



A.A.
2008-2009

Programma di incentivazione delle Lauree Scientifiche

LABORATORIO DI FISICA

**UTILIZZO DELLA RISONANZA
MAGNETICA NUCLEARE PER MISURARE
IL RAPPORTO GIROMAGNETICO DEL
NUCLEO DI IDROGENO**

**UNIVERSITÀ DI PERUGIA
DIPARTIMENTO DI FISICA**



INDICE

	<i>Pag.</i>
<i>Introduzione</i>	2
1 Alcune nozioni di Fisica preliminari	3
1.1 Il concetto di risonanza	3
1.2 Momento magnetico di un elettrone in moto circolare	4
1.3 Effetto di un campo magnetico su un momento magnetico	6
1.4 La quantizzazione e la costante di Planck	7
1.5 Lo spin	8
1.6 La precessione di Larmor e il rapporto giromagnetico	9
2 La Risonanza Magnetica Nucleare	10
2.1 Che cosa è la Risonanza magnetica Nucleare?	10
2.2 Proprietà magnetiche dei nuclei atomici	12
2.3 Eccitazione di un RMN11	15
3 L'esperimento	17
3.1 La strumentazione	17
3.2 Come si prepara l'esperimento	18
3.3 Il software	20
3.4 Acquisizione dei dati	21
3.5 La misura	22
3.6 I risultati	24

INTRODUZIONE

Storicamente la Risonanza di Spin dell'elettrone (ESR) e la Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) furono scoperte in una serie di semplici esperimenti in cui un campo magnetico veniva applicato su un campione contenente dipoli magnetici non compensati (elettroni e nuclei con spin non tutti appaiati) esposto a radiazione elettromagnetica . Ad un certo valore del campo risonante veniva osservato assorbimento di questa radiazione, come previsto da preesistenti teorie. Poiché la sorgente della radiazione elettromagnetica (onda elettromagnetica) operava in modo continuo, senza interruzioni, questo tipo di tecnica fu chiamata a onda continua (CW) per distinguerla dalla tecniche pulsate in cui impulsi potenti e di breve durata vengono usati per eccitare spin polarizzati da un campo magnetico costante. Con lo sviluppo della tecnologia e delle tecniche usate dagli esperimenti, i metodi ad onda continua furono rimpiazzati da NMR pulsate ed, in parte, da ESR pulsate. La spettroscopia ad onda continua è tuttavia molto adatta a scopi didattici. Gli studenti osservano lo stesso esperimento originale, frutto dell'ingegno umano, degli anni Quaranta. Questa semplice tecnica, non appesantita da strumentazione complessa o matematica sofisticata, aiuta gli studenti ad imparare le leggi fisiche alla base della Risonanza Magnetica Nucleare (detta NMR da Nuclear Magnetic Resonance).

il concetto di *risonanza* si ritrova anche in Fisica Classica (meccanica, elettromagnetismo); in questo contesto è applicato alle transizioni di *spin* , una proprietà delle particelle del mondo microscopico, studiata in Meccanica Quantistica. La comprensione di questa tecnica non può quindi prescindere dalla conoscenza di alcuni concetti di base della Meccanica Quantistica. Questi concetti e altre nozioni indispensabili per la comprensione della NMR verranno brevemente spiegati prima della descrizione dello strumento da usare e dell'esperienza da effettuare, e possono essere approfonditi sui libri di testo. Si suppone invece che lo studente abbia già cognizioni di base di Fisica classica , in particolare dell'elettromagnetismo.

1.1 Il concetto di risonanza

La *risonanza* è un fenomeno fisico che si verifica quando un sistema viene sottoposto a sollecitazione periodica di frequenza pari a una delle oscillazioni proprie del sistema. Un fenomeno di risonanza provoca in genere un aumento dell'ampiezza delle oscillazioni che corrisponde ad un notevole accumulo di energia all'interno dell'oscillatore. Un esempio di risonanza si ha in elettromagnetismo classico nel caso di un circuito RLC (una resistenza R, un condensatore C, una induttanza L) alimentato da un generatore in alternata \mathcal{E} (fig.1.1): la risposta del circuito dipende dalla frequenza della tensione fornita; quando questa ha lo stesso valore della cosiddetta *frequenza propria* del circuito ($\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$) la corrente può raggiungere valori molto elevati (fig.1.2); al diminuire di R nel circuito passa corrente praticamente solo se il generatore ha valore circa uguale ad ω_0 ; in questo caso l'accumulo di energia avviene nel condensatore e nell'impedenza. In Meccanica la risonanza funziona quando si hanno ripetuti trasferimenti da energia potenziale a cinetica e

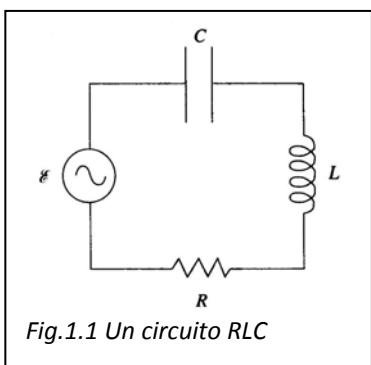


Fig.1.1 Un circuito RLC

viceversa: può trattarsi di una semplice altalena, un pendolo, ecc. Ogni oscillatore ha una o più frequenze caratteristiche e se sollecitato a una di queste frequenze può dare una risposta molto violenta. E' ben noto, per esempio, che nella progettazione di un ponte bisogna preoccuparsi che la frequenza caratteristica sia lontana da quella tipica di terremoti o altri fenomeni oscillatori che possano interessare la zona in cui sorge il ponte, altrimenti questi potrebbe essere distrutto anche con una debole sollecitazione. Un diapason vibra ad un suono, solo se questo corrisponde alla sua propria frequenza; un bicchiere di cristallo

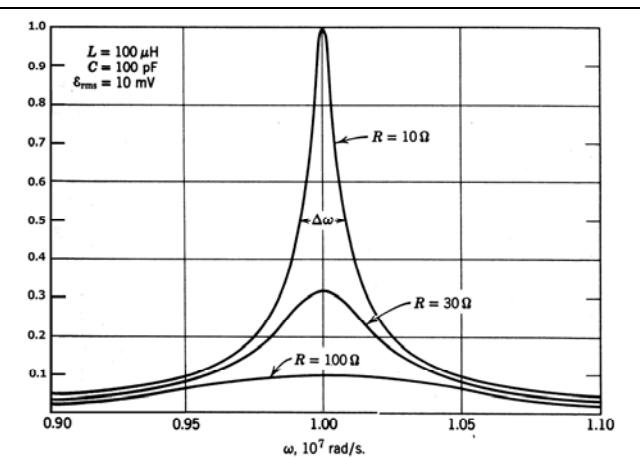


Fig. 1.2: Andamento della corrente nel circuito RLC al variare della frequenza del generatore e per vari valori di R. La frequenza di risonanza è 10^7 rad/s

può frantumarsi se qualcuno nelle vicinanze canta ed emette una nota ad una particolare frequenza. Tutti questi fenomeni sono esempi di *risonanza*; nel caso che descriveremo, a *oscillare* sono gli spin dei nuclei o delle molecole.

