

1 Spettri molecolari

L'approssimazione di Born-Oppenheimer separa la dinamica elettronica da quella dei nuclei. I moti di questi ultimi possono, a loro volta, essere separati in moti rotazionali (assumendo la molecola come rigida) e vibrazionali. Per questi ultimi si sviluppa in serie il potenziale che nasce dall'aver risolto il problema elettronico (numeri quantici elettronici: q , rotovibrazionali: α), $\epsilon_q(R_1, \dots, R_N)$, attorno alle posizioni di equilibrio e spesso ci si limita alle oscillazioni armoniche.

1.1 Molecola biatomica

Consideriamo una molecola biatomica di distanza interatomica \vec{R} . Detta T_N l'energia cinetica dei nuclei, trascurata fin'ora nel risolvere il problema elettronico:

$$\begin{aligned} \psi_{q\alpha}(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &= \varphi_q^{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) \cdot F_{q\alpha}(\vec{R}) \\ (T_N + \epsilon_q(\vec{R}) - E_{q\alpha}) F_{q\alpha}(\vec{R}) &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

(l'eq.(1) trascura i termini $\nabla_R \varphi_q^{el}$).

Prendiamo autofunzioni simultanee di J, J_z (\hat{z} e' l'asse di quantizzazione del momento angolare della variabile \vec{R}) (cioe' armoniche sferiche). Se gli elettroni, globalmente, non hanno momento angolare ($\epsilon_q(\vec{R}) \equiv \epsilon_q(R)$), l'energia del sistema non dipende da M_J e la parte rotazionale e' semplicemente quella di rotatore rigido. Infatti, posto

$$F_{q\alpha}(\vec{R}) = \frac{1}{R} f_{qvJ}(R) Y_{J, M_J}(\Omega) \quad (2)$$

l'eq.(1) diventa :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + \epsilon_q(R) - E_{qvJ} \right\} f_{qvJ}(R) = 0 \quad (3)$$

Sviluppando, si puo' scrivere:

$$\begin{aligned} \epsilon_q(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) &\approx \epsilon_q(R_o) + \frac{1}{2} k \rho^2 + \\ \frac{\hbar^2}{2\mu R_o^2} J(J+1) &\left[1 - \frac{2\rho}{R_o} + \frac{3\rho^2}{R_o^2} - \dots \right] \end{aligned} \quad (4)$$

dove R_o e' la posizione di equilibrio e $\rho = R - R_o$. Ricomponendo il quadrato:

$$\begin{aligned} \rightarrow \epsilon_q(R_o) + \frac{1}{2} \mu \omega_{nJ}^2 (\rho - \bar{\rho})^2 + B_n J(J+1) - \frac{1}{2} \mu \omega_{nJ}^2 \bar{\rho}^2 \\ \text{con } \mu \omega_{nJ}^2 \bar{\rho} R_o = -2 \frac{\hbar^2}{2\mu R_o^2} J(J+1) \end{aligned} \quad (5)$$

La seconda equazione e' la definizione di $\bar{\rho}$: La molecola si e' "stirata" nella rotazione in conseguenza della forza centrifuga. Anche B_n si trova per comparazione.

In definitiva:

$$E = \epsilon_q(R_o) + \frac{1}{2} \hbar \omega_{nJ} (\nu + \frac{1}{2}) + B_n J(J+1) - \frac{1}{2} \mu \omega_{nJ}^2 \bar{\rho}^2 \quad (6)$$

La frequenza delle vibrazioni ω cresce con la stabilita' chimica. Essa dipende dalla costante elastica k e dalla massa ridotta μ : $\omega = \sqrt{k/\mu}$. Ad es. un confronto tra H_2 e D_2 da':

$$\begin{aligned} \mu_{H_2} = \frac{1}{2} m_p ; \quad \mu_{D_2} = \frac{(2m_p)^2}{2m_p + 2m_p} = m_p \quad \Rightarrow \quad \omega_{H_2} = \sqrt{2} \omega_{D_2} \\ \nu_{H_2} = 4401 \text{ cm}^{-1} ; \nu_{D_2} = 3112 \text{ cm}^{-1} . \end{aligned} \quad (7)$$

Nel legame ionico la parita' non e' conservata (ad es. in HCl) e la molecola ha un momento di dipolo permanente:

$$\vec{D} = e \left(\sum_i Z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j \right) \quad (8)$$

