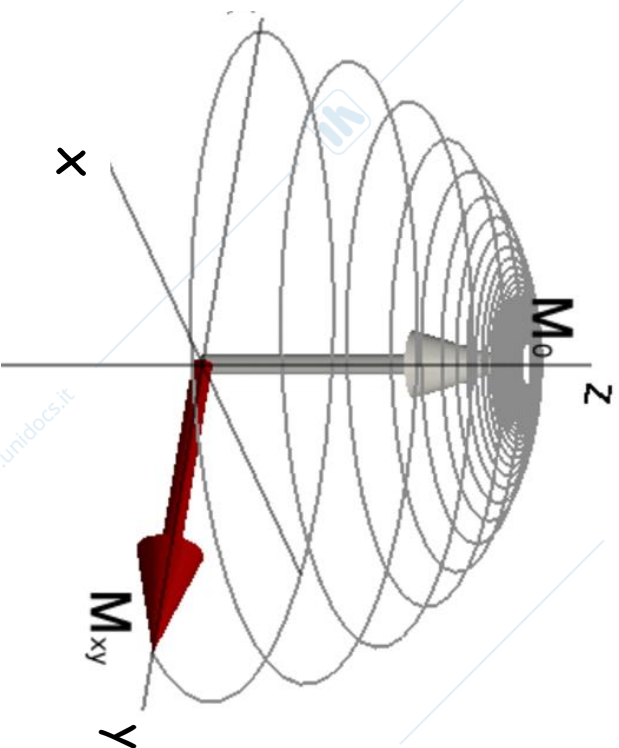


Osservatore nel sistema ruotante

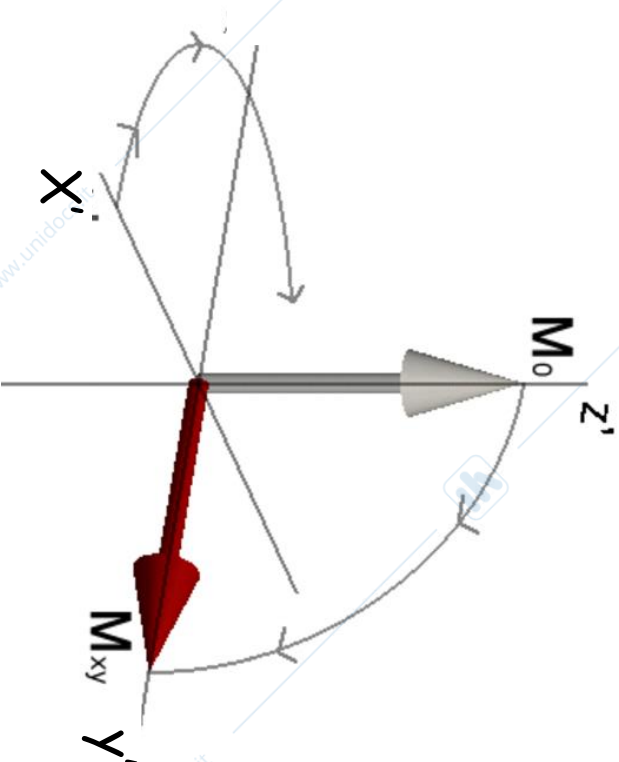


Supponiamo di aver portato attraverso l'applicazione di B_1 il vettore Magnetizzazione sull'asse delle y . La descrizione del moto nel sistema ruotante risulta di gran lunga più semplice.

SISTEMA FISSO



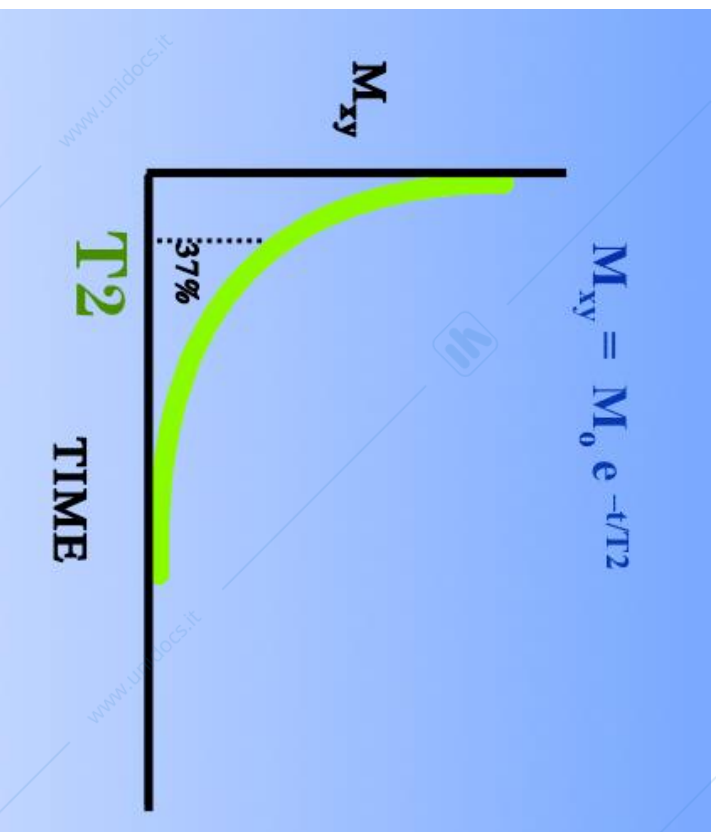
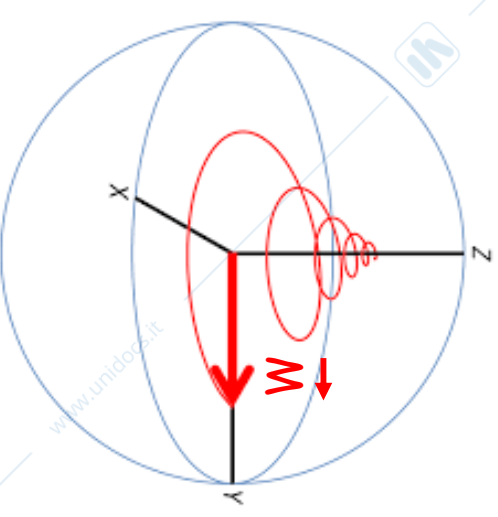
SISTEMA RUOTANTE