1.2 Il momento magnetico di un elettrone in moto circolare

Per capire l'origine del momento magnetico dell'elettrone, facciamo un calcolo in Fisica classica, che ci è più familiare; nonostante l'elettrone sia una entità dalle caratteristiche tipicamente quantistiche, il calcolo classico porta a risultati sorprendentemente accurati. Consideriamo un elettrone che ruota intorno ad un nucleo; sia e la carica dell'elettrone, \mathbf{v} la sua velocità, R il raggio dell'orbita; il tempo impiegato a completare un giro è:

$$T = \frac{2\pi R}{v} \quad (1.1)$$

la frequenza dell'elettrone è di $v=1/T$ giri al secondo; una carica elettrica e che compie n giri al secondo costituisce una piccolo spira percorsa da corrente elettrica di intensità ne

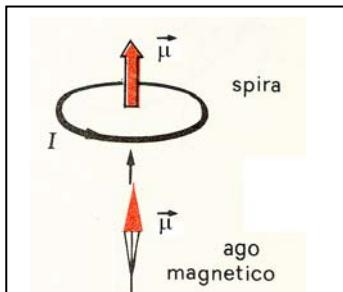


Fig.1.3 Equivalenza tra ago magnetico e piccola spira percorsa da corrente.

L'elettromagnetismo classico (teorema di equivalenza di Ampère) ci dice che una piccola spira percorsa da corrente I equivale ad un momento magnetico di intensità $\mu = IS$ (dove S è la superficie della spira), diretto perpendicolarmente alla superficie della spira (vedi Fig.1.3), secondo la regola della mano destra rispetto al verso della corrente (Fig. 1.4). Nel caso del nostro elettrone:

$$\vec{\mu} = IS\hat{n} = \frac{ev}{2\pi R} \pi R^2 \hat{n} = \frac{evR}{2} \hat{n} \quad (1.3)$$

Ricordiamo che il momento angolare di rotazione dell'elettrone è dato da $L = m_e v R$ (m_e indica la massa dell'elettrone) ed è diretto **sempre** in verso opposto al momento magnetico per via del fatto che gli elettroni hanno carica negativa, e quindi il verso della corrente è opposto a quello della velocità.

Il rapporto tra μ e L è quindi una costante:



Fig. 1.4 Regola della mano destra, per definire il verso del momento magnetico della spira

$$\gamma = \frac{\mu}{L} = -\frac{evR}{2} \cdot \frac{1}{m_e v R} = -\frac{e}{2m_e} \quad (1.4)$$

che dipende solo dalle proprietà dell'elettrone (e ed m_e) e non dalla sua velocità o dal raggio R , e prende il nome di *rapporto giromagnetico*.

Lo stesso calcolo si può fare per una particella di massa m qualunque e carica q ; il rapporto tra momento magnetico e momento angolare è dato da $g=q/2m$.

Si può dimostrare che lo stesso vale per un corpo esteso di massa m , dotato di carica elettrica q , in rotazione in un campo magnetico esterno, purché sia la massa m che la carica q siano distribuiti uniformemente.

1.3 Effetto di un campo magnetico su un momento magnetico

Ricordiamo che un ago magnetico di momento μ in un campo magnetico esterno \mathbf{B} subisce una coppia di intensità $\mu \cdot \mathbf{B} \cdot \sin \theta$, dove θ è l'angolo tra la direzione del momento magnetico e la direzione del campo esterno. Questa coppia tende a far ruotare l'ago; se libero di muoversi, l'ago si orienta in modo da avere il momento parallelo alla direzione del campo magnetico (equilibrio stabile) o antiparallelo (equilibrio instabile). In forma vettoriale, la forza di torsione è uguale al prodotto vettoriale di μ e di \mathbf{B} :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (1.5)$$

L'energia potenziale, definita come lavoro che una forza esterna deve compiere per spostare il momento magnetico dalla posizione $\theta=90^\circ$ (scelta del valore zero arbitraria, come sempre nel caso di energia potenziale) è pari a $\mu \cdot \mathbf{B} \cdot \cos \theta$, ovvero in forma vettoriale:

$$U_m = \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.6)$$

e nei due casi di equilibrio vale rispettivamente $-\mu B$ (valore minimo) e $+\mu B$ (valore massimo). La differenza di energia tra i due stati di equilibrio è quindi $\Delta E = 2\mu B$.

1.4 La costante di Planck e la quantizzazione dell'energia

La **meccanica quantistica** è una teoria fisica chesi è sviluppata e consolidata nella prima metà del XX secolo, per supplire all'inadeguatezza della meccanica classica nello spiegare fenomeni e proprietà importanti del mondo microscopico. Alcuni esperimenti effettuati nei primi trent'anni del secolo suggerivano, per esempio, la necessità di introdurre l'ipotesi di un comportamento particellare della luce e di postulare l'esistenza di livelli discreti di energia; questi ultimi erano indispensabili, per esempio, a spiegare la stabilità stessa degli atomi. In Meccanica quantistica l'energia non può avere valori qualunque, ma solo quelli che corrispondono ad un certo numero di *quanta* (*quanto*, plurale *quanta*, è una forma latina corrispondente a ciò che designa in fisica una quantità indivisibile); lo stesso vale per altre quantità, come il momento angolare e lo spin, di cui parleremo tra poco.

La **costante di Planck** (indicata con h), è una costante fisica fondamentale (come la velocità della luce c) utilizzata per descrivere il valore del quanto in Meccanica Quantistica. Prende il nome da Max Planck, uno dei fondatori della Meccanica Quantistica. Rappresenta la costante di proporzionalità tra l'energia E di un fotone e la frequenza ν dell'onda elettromagnetica ad esso associata :

$$E = h\nu \quad (1.7)$$

Quando la frequenza è espressa in termini di radianti al secondo (frequenza angolare) invece che cicli al secondo, si usa per comodità la costante \hbar (**h tagliato**), uguale a quella di Planck divisa per 2π . Si scrive allora:

$$E = \hbar\omega \quad (1.8)$$

Il valore di h dipende dal sistema di unità di misura adottato; quelli più usati sono:

$$h = 6.626\,068\,96(33) \times 10^{-34} \text{ Joule} \times \text{sec} , \quad h = 4.135\,667\,33(10) \times 10^{-15} \text{ eV} \times \text{sec}$$

1.5 Lo spin

Lo spin è una proprietà intrinseca degli elettroni, dei protoni, dei neutroni e delle altre particelle elementari che compongono l'Universo; esso non ha analogo in Fisica classica, ed è stato introdotto in Meccanica Quantistica. Non esistendo un analogo classico non si può descrivere in termini noti, ma si può pensare come un altro tipo di momento angolare in quanto soddisfa le stesse leggi matematiche dei momenti angolari.