I numeri quantici dello stato sono $q\alpha \equiv (q, v, J, M_J, \Lambda)$ dove q e' quello dello stato elettronico, v del vibrazionale, J, M_J il momento angolare totale, Λ la proiezione del momento angolare elettronico lungo l'asse dei nuclei. La regola di selezione per una transizione rotazionale e': $\Delta J = +1$ (assorbimento), -1 (emissione) e $\Delta M_J = 0, \pm 1$. Se $\Lambda \neq 0$, anche $\Delta J = 0$ e' permesso, perche' la rotazione nucleare puo' cambiare senza che cambi J , purche' L cambi in modo da compensare e $\Delta \Lambda = 0 \pm 1$.

Le frequenze di transizione dello spettro rotazionale sono:

$$\hbar \nu_{J+1, J} = E_r(J+1) - E_r(J) = B(J+1)(J+2) - B(J)(J+1) = 2B(J+1) \quad (9)$$

Quindi le righe sono equispaziate:

$$\Delta\nu = \nu_{J+2, J+1} - \nu_{J+1, J} = 2B \quad (10)$$

Vi e' anche uno spettro roto-vibrazionale. Infatti:

$$D_{v, v'} = \int \psi_{v'}^*(R) D(R) \psi_v(R) dR \quad (v \neq v')$$

con $D(R) = D(R_o) + (R - R_o) \left. \frac{\partial D}{\partial R} \right|_{R_o} + \dots \Rightarrow \int \psi_{\mathbf{v}'}^*(\mathbf{R}) (\mathbf{R} - \mathbf{R}_o) \psi_{\mathbf{v}}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (11)$

ma, se H_v sono polinomi di Hermite:

$$\psi_v(R) \propto e^{-\alpha x^2/2} H_v(\alpha x); \quad x = R - R_o, \quad \alpha = \mu\omega_o/\hbar$$

vale $2(\alpha x) H_v(\alpha x) = 2v H_{v-1}(\alpha x) + H_{v+1}(\alpha x) \Rightarrow \Delta\mathbf{v} = \mathbf{v}' - \mathbf{v} = \pm 1$

poiche' il moto non e' solo armonico, righe molto piu' deboli possono esservi con $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$.

L'assorbimento di un fotone richiede che la molecola prenda un quanto di momento angolare. Allora le vibrazioni sono accompagnate da variazioni nel moto rotazionale $(v, J) \rightarrow (v', J')$: $v' = v + 1$::

due possibilita' : $\begin{cases} \Delta J = +1 : \text{ramo } R \\ \Delta J = -1 : \text{ramo } P \end{cases} \quad \text{ovvero :}$

$$h\nu^R = E(v+1, J+1) - E(v, J) = 2B(J+1) + \hbar\omega_o$$

$$(J = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

$$h\nu^P = E(v+1, J-1) - E(v, J) = \hbar\omega_o + B\{(J-1)J - (J+1)J\} = \hbar\omega_o - 2BJ$$

$$(J = 1, 2, 3, \dots) \quad (12)$$

Notare che la riga con $\hbar\omega_o - 2BJ$ e' seguita da quella con $\hbar\omega_o + 2BJ$, mentre manca una riga a $\hbar\omega_o$.

Ma se $\Lambda \neq 0$ allora $\Delta J = 0$ e' permessa e si ha

$$h\nu^Q = E(v+1, J) - E(v, J) = \hbar\omega_o \quad \text{se } B_{v+1} = B_v \quad (13)$$

1.2 Scattering Raman

E' uno scattering della radiazione dalle molecole. E' un processo al second'ordine. Comporta quindi $\Delta J = 2, 0$. Detti E_b ed E_a le energie della

molecola finali e iniziali, e ω' e ω le energie dei due fotoni finali ed iniziali, con $\hbar\omega' = \hbar\omega + (E_a - E_b)$, esso consta di tre possibilita' :

$$\begin{aligned} \text{se } \omega' < \omega & : E_b > E_a & \Rightarrow & \text{riga Stokes} \\ \text{se } \omega' = \omega & : E_b = E_a & \Rightarrow & \text{riga di Rayleigh} \\ \text{se } \omega' > \omega & : E_b < E_a & \Rightarrow & \text{riga anti - Stokes} \end{aligned}$$

Non richiede un dipolo elettrico permanente.