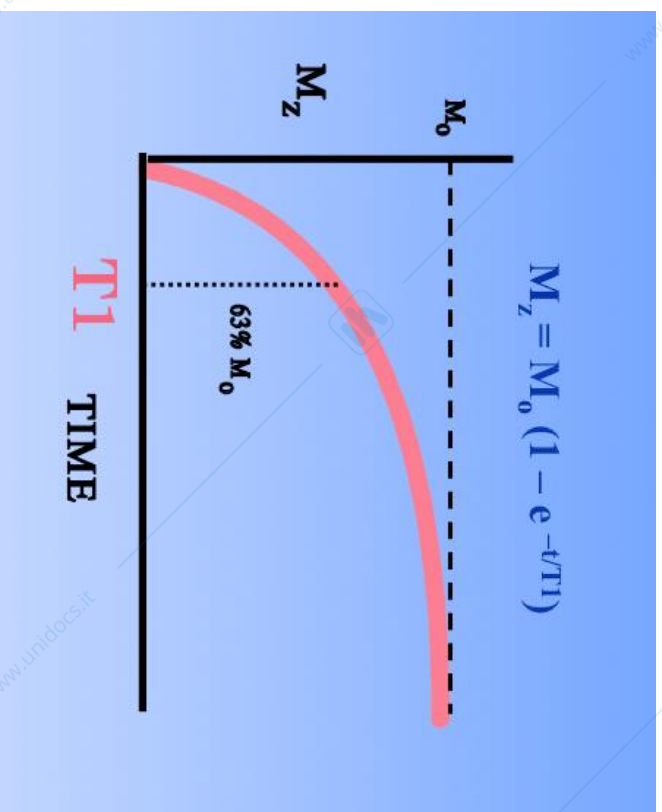
Meccanismi di Rilassamento

Cosa succede nel momento in cui spegniamo il campo magnetico a radiofrequenze B_1 ? Il sistema tenderà a tornare nella situazione di equilibrio che si ha quando è presente solo il campo magnetico statico B_0 .

Supponiamo di aver portato attraverso l'applicazione di B_1 il vettore Magnetizzazione sull'asse delle y che è l'asse lungo il quale misuriamo il segnale. Nell'istante in cui spegniamo B_1 ($t=0$) abbiamo quindi $M_{x,y} \neq 0$, $M_z = 0$



Il segnale si trova sul piano x,y e spegnendo il campo a radiofrequenze decade esponenzialmente nel tempo con una certa costante di tempo caratteristica T_2 chiamata **tempo di rilassamento trasversale o Spin-Spin**. Per tempi lunghi la componente xy tende quindi a zero.