La **direzione dello spin** (spesso semplicemente spin) è un importante grado di libertà intrinseco. Lo spin può avere numeri quantici interi (0, 1, 2 ...) o seminteri (1/2, 3/2 ...) ; questo concetto fu introdotto da Wolfgang Pauli nel 1924; nel 1928 Paul Dirac dimostrò che lo spin dell'elettrone è una naturale conseguenza della Meccanica Quantistica Relativistica.

Il momento angolare totale di un elettrone in un atomo è la somma del momento angolare orbitale e dello spin, e le regole della statistica di Fermi, a cui obbediscono tutte le particelle di spin semintero (dette perciò fermioni) richiede che non esistano in un atomo due elettroni con lo stesso momento angolare totale. Per esempio i due elettroni nell'orbita più interna, o S, hanno momento angolare zero e quindi devono avere spin opposto (visivamente si dice *spin in sù e spin in giù*) L'osservazione dello spin di un elettrone è possibile in un campo magnetico, in quanto lo spin provoca un momento magnetico, analogamente al momento angolare orbitale.

Dalla relazione di proporzionalità che abbiamo discusso prima (eq. 1.4), tra momento angolare e momento magnetico, segue che tutte le particelle dotate di spin hanno anche un momento magnetico. Quando soggette ad un campo magnetico esterno, il momento magnetico tende ad allinearsi con il campo magnetico, ma la rotazione fa sì che ci sia un moto di precessione, che dal punto di vista matematico si può descrivere come quello del giroscopio. Approfondiremo questo punto nel paragrafo successivo.

1.6 La precessione di Larmor e il rapporto giromagnetico

Lo spin fa sì che una particella in campo magnetico (elettrone, protone, nucleo) non si orienti esattamente come il campo magnetico, ma subisca una precessione, con equazioni uguali a quelle del moto del giroscopio. Questa precessione viene detta di Larmor (dal nome del fisico Joseph Larmor). La velocità angolare ω_L di Larmor si può calcolare in meccanica classica: riscriviamo la (1.5) in termini del momento angolare:

$$\vec{\Gamma} = \gamma \vec{L} \times \vec{B} \quad (1.9)$$

dove, \mathbf{L} indica il vettore momento angolare, \mathbf{B} il campo magnetico esterno, e γ il rapporto giromagnetico, cioè la costante di proporzionalità tra il momento magnetico e il momento angolare. Nel sistema di riferimento della particella, la velocità di traslazione è nulla, e quindi applicando le regole della Meccanica classica, il momento torcente è dato da

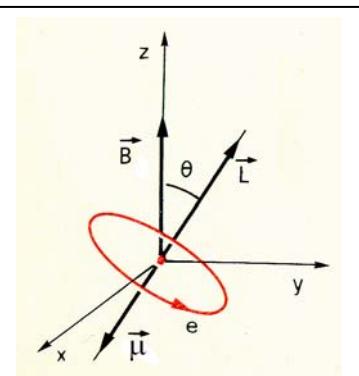


Fig. 1.5 La precessione del momento angolare intorno alla direzione del campo magnetico esterno.

$$\vec{\Gamma} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\omega}_L \times \vec{L} \quad (1.10)$$

Da cui possiamo ricavare:

$$\omega_L = \gamma B \quad (1.11)$$

Abbiamo visualizzato lo spin come una rotazione della particella intorno al suo asse; in realtà questa interpretazione classica non è esatta in quanto, come abbiamo detto, lo spin è un fenomeno quantistico senza analogo classico. Tuttavia il calcolo classico dà un risultato sorprendentemente ben approssimato. Il rapporto giromagnetico dell'elettrone è stato misurato con grande precisione e vale:

$$\gamma_e = -1.760\,859\,770(44) \times 10^{11} \text{ rad s}^{-1} \text{T}^{-1}.$$

Dove "s" indica secondo, l'unità di tempo, e "T" Tesla, l'unità di misura del campo magnetico.

2.1 Che cosa è la Risonanza Magnetica?

La Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è un fenomeno esibito dal nucleo e dagli elettroni di molti elementi. La sua scoperta, nel 1945, è accreditata a Bloch e Purcell, a cui in seguito fu assegnato il premio Nobel nel 1952. Essi notarono che i nuclei magnetici come ^1H e ^{31}P , potevano assorbire energia da radiofrequenza quando posti in campi magnetici di un valore specifico per ciascuno di essi. Quando si ha questo assorbimento, si descrive il nucleo come, in risonanza. Atomi diversi all'interno di una molecola risuonano a diverse frequenze per diversi valori del campo magnetico; le frequenze risonanti sono proporzionali al campo magnetico applicato, secondo la (1.11). L'osservazione delle frequenze di risonanza di una molecola permette di scoprire informazioni sulla struttura della molecola. Lo sviluppo della tecnologia della risonanza magnetica ha avuto un profondo impatto in molte aree della Scienza, e infatti almeno sette premi Nobel sono stati da allora assegnati a pionieri nella realizzazione di applicazioni in chimica, biochimica e medicina. La risonanza magnetica è usata per studiare la struttura delle molecole di svariati materiali, da composti organici e polimeri sintetici a molecole di grande importanza biologica come le proteine, gli enzimi, gli acidi nuclei in soluzioni o allo stato solido. Immagini ottenute con NMR forniscono la mappa della distribuzione dell'acqua e quindi producono eccellenti immagini anatomiche del corpo umano, ma anche di piante, animali e materiali.

La MRI (Magnetic Resonance Imaging) ha rivoluzionato la diagnostica radiologica e costituisce uno dei principali strumenti per studiare la struttura ed il funzionamento dei sistemi viventi.

Gli elettroni e i nuclei di molti elementi, come l'idrogeno, sono dotati di spin e in presenza o di un campo magnetico si allineano o secondo la direzione del campo, o in verso opposto, come dei magnetini. Tipicamente, i magneti che vengono usati producono campi centinaia di migliaia di volte più potenti del campo magnetico terrestre. Se ad un campione viene applicata energia, di solito sotto forma di onde di radiofrequenza, questi magnetini iniziano a ruotare intorno all'asse di allineamento e hanno un moto di precessione. Proprio come un magnete che ruota produce corrente nelle spire di un motore elettrico, gli spin in moto di precessione inducono un segnale elettrico in una spira del rivelatore. Un fenomeno simile, noto come Risonanza Paramagnetica dell'Elettrone (EPR), scoperto nel 1944, si osserva nelle molecole contenenti uno o più elettroni spaiati. Questo segnale contiene informazioni molto utili circa l'ambiente geometrico e chimico circostante l'atomo. Questa informazione può essere usata