1.3 spettri roto-vibrazionali

NaCl La distanza di equilibrio R_o puo' essere dedotta dallo spettro rotazionale che da' il momento d'inerzia μR_o^2 : $R_o = 2.2 \text{ \AA}$.

Sviluppiamo poi il potenziale fenomenologico tra i nuclei (vedi cap. prec) :

$$E_s(R) = E_s(\infty) - \frac{e}{R} + Ae^{-cR} \approx E_s(R_o) + \frac{1}{2}k (R - R_o)^2 , \quad (14)$$

per ottenere la costante elastica k in termini delle costanti: $A, c, E_s(R_o)$ (con $E_s(\infty) = 1.49 \text{ eV}$ (vedi cap. prec.)). Queste si ricavano usando il valore sperimentale della frequenza fondamentale dello spettro vibrazionale: $\nu_o = \omega_o/(2\pi c) = 364.6 \text{ cm}^{-1}$.

Si puo' allora determinare la quantita' $D_e = E_s(\infty) - E_s(R_o) = D_o + \hbar\omega_o/2$. Si trova un'energia di dissociazione $D_o = 3.85 \text{ eV}$ da confrontare con quella misurata chimicamente: $D_o = 4.22 \text{ eV}$.

HCl Si consideri la molecola di HCl per la quale i parametri che descrivono il moto vibrazionale e quello rotazionale sono dati rispettivamente da $\nu_o = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$ e $2B/hc = 21.18 \text{ cm}^{-1}$. Procedere come per *NaCl* e determinare il momento di dipolo.

- **Inversione dell'ammoniaca**

Un modo di vibrazione della molecola a piramide NH_3 che muove gli H , similmente all'apertura e chiusura di un ombrello, e' nell'infrarosso: $\nu = 950 \text{ cm}^{-1}$. Tuttavia la molecola ha due posizioni stabili per l'atomo N rispetto al piano degli H : sono $z_o = \pm 0.38 \text{ \AA}$. Al passaggio tra le due ("inversione") vi e' una barriera coulumbiana per superare la corona di

carica positiva degli idrogeni pari a $V = 2072 \text{ cm}^{-1}$. Allora il potenziale e' di tipo doppia buca. Siano $|u\rangle, |d\rangle$ i due stati che prevedono N in $\pm z_0$ e sia Δ l'elemento di matrice di tunnel tra i due stati. L'equazione di Schrödinger, in questa base, si scrive:

$$\begin{pmatrix} \epsilon - E & \Delta \\ \Delta & \epsilon - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |u\rangle \\ |d\rangle \end{pmatrix} = 0 . \quad (15)$$

Gli autovalori e le autofunzioni sono:

$$\begin{aligned} E_+ = \epsilon + |\Delta| &\rightarrow |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|u\rangle - |d\rangle) \\ E_- = \epsilon - |\Delta| &\rightarrow |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|u\rangle + |d\rangle) \end{aligned} \quad (16)$$

Gli autostati sono delocalizzati tra le due buche, formati dalla combinazione simmetrica ed antisimmetrica di $|u\rangle, |d\rangle$. Il tunnel tra i due minimi produce uno splitting del primo livello vibrazionale pari a $2\Delta = 9.84 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \equiv 0.8 \text{ cm}^{-1}$ e ad una frequenza di inversione $\nu = 23800 \text{ MHz}$. La molecola si inverte ogni 10^{-11} sec !. Il picco di assorbimento corrisponde a $\lambda = 1.25 \text{ cm}$: nelle microonde.

1.4 Il Maser NH_3

Il *maser* e' un laser realizzato non con luce visibile, ma con microonde.

Si usano i due stati $+, -$ dati sopra. Per realizzare l'inversione di popolazione si fa passare un fascio di NH_3 in un campo elettrico inhomogeneo \mathcal{E} . Gli stati $|u\rangle$ e $|d\rangle$ sono autostati dell'operatore momento di dipolo elettrico \hat{D} :

$$\begin{aligned} \hat{D}|u\rangle &= D|u\rangle \\ \hat{D}|d\rangle &= -D|d\rangle \end{aligned}$$

Il campo elettrico \mathcal{E} aggiunge un termine nell'hamiltoniana $-\mathcal{E}\hat{D}$. Quindi le energie E_{\pm} si correggono come risulta dal problema ad autovalori nella base degli stati $|\pm\rangle$:

$$\det \begin{pmatrix} E_+ - E & D \mathcal{E} \\ D \mathcal{E} & E_- - E \end{pmatrix} = 0 , \quad (17)$$

dove E_{\pm} sono dati dalla eq.(16).