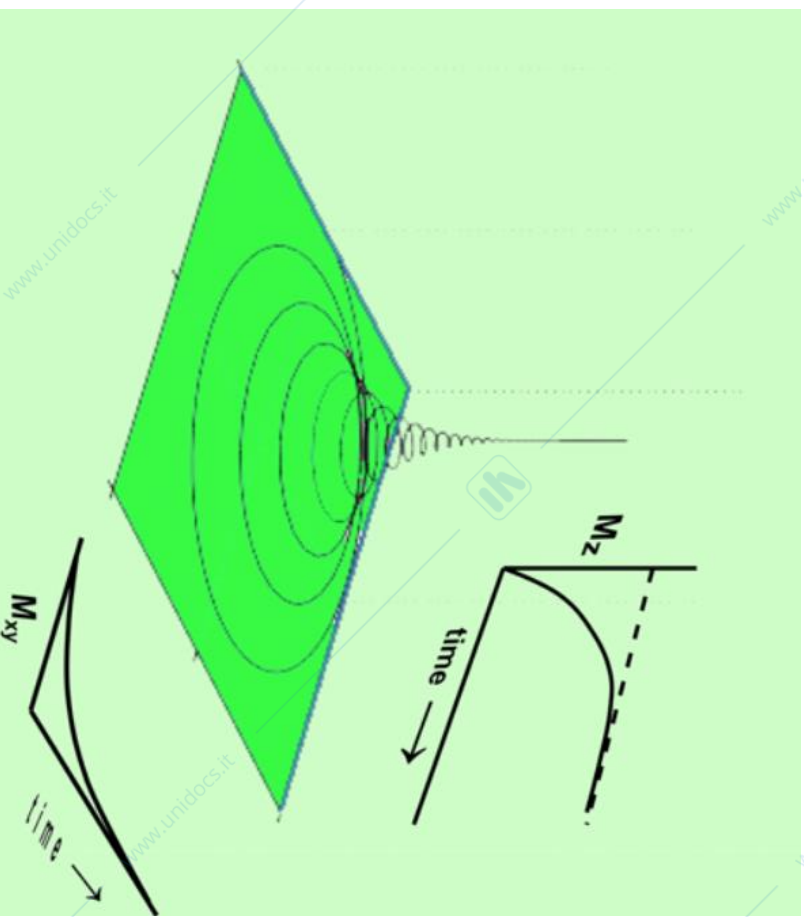
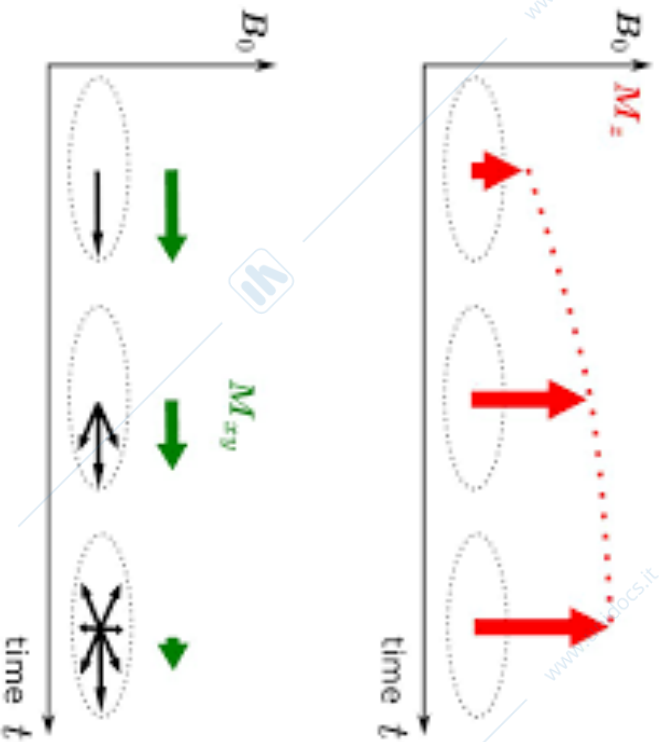


Per quanto riguarda la componente della Magnetizzazione M_z nel momento in cui spegniamo il campo B_1 essa deve crescere nel tempo fino al raggiungimento della situazione di equilibrio per tempi lunghi che corrisponde al recupero di tutta la Magnetizzazione lungo z. Questa situazione coincide alla condizione di equilibrio in presenza del solo campo magnetico statico B_0 . Non è possibile osservare la ricrescita di M_z attraverso il rilevatore che è posto lungo l'asse y.

Tuttavia sono stati effettuati degli esperimenti in cui si è visto che per sistemi in fase liquida il ritorno allo stato di equilibrio avviene tramite una crescita esponenziale della componente M_z della magnetizzazione con una certa costante di tempo caratteristica T_1 chiamata **tempo di rilassamento longitudinale o Spin-reticolo**.

I due processi di rilassamento avvengono simultaneamente e in generale con tempi diversi. T_1 risulta generalmente più lungo di T_2

Tramite l'applicazione del campo a radiofrequenze si genera dunque un segnale che viene registrato attraverso il detector. Il segnale decade esponenzialmente con una certa costante di tempo mentre la magnetizzazione risale lungo z fino a raggiungere lo stato di equilibrio. Questo comportamento è stato osservato sperimentalmente e possiamo rappresentarlo pittoricamente nel modo seguente:



Rilassamento Spin-Spin

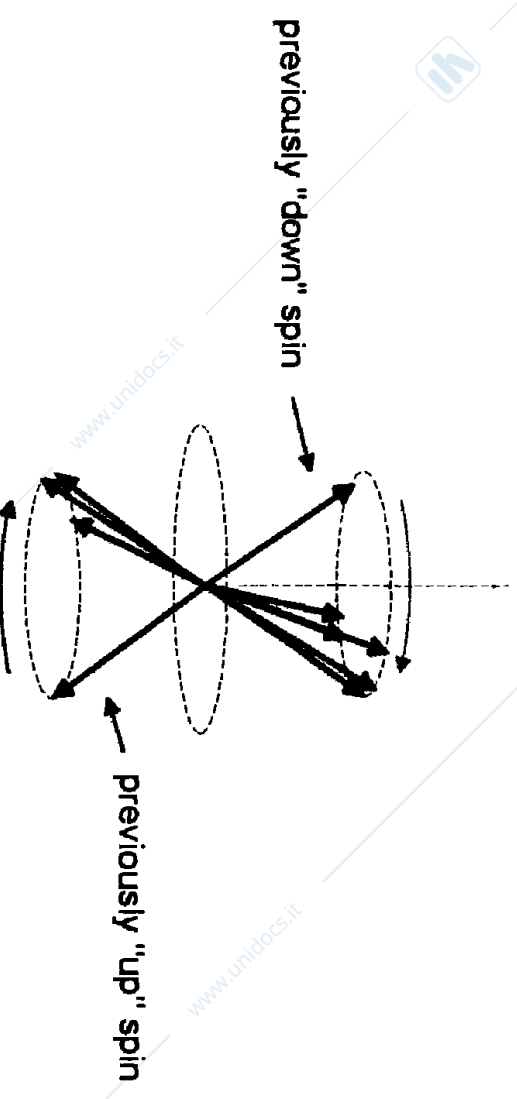
Fornire una descrizione completa a livello microscopico dei processi di rilassamento grazie ai quali si ritorna alla condizione di equilibrio è abbastanza complesso e quindi ci limiteremo a spiegare il fenomeno in modo semplificato.

Consideriamo innanzitutto il processo di rilassamento trasversale tramite il quale la componente M_{xy} decade esponenzialmente a zero. Affinché questo avvenga **le fasi degli Spin devono randomizzarsi**, devono divenire cioè nuovamente casuali come nella condizione di equilibrio precedente all'applicazione del campo B_1 . Uno dei modi in cui questo processo può verificarsi consiste in uno scambio di energia fra uno Spin up ed uno Spin down.

$$\uparrow \frac{1}{2} \quad \longrightarrow \quad \downarrow -\frac{1}{2}$$

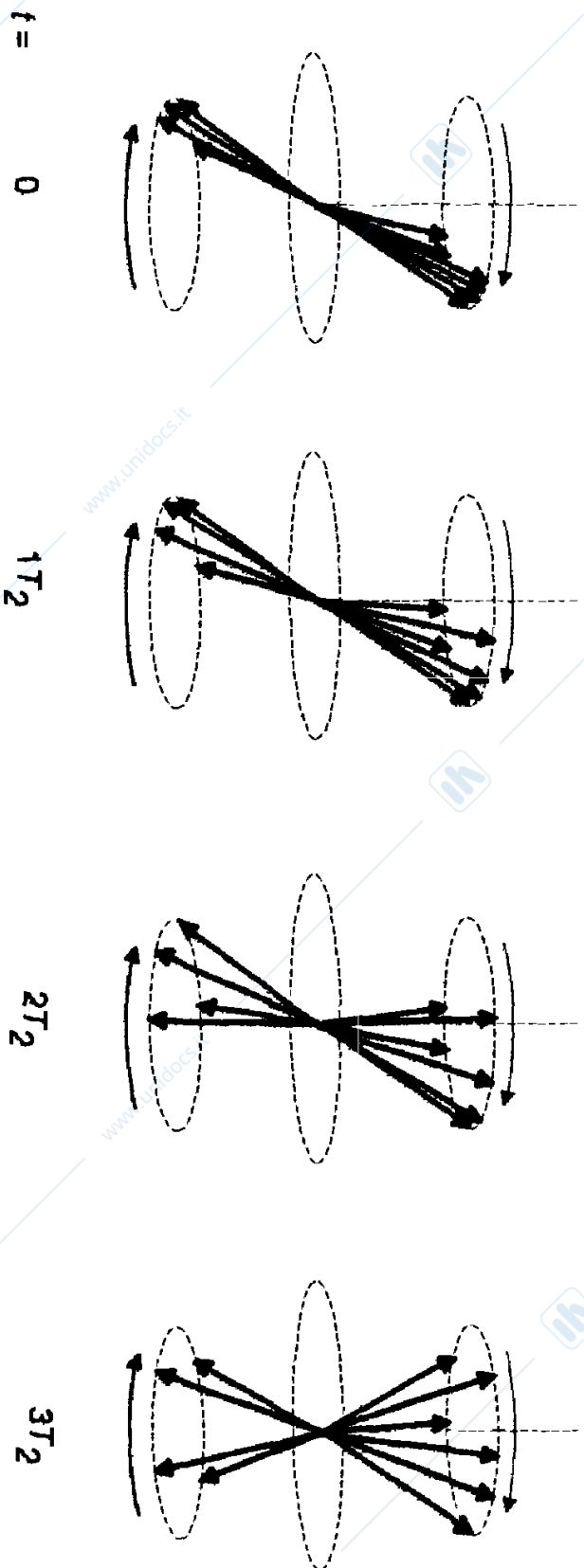
$$\downarrow -\frac{1}{2} \quad \longrightarrow \quad \uparrow \frac{1}{2}$$

