

Fisica Generale III con Laboratorio

Campi elettrici e magnetici nella materia

Lezione 6

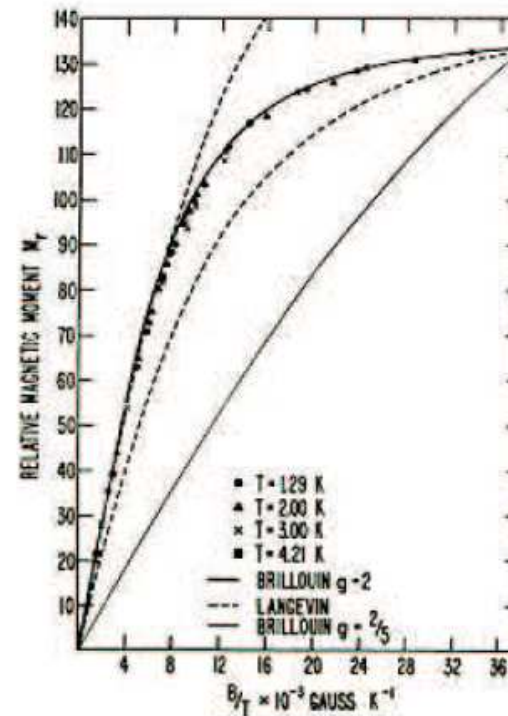
Cenni a paramagnetismo quantistico e risonanza magnetica

Puzzles e soluzioni

Accordo insoddisfacente fra dati e funzione di Langevin per i paramagneti:
Non si possono fittare le curve di magnetizzazione con la funzione di Langevin

Es.: $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - Paramagnetico

La curva che va bene *non* segue la funzione di Langevin



Problema legato alla quantizzazione del momento angolare

Rapporto giromagnetico

Classicamente: solo mom. angolare orbitale

Quantisticamente: anche mom. angolare di spin

Entrambi contribuiscono al momento magnetico totale di ogni elettrone atomico

$\gamma = \frac{e}{2m}$ rapporto giromagnetico per l'elettrone

$$\mu_{orb} = -\frac{e}{2m}L = g_o\gamma L, \quad g_o = 1$$

$$\mu_{spin} \cong -2\frac{e}{2m}S = g_e\gamma S, \quad g_e \cong 2$$

Fattore ≈ 2 'misterioso' (spiegato con la Mecc. Quantistica Relativistica)

Momento angolare in MQ - I

Grandezza fisica quantizzata: Vettore (come in meccanica classica) \mathbf{J}

Modulo di \mathbf{J}

Valori possibili:

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad J = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, \dots$$

Direzione di \mathbf{J}

Unica cosa che si puo' dire:

Fissata una direzione nello spazio (= asse z per convenzione),
la proiezione di \mathbf{J} lungo z assume i soli possibili valori

$$J_z = m_J \hbar, \quad m_J = -J, -(J-1), \dots, +(J-1), +J$$

→ Invece di $|\mathbf{J}|$, J_z si ragiona in termini di J, m_J

Momento angolare in MQ - II

Inoltre:

Momento angolare orbitale

→ Unici possibili valori sono solo gli interi

→ $L = 0, 1, 2, \dots$

Momento angolare di spin

→ Unico possibile valore e' $1/2$

→ $S = 1/2$

Inoltre:

La proiezione di L, S su una direzione data (qualsiasi) puo' assumere i soli valori

$$m_L = \underbrace{-L, -(L-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, +(L-1), +L}_{2L+1 \text{ valori in tutto}} \text{ per } L$$

$$m_S = \underbrace{-1/2, +1/2}_{2S+1 (=2) \text{ valori in tutto}} \text{ per } S$$

Momento angolare in MQ - III

Per cio' che riguarda il momento angolare, lo stato di un elettrone atomico e' specificato dai valori dei numeri quantici:

$L = 0, 1, 2, \dots$ Mom. angolare orbitale

$M = -L, \dots, +L$ Componente di L lungo z

$S = 1/2$ Mom. angolare di spin

$m = -1/2, +1/2$ Componente di S lungo z

Il momento angolare totale J si costruisce sommando vettorialmente L ed S , secondo regole quantistiche non intuitive:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$$m_J = m_L + m_S$$

Momento magnetico in MQ - I

L, S numeri puri:

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

$S = \frac{1}{2}$ semi-intero

Unita' di mom. di dipolo magnetico per l'elettrone:

$\gamma\hbar = \frac{e\hbar}{2m} \equiv \mu_B$ Magnetone di Bohr

$\rightarrow \mu_{orb} = -g_o\mu_B L, \mu_{spin} = -g_e\mu_B S$

g fattore di Lande':

$g_o = 1, g_e \cong 2$

Momento magnetico in MQ - II

Per un elettrone atomico:

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad \text{approssimando } g_s \approx 2$$

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_B g \mathbf{J}, \quad g \text{ fattore di Lande' atomico}$$