[gli elementi di matrice dell'interazione con \mathcal{E} si ricavano cosi':
 si scrivono $|u\rangle = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$ e $|d\rangle = -(|+\rangle - |-\rangle)/\sqrt{2}$. Si risolve
 il banalissimo sistema 4×4 che origina da $\langle u|\hat{D}|d\rangle = \langle d|\hat{D}|u\rangle = 0$ e $D =$
 $\langle u|\hat{D}|u\rangle = -\langle d|\hat{D}|d\rangle$. Così si riconosce che $D_{++} = D_{--} = 0$ e $D_{+-} = D_{-+} =$
 D .]

Gli autovalori corretti sono:

$$E'_{\pm} = \frac{\epsilon}{2} \pm \sqrt{\frac{\epsilon^2}{4} - (E_+E_- - D^2 \mathcal{E}^2)} = \epsilon \pm |\Delta| \sqrt{1 + \frac{D^2 \mathcal{E}^2}{\Delta^2}} \quad , \quad (18)$$

ovvero, espandendo per piccoli campi: $E'_{\pm} = E_{\pm} \pm \frac{D \mathcal{E}^2}{2|\Delta|}$.

Le molecole provengono da un forno e alla temperatura ambiente i numeri di occupazione dei due livelli sono all'incirca uguali. Tuttavia, se $\mathcal{E}(z)$ dipende da z , la direzione della forza che subiscono e' opposta:

$$(F_z)_{\pm} = -\frac{\partial}{\partial z} E'_{\pm} \quad \Rightarrow \quad \pm \mathcal{E} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} \right) \frac{D^2}{|\Delta|} \quad (19)$$

In questo modo un campo focalizzatore puo' selezionare solo le molecole nel livello piu' alto.

Come nel laser, l'azione maser e' ottenuta dall'emissione stimolata dal livello + al livello -, grazie al pompaggio in una cavita' appropriata.

Per proporzionare la cavita' scriviamo la funzione d'onda delle molecole che viaggiano con velocita' v in presenza di un campo elettrico di radiazione $\mathcal{E}' = \mathcal{E}'_o \cos \omega t$. L'hamiltoniana di perturbazione sara'

$$\hat{H}'(t) = \hat{D} \mathcal{E}'_o \cos \omega t \quad . \quad (20)$$

La funzione d'onda :

$$\psi(t) = A_-(t) e^{-iE_-t/\hbar} |-\rangle + A_+(t) e^{-iE_+t/\hbar} |+\rangle \quad (21)$$

dove, di nuovo, gli stati $|\pm\rangle$ sono autostati di H_o con autovalore E_{\pm} . I coefficienti $A_{\pm}(t)$ si ricavano dall'imporre che ψ soddisfi all'eq.di Schrödinger con $H = H_o + H'$. Poiche' H' e' dello stesso tipo di quella dell'eq.(17), avra' come elementi di matrice solo $\langle \mp | H' | \pm \rangle = \frac{1}{2} \hbar g \cos \omega t$ con $\hbar g = 2D\mathcal{E}'_o$. Allora, l'equazione da risolvere e':

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad : \quad (22)$$

$$\begin{aligned}
i\dot{A}_-(t) &= \frac{g}{2} \cos \omega t e^{-i\omega_o t} A_+(t) \\
i\dot{A}_+(t) &= \frac{g}{2} \cos \omega t e^{i\omega_o t} A_-(t)
\end{aligned} \tag{23}$$

con $\hbar\omega_o = E_+ - E_- = 2|\Delta|$.

Nella cosiddetta approssimazione “*rotating wave approximation*” si tiene conto del fatto che termini $\propto e^{-2i\omega_o t}$ oscillano molto rapidamente e mediano a zero nel tempo. Quindi ci si tiene solo uno dei due esponenziali che compongono il coseno:

$$\begin{aligned}
i\dot{A}_-(t) &= \frac{g}{4} e^{-i(\omega_o - \omega)t} A_+(t) \\
i\dot{A}_+(t) &= \frac{g}{4} e^{i(\omega_o - \omega)t} A_-(t)
\end{aligned} \tag{24}$$