In un processo di questo tipo non c'è alcuna variazione netta di energia e nessun effetto netto sulla componente M_z . Nonostante i due Spin si scambino l'orientazione (up e down) il nuovo stato di Spin ha una fase diversa rispetto a quello precedente. La ripetizione di questo processo con diverse coppie up-down avrà come effetto finale quello di rendere casuali le fasi degli Spin e quindi di portare a zero M_{xy} e con essa il segnale NMR.



Il rilassamento Spin-Spin può avvenire anche quando altri campi magnetici oscillanti presenti nelle vicinanze del nucleo interferiscono con il campo magnetico esterno statico B_0 . Alcuni nuclei sperimentano un campo magnetico leggermente superiore rispetto a B_0 mentre altri sperimentano un campo leggermente inferiore. I nuclei che si trovano nella regione del campo maggiore precedono in modo leggermente più veloce, mentre i nuclei nel campo leggermente minore precedono in modo leggermente più lento. In questo modo i nuclei si aprono a ventaglio con una conseguente randomizzazione delle loro fasi. $\rightarrow M_{xy}$ tenderà a zero senza alcun effetto di variazione netta di energia.

Lo stesso fenomeno avviene come conseguenza di piccole disomogeneità del campo magnetico B_0 applicato. Anche se in generale il campo applicato risulta abbastanza omogeneo piccole variazioni nella regione che contiene il campione fanno sì che i nuclei precedano con frequenze leggermente differenti portando ad uno sfasamento dei momenti magnetici.



Il rilassamento Spin-Spin è un meccanismo di tipo entropico poiché si evolve da un sistema ordinato (i momenti magnetici posti in fase dal B_1) ad un sistema disordinato (dopo lo spegnimento del B_1 , i momenti magnetici si sfasano).

Secondo Principio della Termodinamica: i sistemi (isolati) tendono spontaneamente a raggiungere una condizione di massima Entropia (disordine).

Rilassamento Spin-Reticolo

Secondo la Termodinamica i sistemi (N,P,T=costanti) tendono spontaneamente a minimizzare l'Energia Libera (di Gibbs).

L'Energia Libera è composta da due contributi: il contributo dell'Entropia (che compare con il segno meno nell'equazione) e il contributo dell'Entalpia che rappresenta il «contenuto termico» del sistema. Quindi l'Energia Libera è tanto minore (\rightarrow il sistema è tanto più stabile) quanto più è piccola la sua Entalpia e quanto più grande risulta la sua Entropia.