\mathbf{J} dipende in modo non banale da \mathbf{L}, \mathbf{S}

g dipende dallo stato di momento angolare dell'elettrone
Calcolo non immediato

En. magnetostatica:

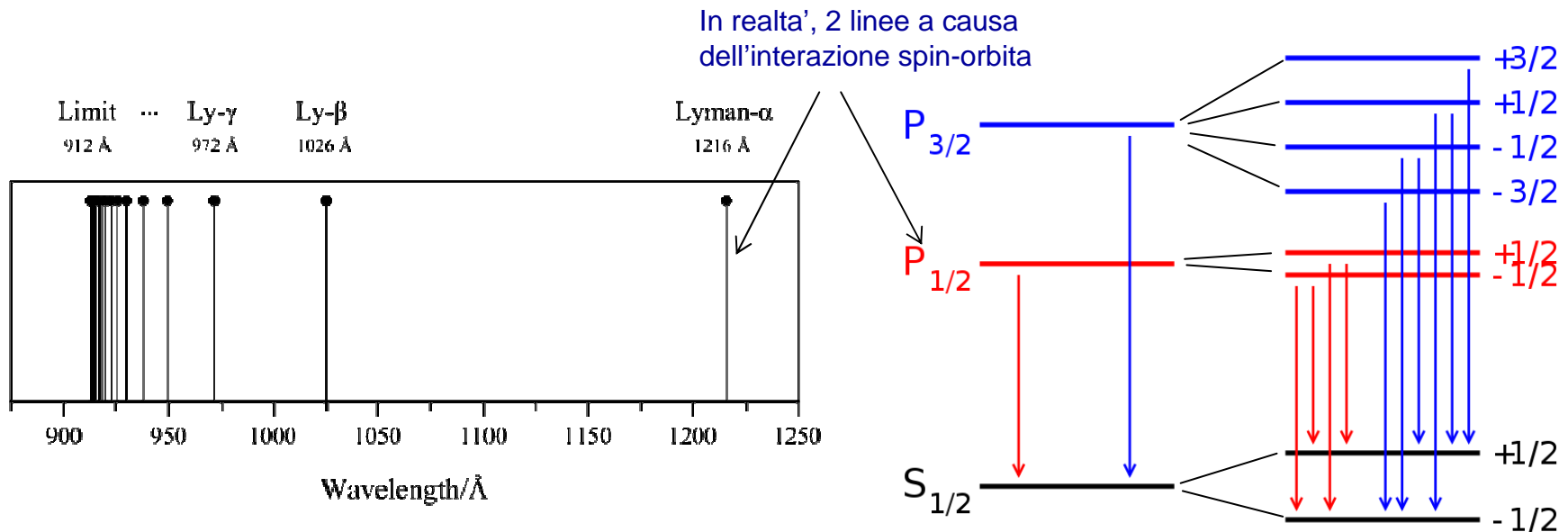
Energia aggiuntiva dell' elettrone atomico in presenza di \mathbf{B}

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$$

$$\rightarrow \Delta E = g \mu_B m_J B, \quad m_J = -J, \dots, +J$$

Momento magnetico in MQ - III

Ogni livello elettronico si divide, in presenza di B , in $2J+1$ sottolivelli equispaziati di $g\mu_B B$ (Zeeman splitting)



Serie di Lyman

Splitting delle linee Ly- α
 $B = 0$ $B \neq 0$

Paramagnetismo quantistico - I

Calcolo classico (v. prima):

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\iint_{\Omega} \mu_z \frac{dn}{d\Omega} d\Omega}{\iint_{\Omega} \frac{dn}{d\Omega} d\Omega} = \frac{\int_{-1}^{+1} \mu \cos \theta e^{\frac{\mu \cos \theta B}{kT}} d(\cos \theta)}{\int_{-1}^{+1} e^{\frac{\mu \cos \theta B}{kT}} d(\cos \theta)}$$

Versione quantistica:

La proiezione di $\boldsymbol{\mu}$ sull'asse z ($\parallel \mathbf{B}$) e' quantizzata

→ Integrale su $\cos \theta$ diventa somma su possibili valori (discreti) di m_J

$$\rightarrow \langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^{+J} g \mu_B m_J e^{\frac{g \mu_B m_J B}{kT}}}{\sum_{m_J=-J}^{+J} e^{\frac{g \mu_B m_J B}{kT}}}$$