Nel caso di risonanza esatta: $\omega = \omega_o$, le soluzioni indipendenti sono $\cos gt/4$; $-i \sin gt/4$. Se assumiamo che all'istante $t = 0$ tutte le molecole sono nello stato $|+\rangle$, la soluzione e':

$$\psi(t) = -i \sin \frac{gt}{4} e^{-iE_- t/\hbar} |-\rangle + \cos \frac{gt}{4} e^{-iE_+ t/\hbar} |+\rangle \tag{25}$$

La probabilita' di trovare al tempo t la molecola nello stato $|\pm\rangle$ e':

$$\begin{aligned}
P^{(+ \rightarrow +)}(t) &= |A_+(t)|^2 = \cos^2 \frac{gt}{4} \\
P^{(+ \rightarrow -)}(t) &= |A_-(t)|^2 = \sin^2 \frac{gt}{4}
\end{aligned} \tag{26}$$

Ogni molecola di NH_3 fara' la transizione stimolata $+ \rightarrow -$ se il tempo di transito nella cavita' L/v e' tale che :

$$\frac{gL}{4v} = \frac{\pi}{2} \tag{27}$$

Questo ci induce a dimensionare la cavita' in modo che sia $L = 2\pi v/g$. Va tenuto conto che da un forno a temperatura T escono molecole con una velocita' media

$$v = \left(\frac{3k_B T}{M} \right)^{1/2} \tag{28}$$

dove M e' la massa delle molecole. A $300K$, si ha $v \approx 10^3 \text{ m/sec}$.

L'eq.(28) deriva dalla teoria cinetica del gas: quando un atomo urta contro la parete della scatola (cubica) S_{yz} e rimbalza elasticamente, trasferisce il momento $2Mv_x$. Sia n_x il numero di atomi per unita' di volume che hanno velocita' v_x . Nel tempo δt urtano contro la parete S_{yz} il numero di atomi (per unita' di superficie) $n_x v_x \delta t / 2$ (l'altra meta' ha velocita' in verso opposto). La pressione e' allora $p_x = 2Mv_x n_x v_x / 2 = n_x M v_x^2$. Poiche'

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum n_x v_x^2$$

dove n e' il numero di atomi totale per unita' di volume, e poiche' $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$, allora

$$p = nM \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

Usando $p\mathcal{V} = Nk_B T$ si ottiene l'eq.(28).

Nel caso in cui la risonanza non e' esatta puo' farsi vedere (v.Bransden pg. 557) che

$$P^{(+ \rightarrow -)}(t) = \frac{g^2/4}{(\omega_o - \omega)^2 + g^2/4} \sin^2 \frac{\omega_R t}{4} , \quad (29)$$

dove $\omega_R = \sqrt{(\omega_o - \omega)^2 + g^2/4}$ e' detta frequenza di Rabi.

La potenza fornita al campo di microonde quando entrano nella cavita' Nv/L molecole per secondo e':

$$W = 2|\Delta|NP^{(+ \rightarrow -)}(v/L)$$

Le perdite, dipendono dal fattore di qualita' Q della cavita'. In condizioni ottimali, N deve essere circa 10^{13} molecole per secondo, un valore facilmente raggiungibile. La potenza viene $W \sim 10^{-10}$ watt, e una larghezza di riga $\approx 10^{-2}$ Hz, che fa del maser ad ammoniaca un ottimo standard di frequenza.

Per la emissione coerente del maser, valgono gli stessi argomenti del laser.

2 Paramagnetismo nelle molecole e negli atomi

Dalla teoria classica si ricava che gli elettroni in moto orbitale hanno un momento di dipolo magnetico $\vec{\mathcal{M}}$ associato ad essi:

$$\frac{d\vec{l}}{dt} = \vec{\mathcal{M}} \times \vec{B} = -\frac{e}{2mc} \vec{l} \times \vec{B} \quad (30)$$

$\omega_L = eB/2mc$ e' la frequenza di precessione di Larmor.

Anche lo spin ha un momento magnetico associato (messo in evidenza dall'esperienza di Stern e Gerlach (1922) sull'*Ag [Kr]5s4d¹⁰ →² S_{1/2}*):

$$\vec{\mathcal{M}}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 5.79 \cdot 10^{-9} eV/gauss \quad (31)$$

(μ_B e' il magnetone di Bohr: per un controllo delle dimensioni, ricordare che $\hbar c/e = 0.658 \cdot 10^{-7} gauss \text{ cm}^2$).