Principio variazionale

NPT

$$\frac{dG}{dt} \leq 0$$

Energia Libera di Gibbs

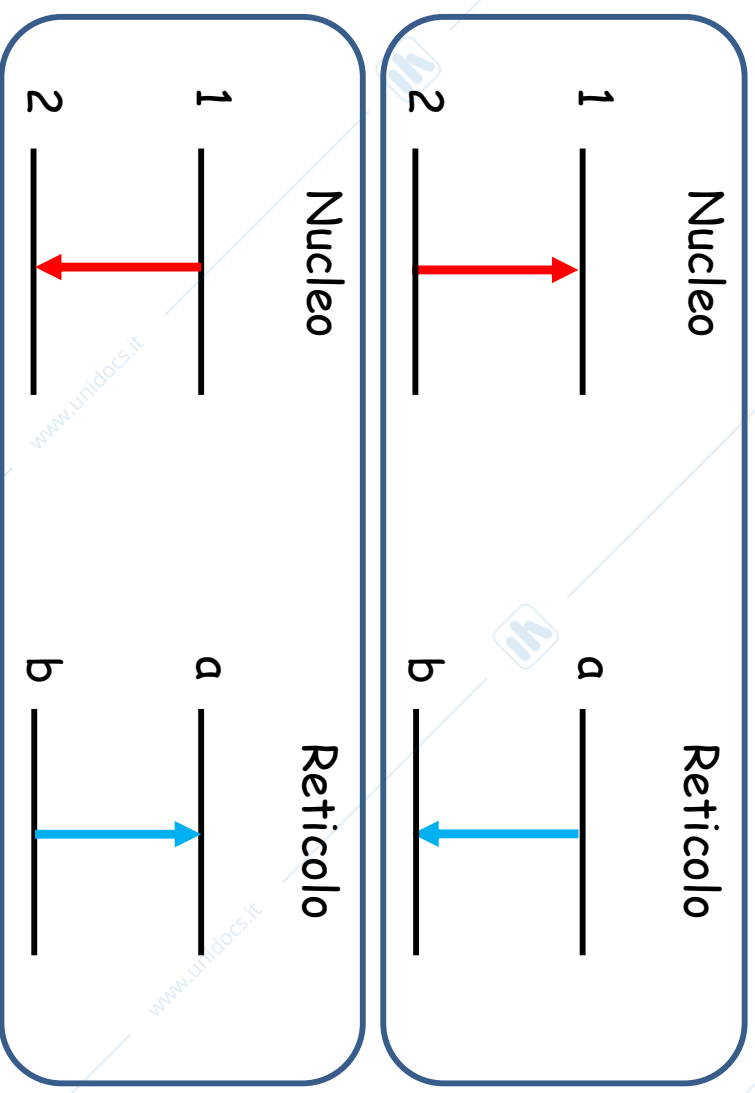
$$G=H-TS$$

Quando i momenti magnetici sono sottoposti ad un campo magnetico statico B_0 la distribuzione di Boltzmann di equilibrio degli Spin nucleari corrisponde alla configurazione di minima Energia libera (minima Entalpia e massima Entropia).

Qualsiasi altra distribuzione degli Spin avrà una Entalpia (e un'Energia Libera) maggiore. Se il nostro sistema si trova in una configurazione a maggiore Entalpia tenderà a tornare nello stato a più bassa Entalpia cedendo l'energia in eccesso al suo intorno.

Nell'ambito dell'NMR, questo intorno è detto reticolo ed è rappresentato da altri nuclei magnetici non identici che si trovano nelle vicinanze dei nuclei in esame (possono appartenere alla stessa molecola ma non necessariamente). Il reticolo può anche essere immaginato come un bagno termico infinito che può cedere o acquistare energia senza modificare la sua Temperatura.

Il meccanismo più importante per il rilassamento Spin-Reticolo coinvolge un'interazione diretta fra il momento magnetico del nucleo in esame e quelli degli altri nuclei del reticolo. Dato che i nuclei del reticolo effettuano moti periodici di rotazione e traslazione, i campi magnetici locali generati dai loro momenti magnetici oscilleranno alle stesse frequenze. Quando la frequenza di uno di questi moti eguaglia la frequenza di Larmor del nucleo in esame ci può essere un trasferimento di Energia fra i due nuclei.

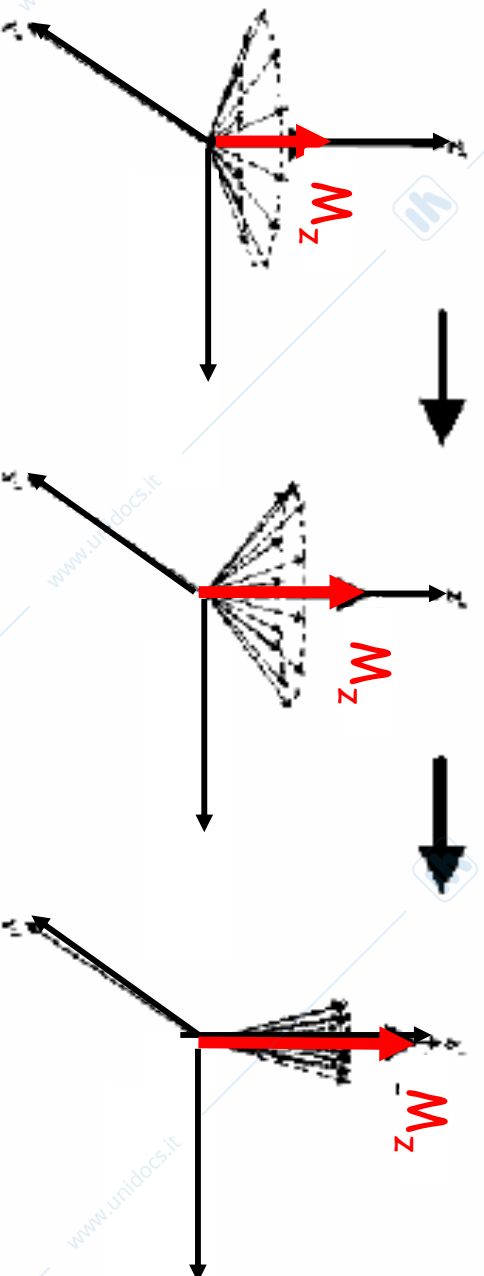


Il nucleo può quindi assorbire Energia dal reticolo o cedere Energia al reticolo.