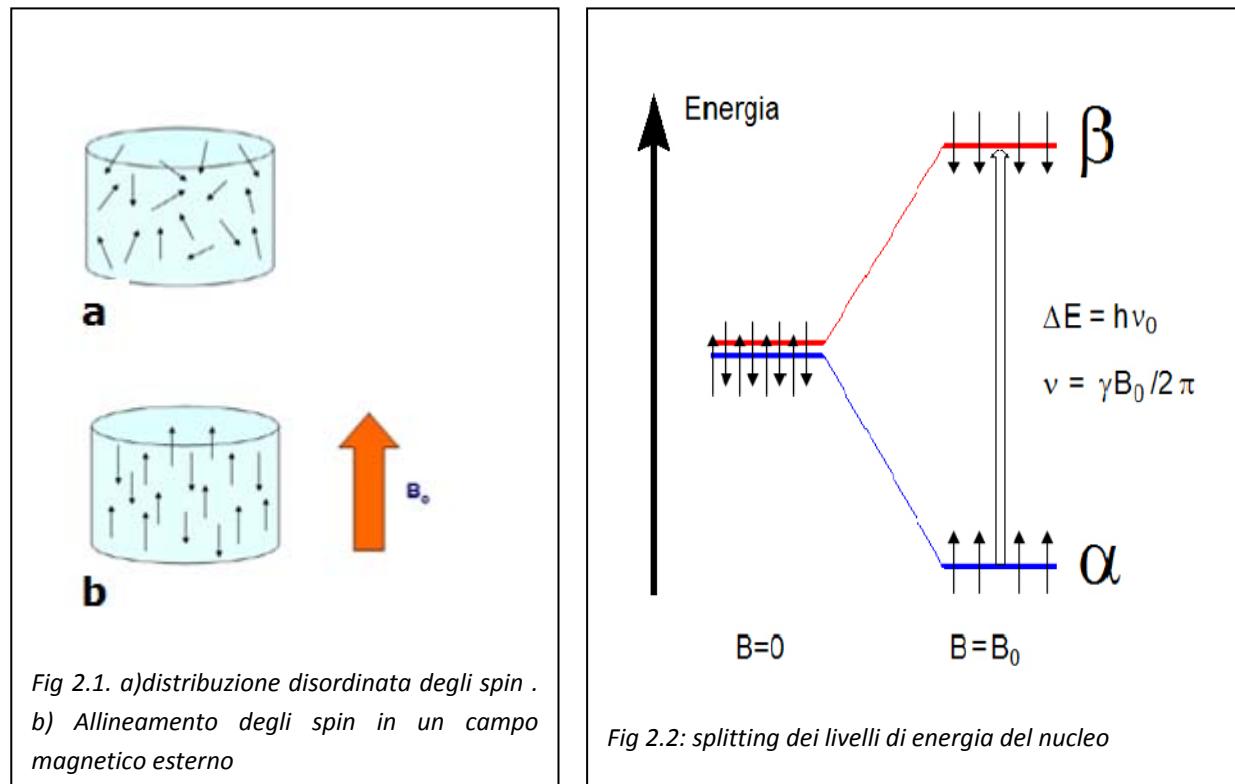
per determinare la struttura molecolare del campione, identificare componenti ignoti, analizzare composti chimici, imparare le proprietà fisiche di materiali come i polimeri, studiare la struttura e le interazioni di molecole biologiche e medicinali, e produrre immagini visive per diagnostica medica o analisi strutturali di materiali.

L'uso maggiormente noto della Risonanza Magnetica Nucleare è quello delle immagini per uso medico; senza l'uso di raggi X si ottengono immagini molto nitide del corpo umano utilizzando un potente campo magnetico per allineare la magnetizzazione nucleare degli atomi di idrogeno nell'acqua che costituisce il maggior componente del corpo. Campi di radiofrequenza vengono quindi usati per alterare l'allineamento di questa magnetizzazione e quindi facendo produrre ai nuclei di idrogeno un campo magnetico rotante che viene poi rivelato dallo scanner.

2.2 Proprietà magnetiche dei nuclei atomici

I nuclei di tutti gli elementi sono carichi elettricamente (con carica eZ dove e indica la carica dell'elettrone e Z il numero atomico). Quando gli spins dei protoni e dei neutroni che costituiscono i nuclei non sono appaiati, lo spin totale del nucleo genera un dipolo magnetico lungo l'asse dello spin e il valore intrinseco di questo dipolo è una proprietà fondamentale del nucleo, detta momento magnetico nucleare e indicato con la lettera greca μ .

Nello stato fondamentale tutti gli spin nucleari sono disordinati e non ci sono differenze di energia (Fig. 2.1a); Applicando un forte campo magnetico esterno, gli spin si allineano con esso



(Fig. 1b).

Il campo magnetico esterno B_0 crea una differenza di energia tra i nuclei allineati nelle due direzioni (Fig.2.2).

La simmetria della distribuzione di carica nel nucleo è una funzione della sua struttura interna; se è sferica (cioè analoga alla simmetria di un orbitale $1s$ dell'idrogeno), si dice avere un momento angolare di spin corrispondente uguale ad $I=1/2$; esempi sono 1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P

ecc. In meccanica quantistica, il momento magnetico nucleare di un nucleo si può allineare

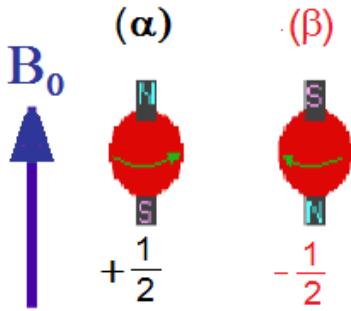


Fig 2.3. Stati di energia per lo spin

con un campo magnetico esterno applicato \mathbf{B}_0 soltanto in $2I+1$ modi, o ad aumentare B , oppure ad opporsi ad esso. Dal punto di vista energetico, l'orientamento preferito è quello parallelo al campo applicato (spin $+1/2$) per cui spesso si usa la notazione α mentre l'orientamento anti-parallelo, di energia maggiore, (spin $-1/2$) viene indicato con β (vedi Fig.2.3).

Consideriamo un nucleo con $I=1/2$ e γ positivo in un campo magnetico esterno \mathbf{B}_0 ; ci sono due stati possibili di spin si può avere una sola transizione (con $\Delta I = 1$) tra i due stati energetici possibili, di energia rispettivamente:

$$E_{1/2} = -\frac{\gamma h}{4\pi} B_0 \quad \text{e} \quad E_{-1/2} = \frac{\gamma h}{4\pi} B_0 \quad \text{e quindi} \quad \Delta E = -\frac{\gamma h}{2\pi} B_0$$