Il calcolo del fattore giromagnetico di spin g_s e' uno dei maggiori successi della Elettrodinamica Quantistica:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}g_s^{(teor)} &= 1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots = 1.0011595246 \pm (\dots 20) \\ \frac{1}{2}g_s^{(sper)} &= 1.0011595221 \pm (\dots 4) \end{aligned} \quad (32)$$

dove $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ e' la costante di struttura fine.

Ne consegue che ogni atomo o molecola che ha un momento angolare totale \vec{J} (ovvero una shell non completamente piena) ha un momento magnetico totale $\vec{\mu}$ nella stessa direzione:

$$\vec{\mu} = g_J \mu_B \left(\frac{\vec{J}}{\hbar} \right) \quad (33)$$

g_J e' il fattore giromagnetico ("di Landé ") , la cui teoria e' riportata nel Bransden (par. 8.5).

Un atomo come il sodio che ha un e^- dispari, ha un momento magnetico. In genere le molecole tuttavia non hanno momento magnetico perche' quando gli atomi costituenti mettono in comune gli elettroni di valenza lo fanno creando singoletti senza momento magnetico. Per molecole piu' grandi o cristalli spesso contribuisce il campo elettrico cristallino degli altri ioni intorno a spegnere il momento magnetico orbitale. (I vapori di sodio sono monoatomici con una piccola frazione di molecole Na_2 prive di momento magnetico). Abbiamo citato il caso particolare della molecola O_2 che ha momento magnetico. In materiali cristallini di elementi di transizione (*Cr, Mn, Fe, Co, Pd, Pt*) e terre rare hanno shell interne non piene e momento magnetico.

In campo magnetico \vec{H} , l'energia acquista un termine $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$. Se \vec{H} e' in direzione \hat{z} . J_z prende $2(J+1)$ valori $J_z \in [-J, J]$ e la degenerazione

del livello si splitta. Alla temperatura $T < \mu H/k_B$ ($\beta \equiv 1/k_B T$) vi sara' probabilita' di occupazione differenziata di questi livelli, regolata dal fattore di Boltzmann normalizzato:

$$M = \frac{N}{\mathcal{Z}\mathcal{V}} g_J \mu_B \sum_{J_z=-J}^J J_z e^{-\beta g_J \mu_B H J_z}, \quad \mathcal{Z} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta g_J \mu_B H J_z} \quad (34)$$

Il calcolo della magnetizzazione M per unita' di volume e' semplice:

$$\mathcal{Z} = e^{\beta g_J \mu_B H J}, \sum_{J'=-J}^{2J} e^{-\beta g_J \mu_B H J'} = e^{\beta g_J \mu_B H J} \left(\frac{1 - e^{-\beta g_J \mu_B H (2J+1)}}{1 - e^{-\beta g_J \mu_B H}} \right) \equiv e^{-\beta F},$$

$$M = -\frac{N}{\mathcal{V}} g_J \mu_B J \mathcal{B}_J(\beta g_J \mu_B H) \quad (35)$$

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \mathcal{B}_J(x) \sim \frac{J+1}{3J} x$$

Qui N e' il numero di molecole. Nel limite di temperature relativamente alte abbiamo trovato che la suscettivita' magnetica segue la legge di Curie:

$$\chi = \frac{dM}{dH} = \frac{N}{\mathcal{V}} \frac{(g_J \mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T}. \quad (36)$$

A temperature basse la suscettivita' va a zero, a meno che non si abbia una transizione magnetica (es. ferromagnetismo).

2.1 Risonanza magnetica nucleare

Nell'acqua tutti gli spin elettronici sono esattamente bilanciati e non vi e' momento magnetico elettronico. Ma le molecole hanno un momento magnetico 1000 volte piu' piccolo nei nuclei di H (momento magnetico nucleare):

$$\vec{\mathcal{M}}_N = g_I \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad \mu_I = \frac{e\hbar}{2m_N c}; \quad \frac{m}{m_N} = 1/1836. \quad (37)$$

dove \vec{I} e' lo spin nucleare. Per l' H , $I = 1/2$. Poiche' il momento magnetico nucleare e' un millesimo di quello atomico, la magnetizzazione media che va

$\sim \mu^2$ (vedi eq.(36)) e' un milionesimo di quello atomico. Se, con le formule di sopra si calcola l'occupazione differenziale dei due livelli:

$$\frac{N_+}{N_-} = \frac{e^{-\beta g_I \mu_N H/2}}{e^{\beta g_I \mu_N H/2}} , \quad (38)$$

viene, a $H = 0.5 Tesla$, una parte su 10^8 (il fattore giromagnetico del protone e' stato misurato in $g_I = 5.58$. Questa differenza di occupazione di livelli puo' tuttavia essere osservata col metodo di Rabi. Questo metodo lo descriviamo qui per la risonanza nucleare ma e' un metodo efficacissimo per la misura dei fattori giromagnetici nel paramagnetismo elettronico (*ESR* : "electron spin resonance").