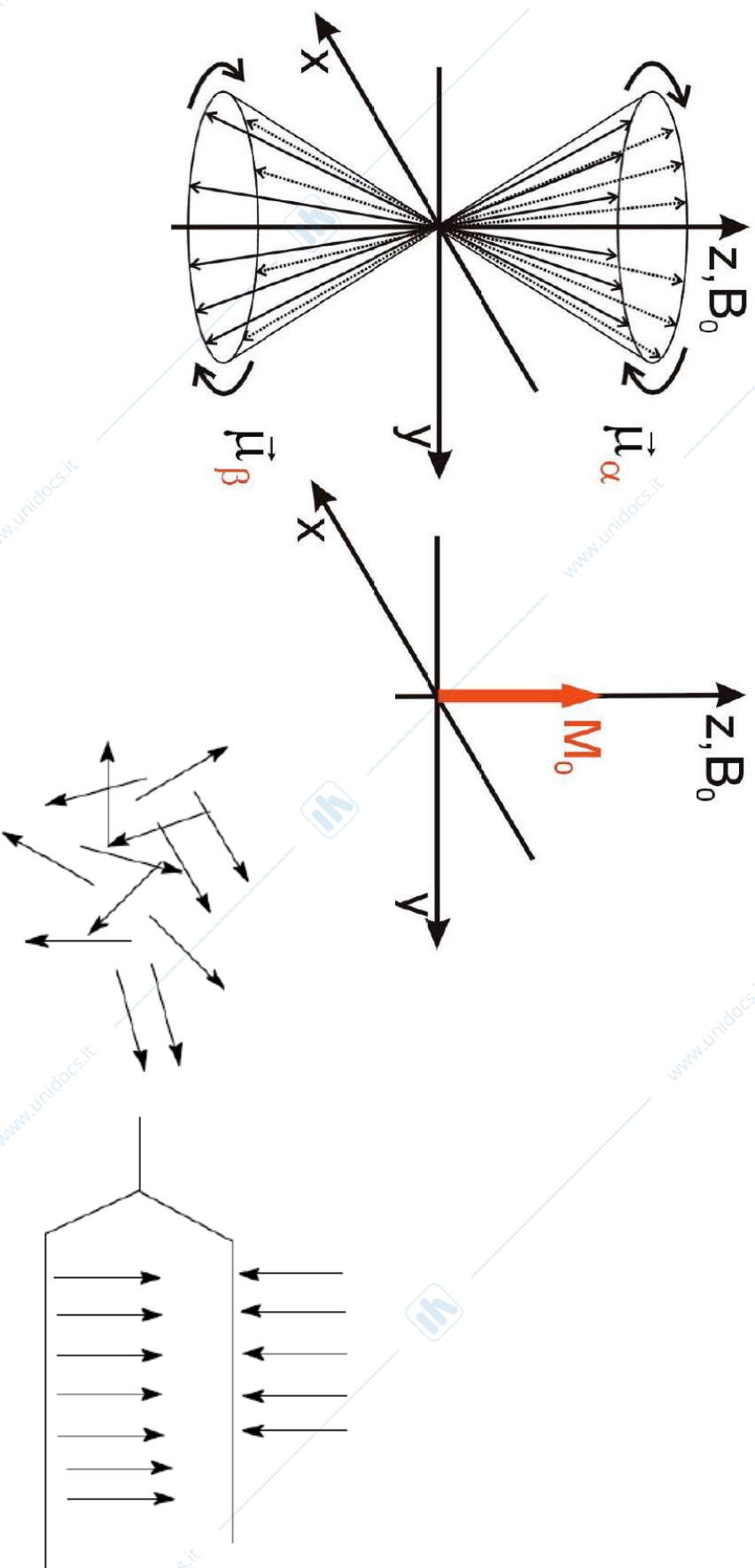
Questi scambi di Energia continuano con una velocità correlata al T_1 fino a che non viene ristabilita la condizione di equilibrio.

Quindi il rilassamento Spin-Reticolo deriva dall'esistenza di campi magnetici oscillanti locali che corrispondono alla frequenza di risonanza. La sorgente primaria di questi campi sono altri nuclei magnetici. A causa del «tumbling» molecolare ciascun magnete nucleare che si muove genera un campo magnetico e se questo campo magnetico ha la frequenza corretta ci può essere un trasferimento di Energia.

Si avrà quindi un recupero (recovery) della magnetizzazione M_z .



Il meccanismo di rilassamento Spin-Reticolo è anche il meccanismo tramite il quale viene generato l'eccesso iniziale di nuclei con Spin = $\frac{1}{2}$ nel momento in cui si applica il campo magnetico statico B_0 . In assenza di B_0 tutti gli Spin hanno la stessa Energia. Applicando il campo B_0 al campione si crea una Magnetizzazione lungo l'asse z poiché gli Spin si vanno a distribuire nei due livelli di Spin nucleare trasferendo Energia ai nuclei magnetici che si muovono nell'intorno dei nuclei in esame. In questo modo si crea il rapporto iniziale di equilibrio fra gli Spin $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ del sistema.