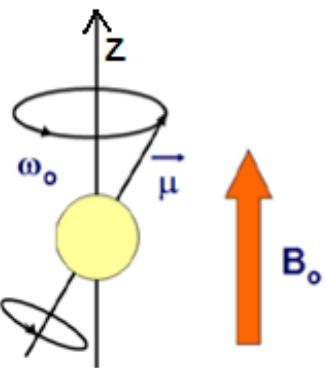


Fig 2.4 La precessione dello spin in

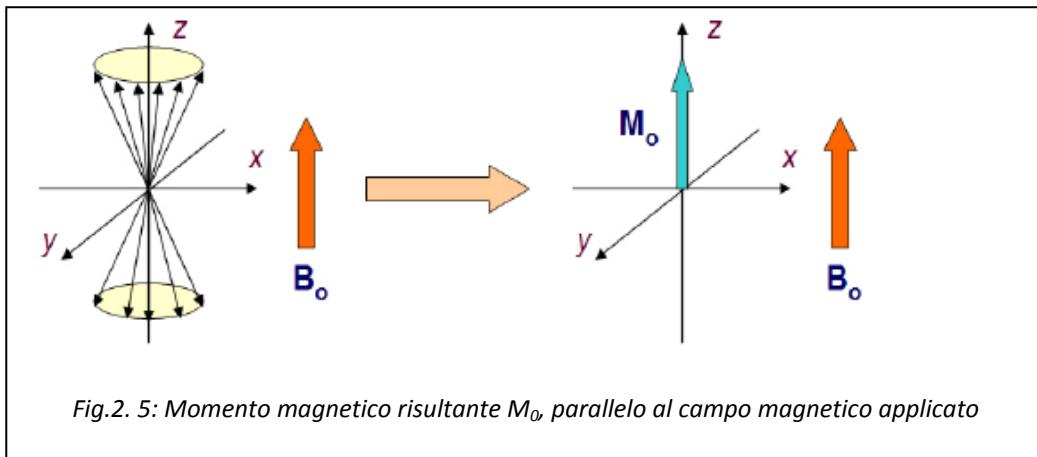
Poiché in Meccanica quantistica ΔE è un multiplo della costante di Plank h : $\Delta E=h\nu$, e si ha per la frequenza "propria" del nucleo: $\nu = -\frac{\gamma}{2\pi} B_0$

Per ^1H in magneti normali (2.35 - 18.6 T), questa frequenza è nell'ambito dei 100-800 MHz. L'asse di rotazione del nucleo con spin non può essere orientato **esattamente** parallelo (o anti-parallelo) con la direzione del campo applicato \mathbf{B}_0 (definito nel nostro sistema di coordinate come asse z , vedi Fig. 2.44));

essendo soggetto a due forze, una che tende ad orientarlo e una che tende a farlo girare, è soggetto ad una precessione (come nel giroscopio) e il suo asse deve **precedere** rispetto alla direzione del campo di un angolo tipico (per protoni circa 54°) con velocità angolare (frequenza di Larmor) data dall'espressione: $\omega_0 = -\gamma B_0$; ω_0 dipende quindi solo dal tipo di nucleo e dal campo esterno B_0 .

La tecnica NMR non osserva un singolo nucleo, ma viene misurato l'effetto combinato di più nuclei entro il campione di materiale sotto esame. Viene quindi definito il vettore di magnetizzazione \mathbf{M}_0 come la risultante della somma di tutti i piccoli momenti magnetici μ dei

singoli atomi, questi avranno la componente parallela ad B_0 , che sarà o in direzione di B_0 (allineamento parallelo), oppure con verso opposto (allineamento antiparallelo). In base alla meccanica quantistica si ha un leggero eccesso di momenti magnetici lungo la direzione parallela a B_0 , e quindi il vettore M_0 risultante non è nullo ed è parallelo a B_0 . (fig. 2.5)



2.3 Eccitazione di una NMR

Per potere rilevare questo vettore M occorre perturbare il sistema dal suo stato di equilibrio, ad esempio applicando un secondo campo magnetico B_1 perpendicolare a B_0 e variabile nel tempo. (B_1 può essere indotto per mezzo di un segnale a radiofrequenze). Se B_1 ruota intorno a B_0 con frequenza uguale a ν_0 , cambiando il sistema di riferimento e ponendosi solidali con B_1 , si osserva il vettore M precede attorno a B_1 con frequenza angolare ν_1 , variando in questo sistema di riferimento la propria orientazione rispetto alla direzione del campo B_0 .

I campi B_0 e B_1 sono detti rispettivamente **campo di polarizzazione** e **campo di eccitazione**. La rotazione che il vettore M subisce rispetto al campo principale per effetto del campo B_1 dipende dall'energia assorbita dai nuclei e quindi anche dal tempo di applicazione τ di B_1 stesso. L'angolo è detto **angolo di flip**. Tramite opportuni valori del campo B_1 applicato, e del tempo τ è possibile ruotare il vettore M di 90° ed in questo caso si parla di impulso di 90° ; è anche possibile capovolgere la direzione del vettore M con un impulso di 180° detto **impulso di inversione** o **impulso pi-greco**. In questo caso una parte dei nuclei della popolazione N_1 ha acquistato energia tale da far cambiare direzione ai loro momenti magnetici μ . Una volta terminata l'azione perturbante del campo B_1 , dopo un tempo di applicazione τ , si segue l'andamento del ritorno all'equilibrio della magnetizzazione macroscopica M che tende a *riallinearsi* al campo B_0 . Il segnale prodotto dalla variazione nel tempo del vettore M viene misurato in laboratorio usando una bobina ad induzione elettromagnetica posta attorno al campione in direzione ortogonale al campo esterno, che si comporta come una antenna (vedi