Paramagnetismo quantistico - II

Definendo

$$y = \frac{g\mu_B JB}{kT}$$

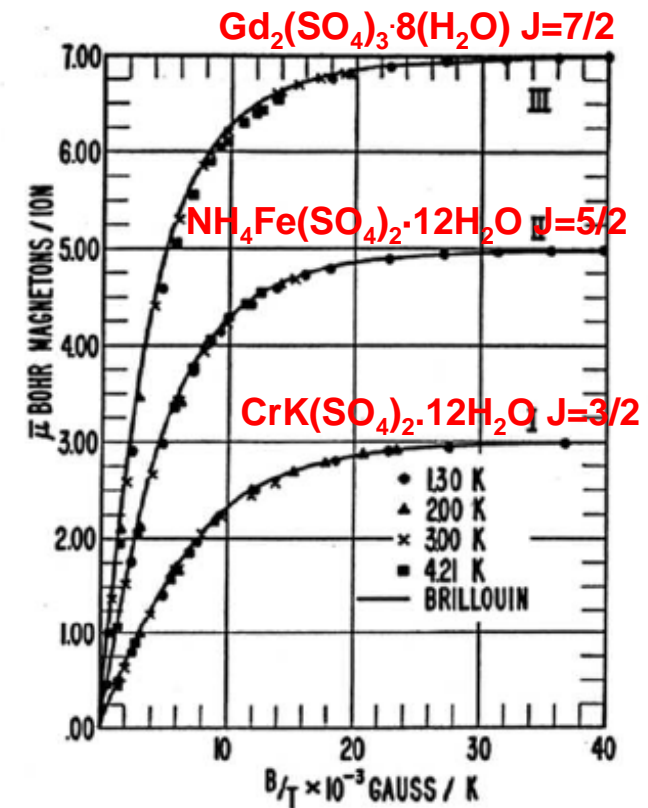
$$\rightarrow M_J(B, T) = n \frac{\sum_{m_J=-J}^{+J} g\mu_B m_J e^{m_J y}}{\sum_{m_J=-J}^{+J} e^{m_J y}} = ng\mu_B JB_J(y)$$

$B_J(y)$ funzione di Brillouin:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)y}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J}$$

Notare:

$$\lim_{J \rightarrow \infty} B_J(y) = \coth(y) - \lim_{J \rightarrow \infty} \frac{1}{2J \tanh \frac{y}{2J}} = \coth(y) - \frac{1}{y} = L(y)$$



Magnetismo quantistico

Altri effetti quantistici

1) Paramagnetismo di Pauli

Una delle prime applicazioni del principio di esclusione
Contributo alla suscettività dal momento magnetico di spin in un gas
di elettroni liberi (metallo), trascurando il moto orbitale

2) Diamagnetismo di Landau

Inclusione del moto orbitale nel calcolo precedente

Spiegabili solo con la MQ (non trattati)

Risonanza magnetica: classica - I

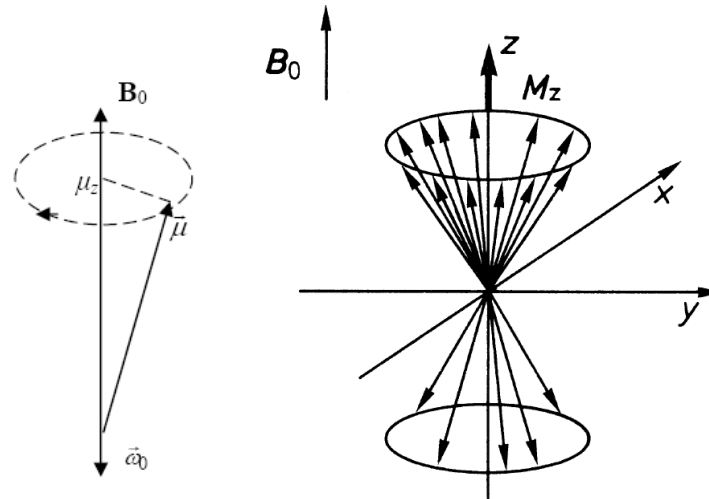
Insieme di dipoli magnetici (es. elettroni atomici) immersi in un campo \mathbf{B}_0 esterno: precessione di Larmor.

Eq. del moto:

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

Frequenza di Larmor:

$$\omega_L = \gamma B_0 = \frac{\mu}{L} B_0$$



Ogni dipolo precessa attorno alla direzione di \mathbf{B}_0 alla frequenza di Larmor, indipendentemente dalla sua orientazione rispetto al campo.

La sua energia magnetica dipende invece dall'orientazione, ed è data come al solito da

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

Risonanza magnetica: classica - II

Applicando un secondo campo magnetico \mathbf{B}_1 , rotante nel piano xy a frequenza ω , il campo totale visto dal dipolo generico sarà:

$$\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_1(t) + \mathbf{B}_0 = B_1 (\cos \omega t \hat{\mathbf{i}} + \sin \omega t \hat{\mathbf{j}}) + B_0 \hat{\mathbf{k}}$$