In un campo magnetico H lungo \hat{z} ,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = -\vec{\mathcal{M}}_N \cdot \vec{H} \Psi(t) = \frac{\omega_N}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \Psi(t) , \quad (39)$$

($\omega_N = g_I \mu_N H / \hbar$) che ammette due soluzioni:

$$\Psi_+(t) = \begin{pmatrix} e^{-i\omega_N t/2} \\ 0 \end{pmatrix} , \quad \Psi_-(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ e^{i\omega_N t/2} \end{pmatrix} . \quad (40)$$

Applichiamo oltre a B lungo \hat{z} un debole campo magnetico oscillante lungo \hat{x} : $b \cos \omega t$. Come nel caso del maser, una funzione d'onda di prova:

$$\Psi(t) = \begin{pmatrix} e^{-i\omega_N t/2} A_+(t) \\ e^{i\omega_N t/2} A_-(t) \end{pmatrix} , \quad (41)$$

risolve l'equazione di Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \frac{1}{2} \left\{ \omega_N \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \omega_b \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cos \omega t \right\} \Psi(t) , \quad (42)$$

($\omega_b = g_I \mu_N b / \hbar$) se :

$$\begin{aligned} i\dot{A}_-(t) &= \frac{\omega_b}{2} \cos \omega t e^{-i\omega_N t} A_+(t) \\ i\dot{A}_+(t) &= \frac{\omega_b}{2} \cos \omega t e^{i\omega_N t} A_-(t) \end{aligned} \quad (43)$$

Procedendo con l'approssimazione di “onda rotante” come si fa nel caso del maser, si trova che, ad es. , l'energia assorbita in risonanza e'

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^{assorb} &= \frac{1}{T} \int_0^T N_-(t) P^{(-\rightarrow+)}(t) dt \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T N \cos^2(\omega_b t/4) \sin^2(\omega_b t/4) dt\end{aligned}\quad (44)$$

dove il primo fattore contiene il numero di molecole che al tempo t sono ancora in media nello stato $-$ e il secondo fattore da' la probabilita' che transiscano allo stato $+$. Nel caso di energia ceduta per la transizione $+\rightarrow-$ si scambiano il seno col coseno e quindi in media il risultato e' uguale ed il segnale e' zero. Cio' e' abbastanza vero, a regime, perche' gli spin nucleari sono isolati parecchio. Gli urti tra le molecole non sono in grado di far “termalizzare” gli spin nucleari, facendo decrescere il rapporto di occupazione fino al valore dato dall'eq.(38). Aggiungendo un po' di ossido di ferro Fe_3O_4 , le cui molecole sono come piccoli magneti, l'interazione magnetica con gli spin nucleari e' piu' efficace e tende a ristabilire l'equilibrio compatibile con la temperatura di lavoro. Questo accresce l'assorbimento.

Per un campo pari a $B^* = 0.5 Tesla$, la frequenza di risonanza $\omega = \omega_N = 21.2 MHz$. Se si fa variare B lentamente attraverso B^* si ha un segnale a piccola concavita' proprio di assorbimento risonante. Se il campo varia piu' velocemente ed ha delle inomogeneita', alla risonanza si sovrappone una oscillazione dovuta all'interferenza che la fem indotta, generata dal moto sincrono dei momenti magnetici in precessione, produce.

La frequenza di risonanza dipende debolmente dall'intorno dell'atomo di idrogeno (OH, NH_2, CH_3, etc). Nella diagnostica medica le immagini da risonanza magnetica localizzano la concentrazione di H nel corpo. Cosi' i tumori, che hanno un'alta concentrazione d' H ,risaltano, a confronto con le ossa che non contengono quasi H . Trattandosi di radiofrequenza a bassa energia, e' uno strumento diagnostico non invasivo, di contro a raggi X e γ .