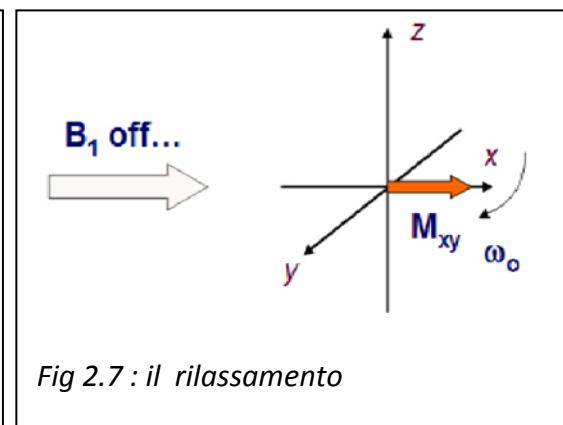
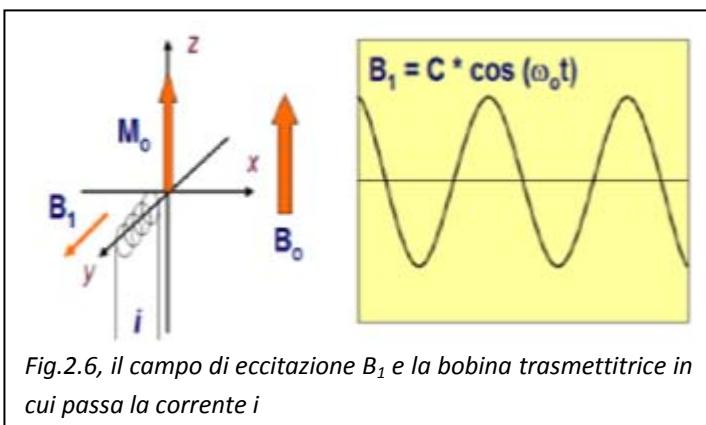
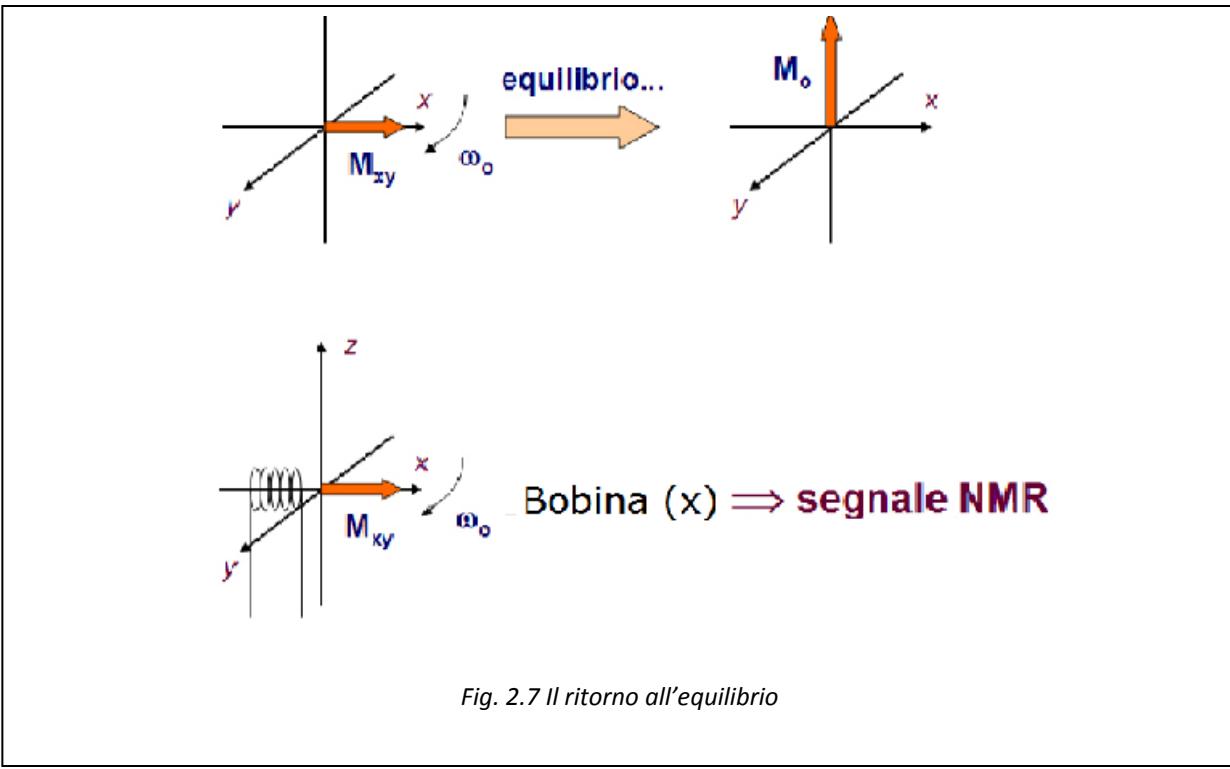


fig. 2.6 e fig.2.7): le variazioni della componente trasversale di M si vanno a concatenare alla bobina, inducendo in essa una piccola forza elettromotrice (misurabile tramite un ricevitore a radiofrequenza) che oscilla alla frequenza di Larmor.

Terminata la perturbazione dovuta al campo B_1 si ristabilisce l'equilibrio di partenza (vedi fig. 2.7) tra spin degli atomi del campione e campo B_0 con determinate modalità temporali. L'ampiezza del vettore M non è conservata durante quello che viene definito processo di rilassamento. Esso coinvolge due fenomeni: il rilassamento trasversale, o annullamento della componente trasversale M_{xy} ed il rilassamento longitudinale, o recupero della magnetizzazione longitudinale M_z . La costante di tempo T_1 , che governa il ritorno all'equilibrio della componente longitudinale del vettore M , è definita tempo di rilassamento spin-reticolo, in quanto coinvolge i trasferimenti di energia che avvengono tra il sistema di spin ed il resto dell'ambiente.

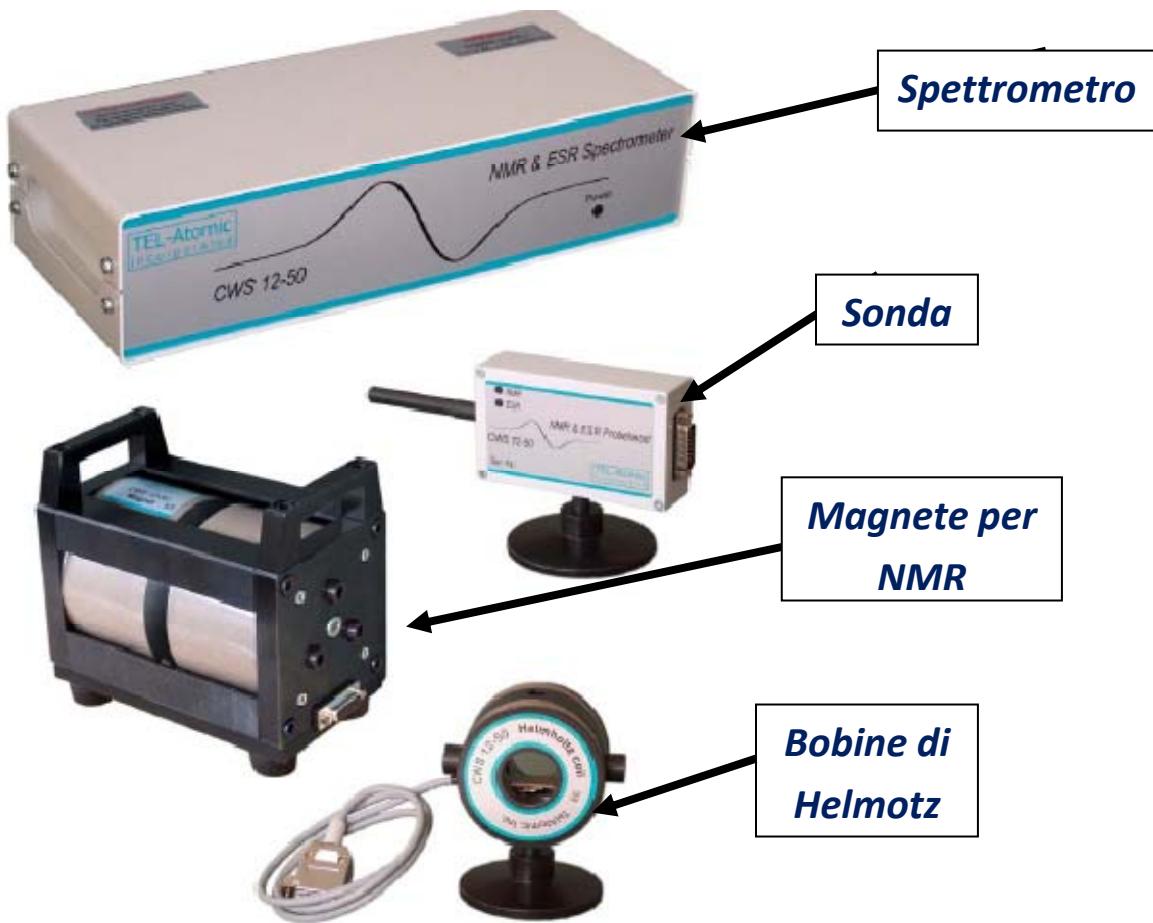


La costante di tempo T_2 , che governa l' annullamento della componente trasversale del vettore M , è definita tempo di rilassamento spin-spin in quanto coinvolge le interazioni tra i momenti magnetici dei singoli nuclei, cioè è legata alla dinamica temporale che porta gli spin atomici a perdere di coerenza e quindi a sfasarsi. Il tempo di rilassamento T_2 è sempre minore o uguale a T_1 .