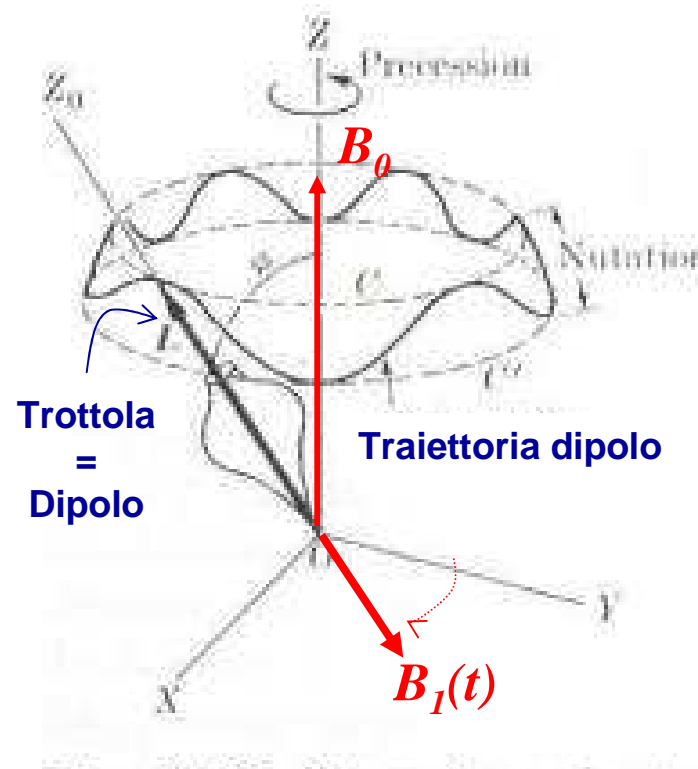
Ci aspettiamo che in queste condizioni il dipolo precessa attorno a \mathbf{B} piuttosto che a \mathbf{B}_0 .

$$\gamma \boldsymbol{\mu} \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)) = \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}$$

Se inizialmente precessava attorno a \mathbf{B}_0 , attraverso un moto a spirale alla fine si assesta a precessere attorno a $\mathbf{B}(t)$: il moto del dipolo in queste condizioni consiste in *precessione + nutazione*

Risonanza magnetica: classica - III

Situazione analoga al moto di una trottola (giroscopio) nel campo gravitazionale terrestre:



Risonanza magnetica: classica - IV

Campo rotante: da' origine ad un *momento meccanico aggiuntivo*, che agisce sul dipolo modificandone l'inclinazione.

$$\gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_1(t) = \boldsymbol{\tau}_{agg}(t) \perp \boldsymbol{\mu}, \mathbf{B}_1$$

Frequenza del campo rotante diversa da quella di precessione:
Dipolo oscilla attorno al suo angolo di riposo e in media non cambia la sua energia (nutazione)

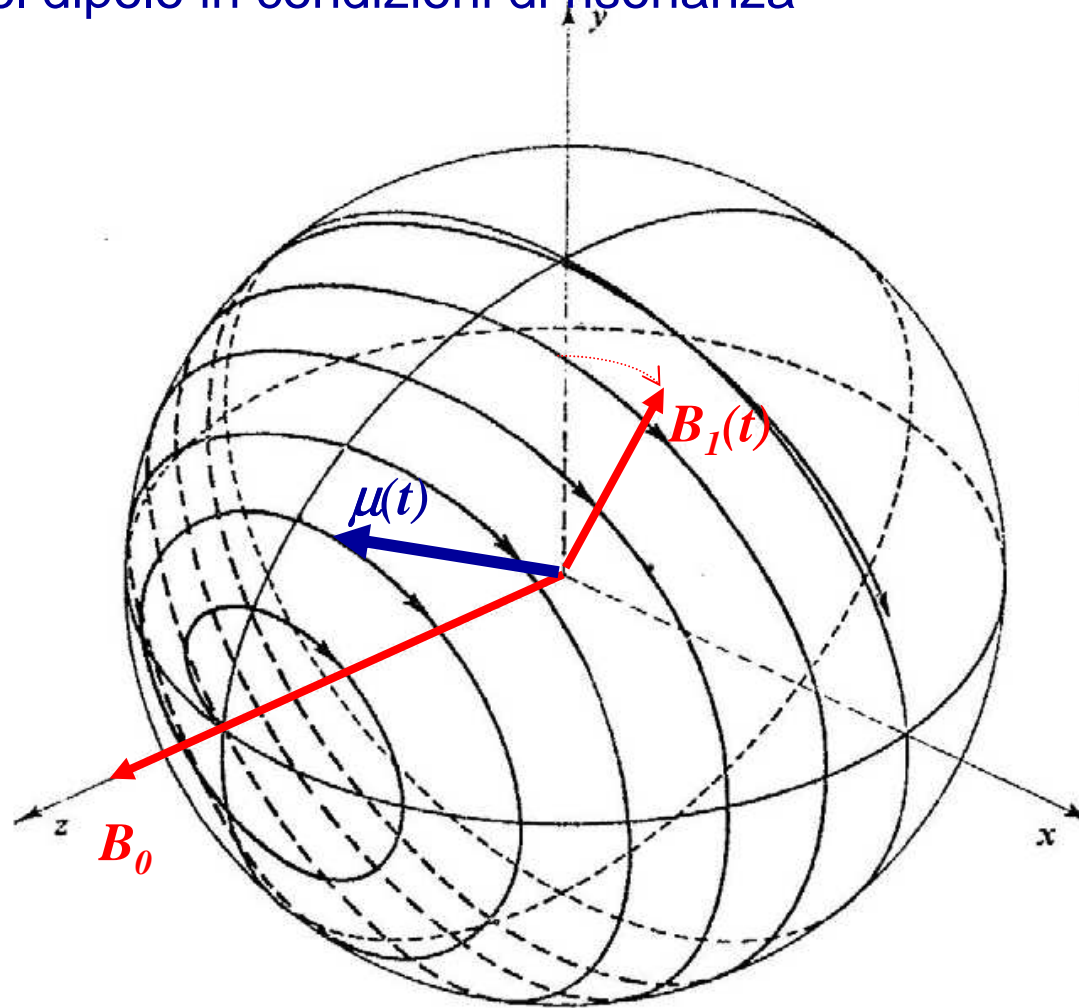
Frequenza molto vicina a quella di precessione:
Azione continua e costante \rightarrow dipolo va a un angolo di equilibrio diverso da quello originale \rightarrow En. magnetica aumenta