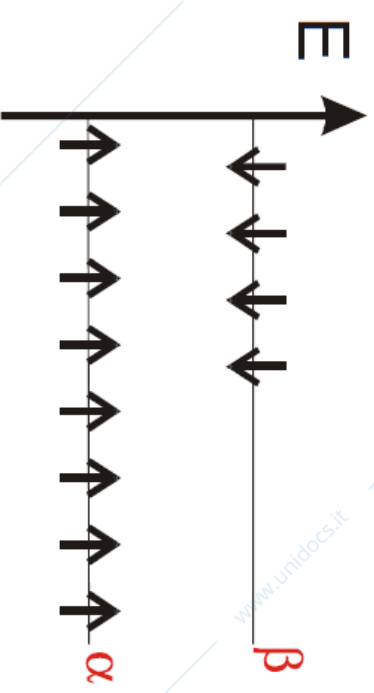
La Saturazione

Applicando il campo magnetico B_1 vengono promosse le transizioni fra i due livelli di Spin nucleare $\uparrow \frac{1}{2}$ \rightarrow $\downarrow -\frac{1}{2}$ e $\downarrow -\frac{1}{2}$ \rightarrow $\uparrow \frac{1}{2}$

Le transizioni $\alpha \rightarrow \beta$ e $\beta \rightarrow \alpha$ sono equiprobabili; irradiando con B_1 alla frequenza di risonanza avvengono entrambi i tipi di transizioni:

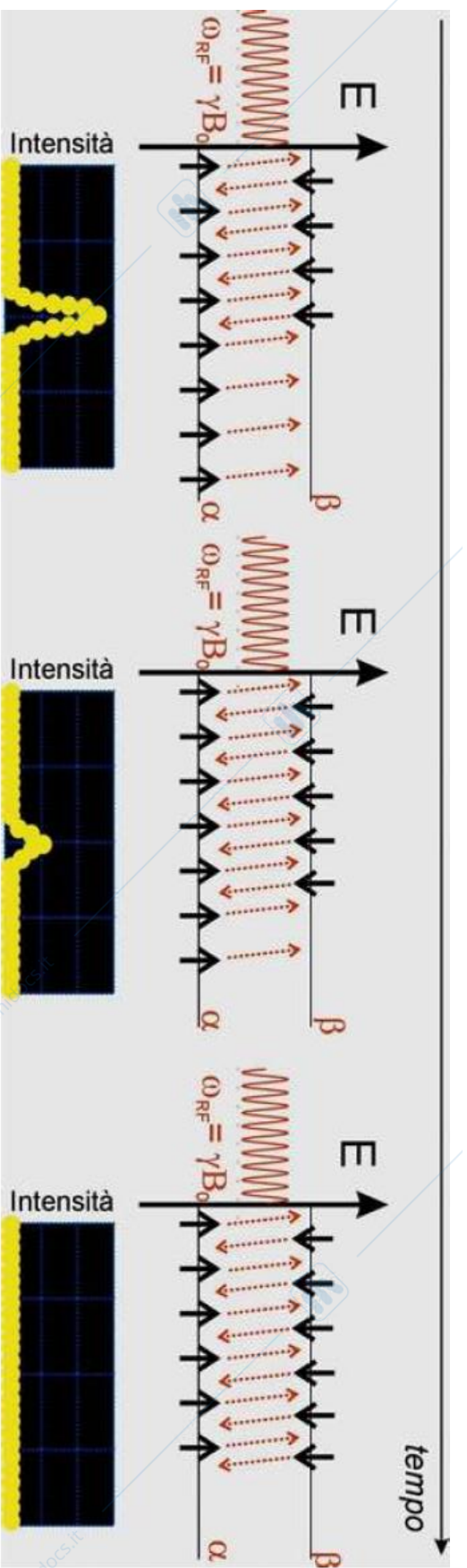
Transizione $\alpha \rightarrow \beta$: (bassa \rightarrow alta energia): assorbimento energia

Transizione $\beta \rightarrow \alpha$ (alta \rightarrow bassa energia): emissione energia



Dato che lo stato con Spin $\frac{1}{2}$ risulta inizialmente più popolato ci saranno più transizioni $\alpha \rightarrow \beta$ che $\beta \rightarrow \alpha$ con assorbimento netto di energia. Tale assorbimento è misurabile e dà origine al segnale NMR.

Se l'irradiazione però continua, i livelli energetici diventeranno equipopolati e non si osserverà più alcun assorbimento di energia: si giunge alla saturazione ed il segnale NMR scompare!



Lo stato in cui la velocità di assorbimento e di emissione sono uguali (la popolazione dei due livelli è uguale) viene detto stato di saturazione. In queste condizioni non si ha alcun segnale NMR.

Questa situazione viene superata grazie ai meccanismi di rilassamento Spin-Reticolo che tendono a riportare la magnetizzazione nella sua condizione di equilibrio con un eccesso di nuclei nello stato di Spin=1/2. In questa condizione l'assorbimento può nuovamente avere luogo.