3 L'esperimento

3.1 La strumentazione

La strumentazione usata per le esperienze consiste in un magnete per NMR, delle bobine di Helmotz per EPR, una sonda per l'eccitazione e la rivelazione del segnale, che si inserisce con il campione nel magnete, uno spettrometro e un personal computer per l'elaborazione dei risultati:



La lista delle misure che possono effettuarsi con questa strumentazione include:

- Acquisizione di spettri NMR ed ESR da dati forniti dalla fabbrica,
- Misura del rapporto giromagnetico per nuclei ^1H and ^{19}F
- Misura del campo magnetico terrestre
- Osservazione della separazione della linea NMR in un monocristallo gypsum dovuto alla sua rotazione
- Mappa magnetica di un elettromagnete e di una bobina Helmholtz utilizzando l'effetto Hall.

3.2 Come si prepara l'esperimento

- 1) Si installa il software nel computer, utilizzando il CD fornito dalla ditta
- 2) Si connette alla rete lo spettrometro (utilizzando la stessa linea dell'alimentatore del computer per evitare ritorni di massa).
- 3) Si connette la sonda alla consolle
- 4) Si connette alla rete (avendo cura che la consolle sia spenta) uno dei due magneti (elettromagnete o bobine di Helmots), a seconda dell'esperimento prescelto.
- 5) Si inserisce la sonda nel magnete
- 6) Si estraie il campione dal suo contenitore e lo si inserisce con cura nella sonda

Connessioni per un esperimento NMR:



Scambio del probe tra elettromagnete (NMR) ed (EMR):

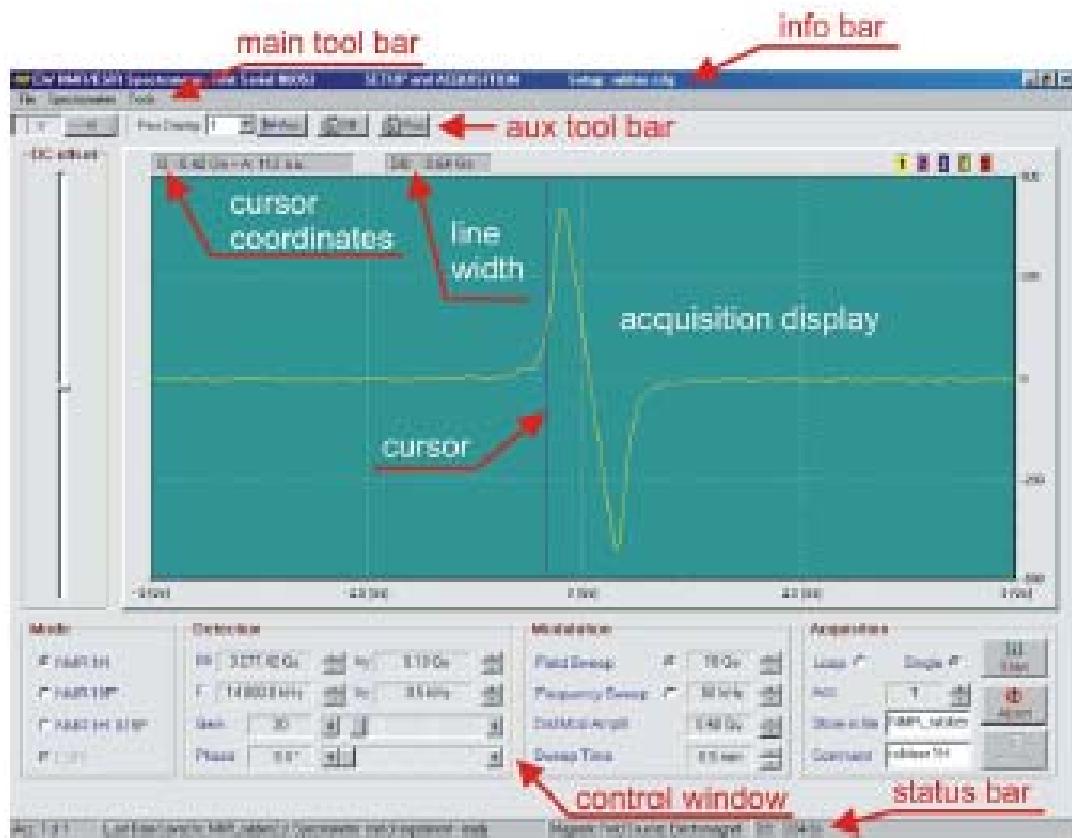


3.3 Il software

Il programma di Controllo per lo spettrometro CWS 12-50 spettrometro consiste di due schermate::

- **Setup and Acquisition** - for la preparazione dell' esperimento e l'acquisizione dati
- **Processing** – per l'analisi dei dati acquisiti

Schermata di setup ed acquisizione:



Nella barra delle informazioni (INFO BAR):

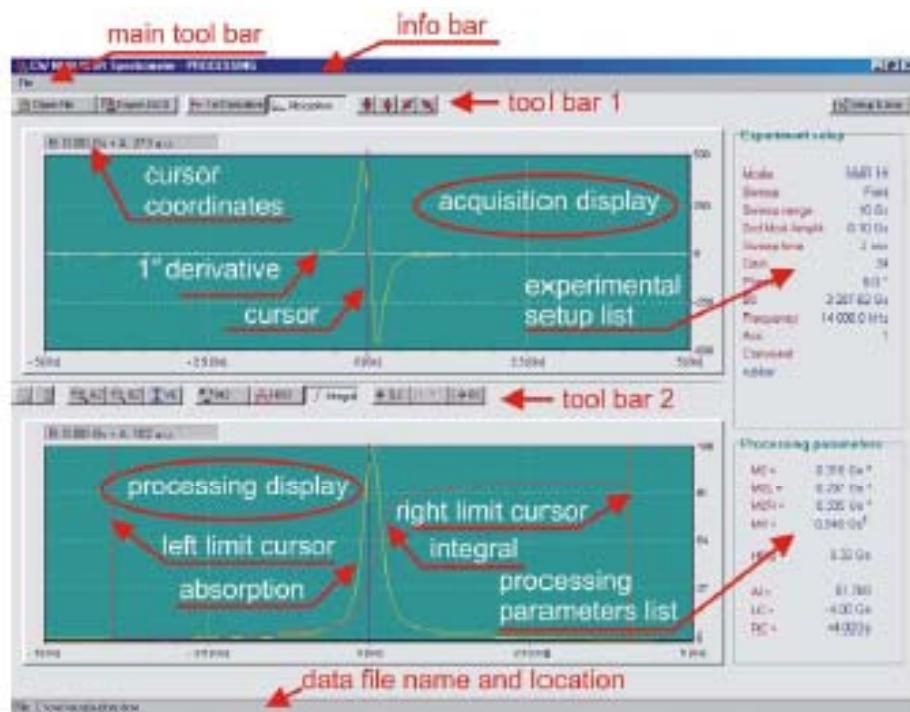
- *Nome dell' hardware: CW NMR/ESR Spectrometer*
- *Numero di serie dell'unità*
- *Nome della pagina: SETUP and ACQUISITION*
- *Nome del setup: (il default è standard.cfg)*