Quindi:

In risonanza il dipolo *assorbe energia* dal campo \mathbf{B}_1

Risonanza magnetica: classica - V

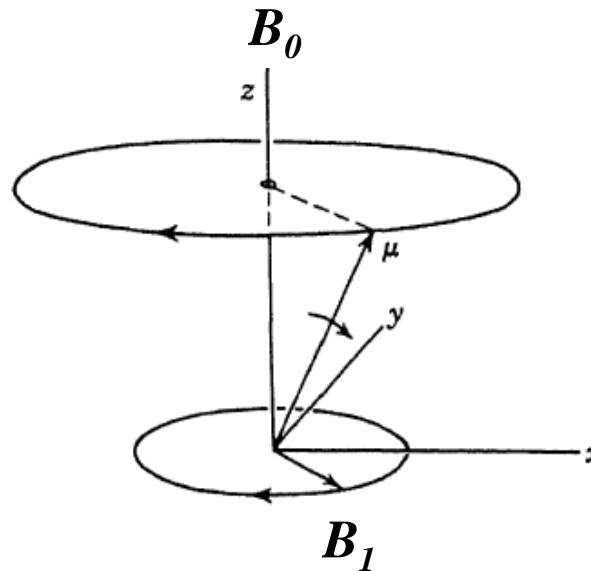
Dinamica del dipolo in condizioni di risonanza



Risonanza magnetica: classica - VI

Quindi:

Alla risonanza il campo rotante trasferisce energia al dipolo, che aumenta così la sua energia magnetica nel campo fisso



Nuovo angolo di equilibrio: corrisponde a bilancio in parità fra energia acquisita, istante per istante, dal campo rotante ed energia dissipata termicamente

Risonanza magnetica: classica - VII

Usando un riferimento rotante alla frequenza del campo B_1 , l'eq. del moto diventa (v. prima):

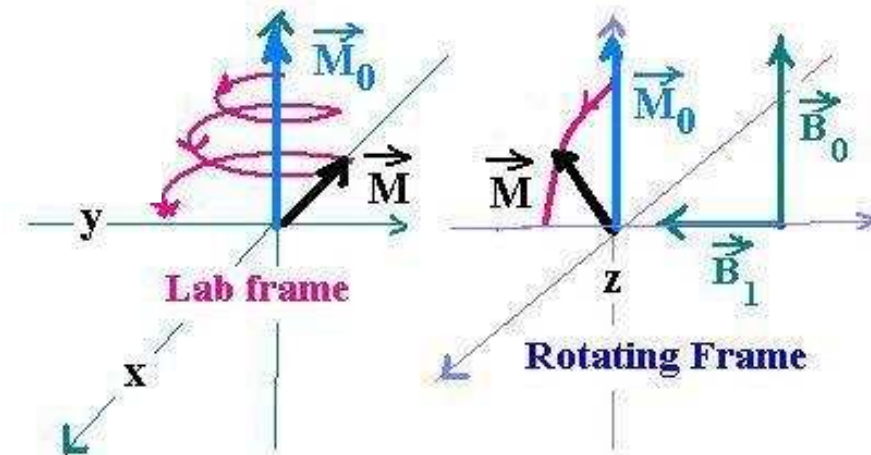
$$\gamma \boldsymbol{\mu} \times \left(\mathbf{B}_0 - \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \mathbf{B}_1(t) \right) = \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}, \quad \gamma \text{ rapporto giromagnetico}$$

Via via che ω si avvicina a ω_L , si approssima sempre meglio la condizione

$$\mathbf{B}_0 = \frac{\boldsymbol{\omega}_L}{\gamma} \rightarrow \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_1 = \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}$$

Alla risonanza $\omega = \omega_L$ e il dipolo evidentemente ruota attorno a B_1

Notare: B_1 e' un vettore fisso (es. lungo y) nel riferimento rotante!



Risonanza magnetica: quantistica - I

Insieme di dipoli magnetici (es. elettroni atomici) immersi in un campo B_0 esterno: Zeeman splitting dei livelli

$$\Delta E = g\mu_B m_J B_0, \quad m_J = -J, \dots, +J$$

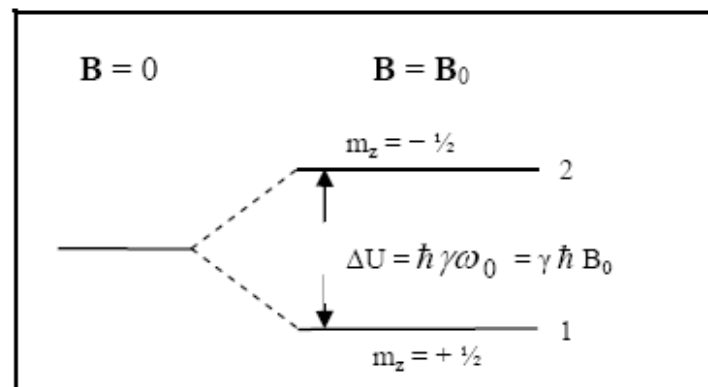
g Fattore di Lande'

$$S = 0 \rightarrow J = L \rightarrow g = 1$$

$$L = 0 \rightarrow J = S \rightarrow g = 2$$

$$L, S \neq 0 \rightarrow 1 < g < 2$$

$$\mu_B = .9274 \times 10^{-23} \text{ J / T} = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV / T} \quad \text{Magnetone di Bohr}$$



Risonanza magnetica: quantistica - II

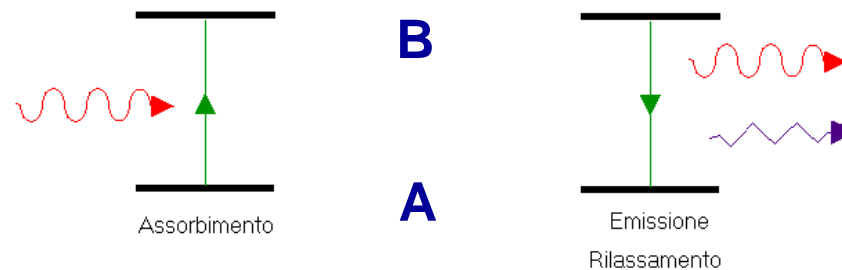
All'equilibrio termico (temperatura T):

Numero di elettroni a spin in su (livello A) e a spin in giu' (livello B) dato da statistica di Boltzmann

$$\frac{N_{up}}{N_{down}} = \frac{e^{-\frac{E_{up}}{kT}}}{e^{-\frac{E_{down}}{kT}}} = e^{-\frac{E_{up} + E_{down}}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g\mu_B B_0}{kT}} \approx 1 - \frac{g\mu_B B_0}{kT}, g\mu_B B_0 \ll kT$$

$$\rightarrow \Delta N_0 = N_{down} - N_{up} \approx N \frac{g\mu_B B_0}{2kT}$$

Il rapporto fra le popolazioni di equilibrio fra i due livelli puo' essere alterato 'illuminando' il campione con radiazione elettromagnetica della giusta frequenza:



Risonanza magnetica: quantistica - II

In meccanica quantistica:

Energia elettromagnetica trasferita a/o da un atomo in quanti individuali (fotoni)

Frequenza della radiazione: fissa energia di ogni fotone

$$E = \hbar\omega$$

Per avere assorbimento risonante fra due livelli deve valere:

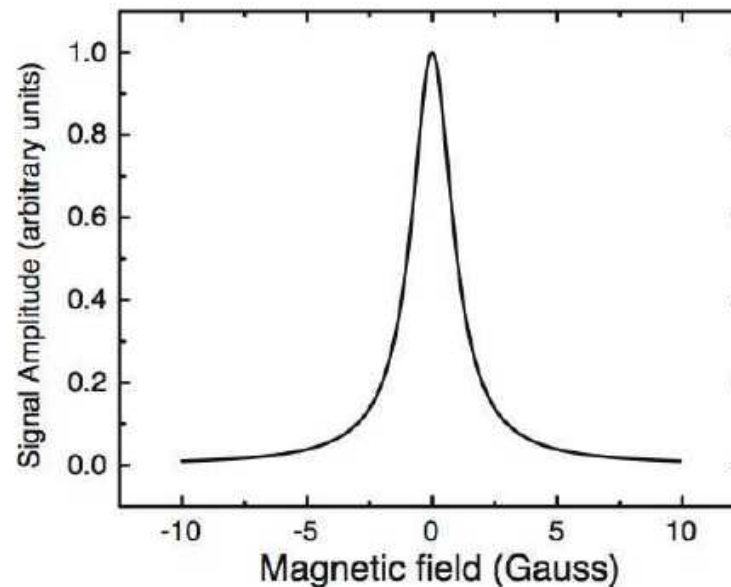
$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \Delta E \\ \rightarrow \omega &= \frac{2\mu B_0}{\hbar} = \frac{\mu B_0}{\hbar/2} = \gamma B_0 = \omega_L \end{aligned}$$