Fare riferimento al manuale per i vari comandi

3.4 Acquisizione dei dati

La pagina *Data Processing* page permette di:

- **Load** un file binario di dati con la derivate prima del segnale di assorbimento dal disco e mostrarlo sul display
- **Export** ampiezze di segnali originali per ulterior manipolazione con vari software: Origin, Matlab, Mathematica, Excel, etc.
- Correzione della linea di base della derivata prima
- Integrazione della derivata prima per ottenere l' assorbimento
- Calcolo dell'integrale dell' assorbimento tra due limiti,
- Calcolo del secondo e del quarto momento, della linea della derivata e delle linee di assorbimento (solo per la NMR)
- Salvataggio dei dati processati
- Stampa dei dati



3.5 La misura

Si vuole determinare il valore del rapporto giromagnetico γ per i nuclei di idrogeno 1H

Come abbiamo discusso, i nuclei posseggono un momento magnetico che è proporzionale allo spin, e la costante γ , rapporto giromagnetico, costituisce una costante nucleare fondamentale, che ha un valore diverso per ciascun nucleo. Il valore di γ si può misurare dalla frequenza di risonanza per diverse ampiezze del campo magnetico, applicando poi un'analisi di regressione lineare; γ è infatto la pendenza nella retta:

$$\omega = \gamma B$$

Ci sono diversi modi di condurre l'esperimento; l'idea base è quella di ottenere molti punti (10-20) di dati dalla risonanza NMR utilizzando diversi valori del campo magnetico alle frequenze corrispondenti a quella di Larmor,

Esempi:

- Operate in a narrow frequency and field range to see changes of resonances on the same screen (Figure 24). Method used to determine magnetogyric ratio of 1H in glycerin sample as described on page 58.
-
- ⌚ Keep the **Field Sweep** of 50 Gs and set **B₀** field to see resonance signal on the right margin of the screen
 - ⌚ Decrease **Frequency** by 10.0 kHz and perform field sweep.
 - ⌚ With **Pass Display** set for 5 observe how resonance moves towards lower magnetic field (left side of the screen). Record **f₀** and corresponding **B₀** at which resonance occur.

Operate in wider frequency and field range. Method used to determine magnetogyric ratio of ^{19}F in HBF_4 sample (see page 60).

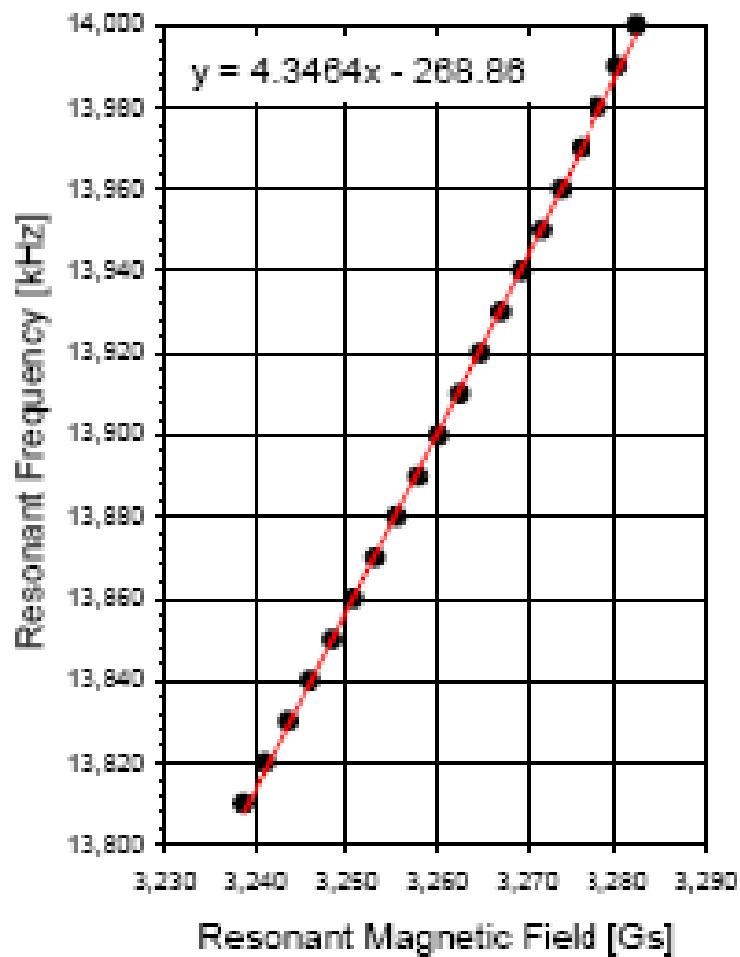
- ⌚ With **Sweep** of only 10 Gs (helps to measure magnetic field very accurately) change field by about 25 Gs
- ⌚ Adjust frequency to see signal visible on the screen. If necessary, temporarily expand **Sweep Width** to localize the line. Change frequency to shift the line to the center of the screen and reduce **Sweep Width**.
- ⌚ Perform final experiment without saving to the file. Record **f_0** and corresponding **B_0** at which resonance occurs.



3.6 I risultati

Una analisi di regressione lineare dei dati sperimentali, utilizzando gli strumenti statistici del programma EXCEL, dà i seguenti risultati:

- *intercetta* = -268.9 [Gs]
- *pendenza* = 4.3464
- f_0 [kHz] = $(4.3464B_0 - 268.9)$ [Gs]



Da questi valori, e sapendo che 1 Tesla [T] è uguale a 10^4 Gauss [Gs] si può calcolare il valore sperimentale del rapporto giromagnetico del protone; dalla formula 1.11 si ottiene:

$$\gamma_p = 2.731 \text{ [s}^{-1}\text{T}^{-1}\text{]}$$

Il valore più accurato presente nella letteratura per questa quantità è:

$$\gamma_p = 2.675 \text{ [s}^{-1}\text{T}^{-1}\text{]}$$

La differenza si può spiegare con un errore del 2% che deriva dalla limitata precisione nella lettura del valore del campo magnetico a causa delle proprietà magnetiche del ferro dell'elettromagnete, come l'isteresi e la magnetizzazione residua.

Si può migliorare notevolmente la precisione del calcolo se nell'analisi di regressione lineare si fissa a zero il valore dell'intercetta:

- ***pendenza = 4.2639***

- **$\gamma_p = 2.679 \text{ [s}^{-1}\text{T}^{-1}\text{].}$**

- ***errore relativo = 0.15%***