La condizione di risonanza e' la stessa che in fisica classica, ma l'interpretazione e' del tutto diversa

Risonanza magnetica: quantistica - IV

Metodo sperimentale:

Osservazione dell'assorbimento di potenza elettromagnetica dal campo B_1 da parte del campione, al variare di frequenza ω e/o campo magnetico statico B_0



Risonanza magnetica: quantistica - V

Notare:

Via via che il campione assorbe energia alla risonanza, la differenza di popolazione fra i due livelli Zeeman tenderebbe a 0, in assenza di altri meccanismi fisici:

$$\Delta N = \Delta N_0 e^{-t/\tau}$$

τ costante di tempo legata all'intensita' della radiazione

Quindi in breve l'assorbimento di radiazione andrebbe a 0.

Risonanza magnetica: quantistica - VI

Tuttavia: Le transizioni $A \rightarrow B$ sono compensate da quelle $B \rightarrow A$, dovute non solo alla riemissione di radiazione elettromagnetica, ma anche allo scambio di energia fra dipolo e 'ambiente'.

Due meccanismi dissipativi all'opera:

1) *Rilassamento longitudinale*, o 'spin-reticolo': interazione dei dipoli con il campo molecolare medio presente

Esponenziale: Costante di tempo T_1

2) *Rilassamento trasversale*, o 'spin-spin': interazione fra i dipoli

Esponenziale: Costante di tempo T_2

Risonanza di spin elettronico - I

Nota anche come *ESR* (Electron Spin Resonance) o *EPR* (Electron Paramagnetic Resonance)

A conti fatti:

$$\hbar\omega = \Delta E$$

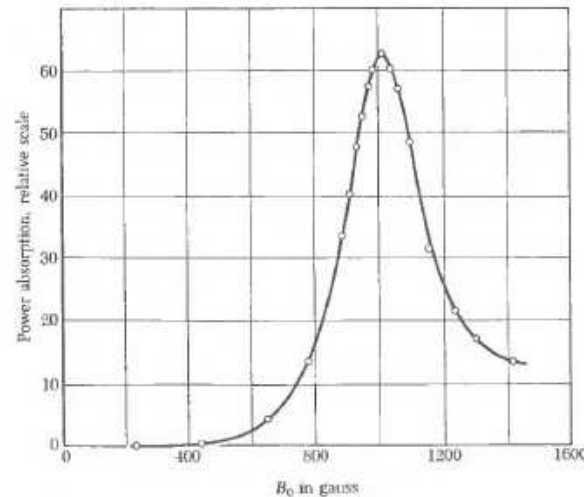
$$\rightarrow \nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\Delta E}{2\pi\hbar} = \frac{2\mu_B B_0}{h} \text{ assumendo } g = 2$$

$$\rightarrow \nu(\text{Hz}) \approx \frac{11.6 \cdot 10^{-5}}{4.13 \cdot 10^{-15}} B(T)$$

Prima osservazione (Zavoisky, URSS 1944)

$$\rightarrow \nu \approx 28.1 \cdot 10^9 \text{ Hz}/T = 28.1 \text{ GHz}/T$$

Regione delle microonde



MnSO_4
2.75 GHz

Risonanza di spin elettronico - II

Usi della risonanza di spin elettronico

1) Misura della frequenza di risonanza:

Fornisce informazioni su g , quindi direttamente sui dettagli della struttura atomica

2) Misura dell'intensità di segnale alla risonanza:

Fornisce dati sulla densità elettronica per elettroni non appaiati

Molte applicazioni in diversi campi (biologia, struttura molecolare, ...), limitate ai casi (relativamente scarsi) in cui ci sono elettroni 'spaiati'

Risonanza magnetica nucleare - I

Anche i nuclei hanno un momento angolare e un momento magnetico

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad \text{Magnetone nucleare}$$

$$\mu_N = 5.05084 \times 10^{-27} \text{ J/T} = 3.15245 \times 10^{-8} \text{ eV/T}$$

Anche per i nuclei c'è l'effetto Zeeman, la precessione di Larmor etc

$$\Delta E = g_N \mu_N m_J B_0, \quad m_J = -J, \dots, +J$$

g_N Fattore di Lande' del nucleo

Quindi: fenomeni di risonanza attesi anche per i nuclei

Differenza: pochi composti paramagnetici, molti nuclei con $J \neq 0$

→ 'Paramagnetismo nucleare' fenomeno comune, e 'vistoso'

Risonanza magnetica nucleare - II

A conti fatti:

$$\hbar\omega = \Delta E$$

$$\rightarrow \nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\Delta E}{2\pi\hbar} = \frac{2g_N\mu_N B_0}{h}$$

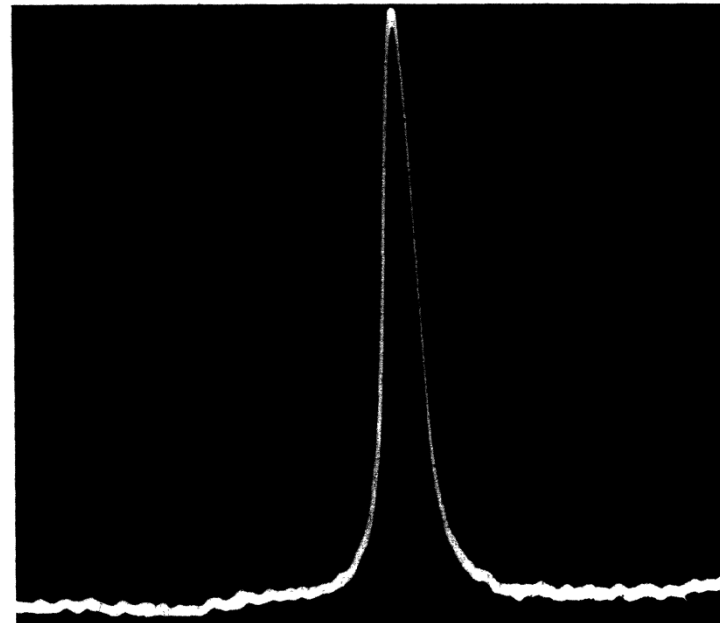
$$g_N = \begin{cases} 5.5858 & \text{protone} \\ -3.8263 & \text{neutrone} \end{cases}$$

$$\rightarrow \nu_p / B \approx 42.578 \text{ MHz} / T$$

Regione delle radiofrequenze

Fe(NO)₃ • 9 H₂O soluzione

Assorbimento



B

Una delle prime osservazioni

Metodo dell'assorbimento risonante: non unico possibile

Altre tecniche oggi preferite (a impulsi, a gradiente di **B**, ...)

Risonanza magnetica nucleare - III

Alcuni dati sui nuclei di diversi isotopi

Numero atomico Z
 Numero di massa A
 Momento angolare $J (\hbar)$
 Momento magnetico $\mu (\mu_n)$
 Freq. di risonanza @ $B=1 T$ $\nu_0 (MHz)$

Z	Nucleus	A	Spin	$\mu = gI$	$\nu_0 = g\mu_0 h^{-1} H_0$ for $H_0 = 10^4$ gauss (megacycles/sec)
0	<i>n</i>	1	1/2	-1.9135	29.1
1	H	1	1/2	2.7935	42.6
1	H	2	1	0.8576	6.5
1	H	3	1/2	2.9797	45.4
2	He	3	1/2	2.13	32.5
3	Li	6	1	0.8223	6.3
3	Li	7	3/2	3.2571	16.5
4	Be	9	3/2	-1.177	6.0
5	B	10	3	1.8012	4.6
5	B	11	3/2	2.6893	13.7
6	C	13	1/2	0.7025	10.7
7	N	14	1	0.404	3.1
7	N	15	1/2	± 0.280	4.3
9	F	19	1/2	2.6291	40.1
11	Na	22	3	1.7464	4.4
11	Na	23	3/2	2.2178	11.3
13	Al	27	5/2	3.6419	11.1
15	P	31	1/2	1.1318	17.3
17	Cl	35	3/2	0.8222	4.2
17	Cl	37	3/2	0.683	3.5
19	K	39	3/2	0.391	2.0
19	K	40	4	-1.291	2.4
19	K	41	3/2	0.215	1.1
29	Cu	63	3/2	2.2266	11.3
29	Cu	65	3/2	2.3850	12.1
31	Ga	69	3/2	2.0145	10.3
31	Ga	71	3/2	2.559	13.0
38	Br	79	3/2	2.1061	10.7
38	Br	81	3/2	2.2700	11.5
37	Rb	85	5/2	1.3534	4.1
37	Rb	87	3/2	2.7510	14.0
49	In	113	9/2	5.489	9.3
49	In	115	9/2	5.502	9.3
53	I	127	5/2	2.8105	8.6
55	Cs	133	9/2	3.316	5.5
56	Ba	135	3/2	0.8364	4.3
56	Ba	137	3/2	0.9354	4.8
81	Tl	203	1/2	1.6121	24.6
81	Tl	205	1/2	1.6280	24.8

Risonanza magnetica nucleare - IV

Molte applicazioni:

1) Studio dei nuclei

Misura dei momenti di dipolo magnetico $\rightarrow g_N \rightarrow$ Convalida modelli nucleari

2) Effetti di legame chimico sulla frequenza di risonanza

'Chemical shift': il dipolo nucleare vede un campo B in parte schermato dalle correnti elettroniche \rightarrow Frequenza di risonanza spostata \rightarrow Dettagli struttura atomica

3) Mappatura densita' di dipoli

Intensita' di segnale \propto densita' di dipoli

\rightarrow Nuovo tipo di radiografia, per sistemi biologici e non:

Radiazioni non ionizzanti (nessun danno biologico)

Elevata risoluzione

Possibilita' tempo reale

