

# Aula 13

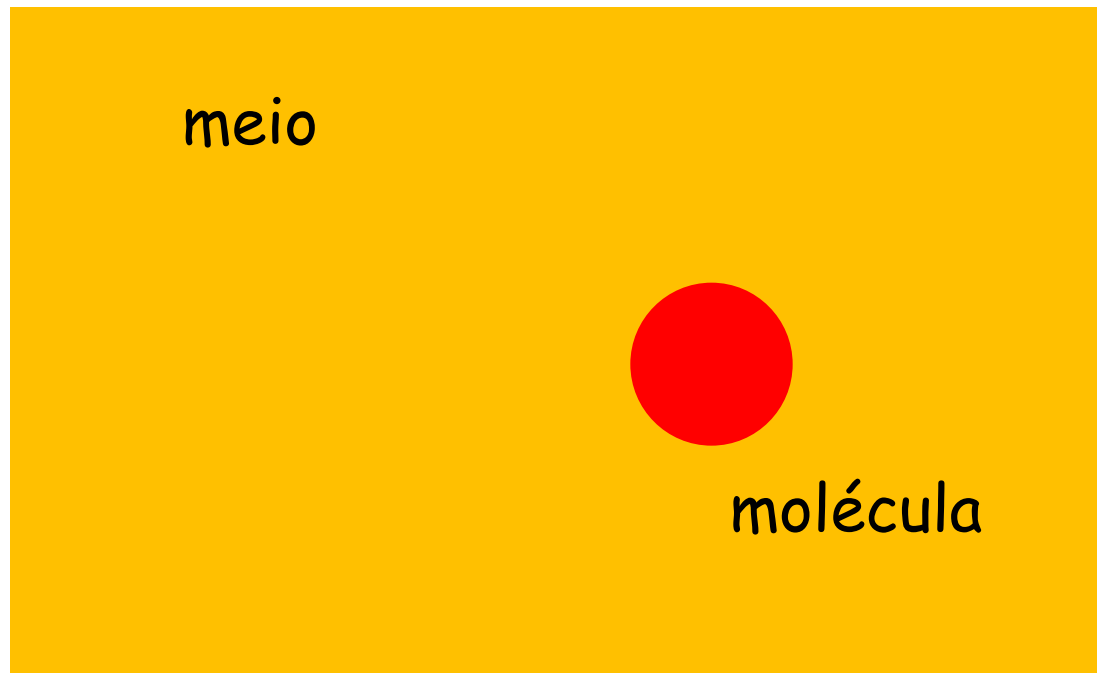
Resonância Magnética Nuclear (RMN)

Resumo

# Introdução

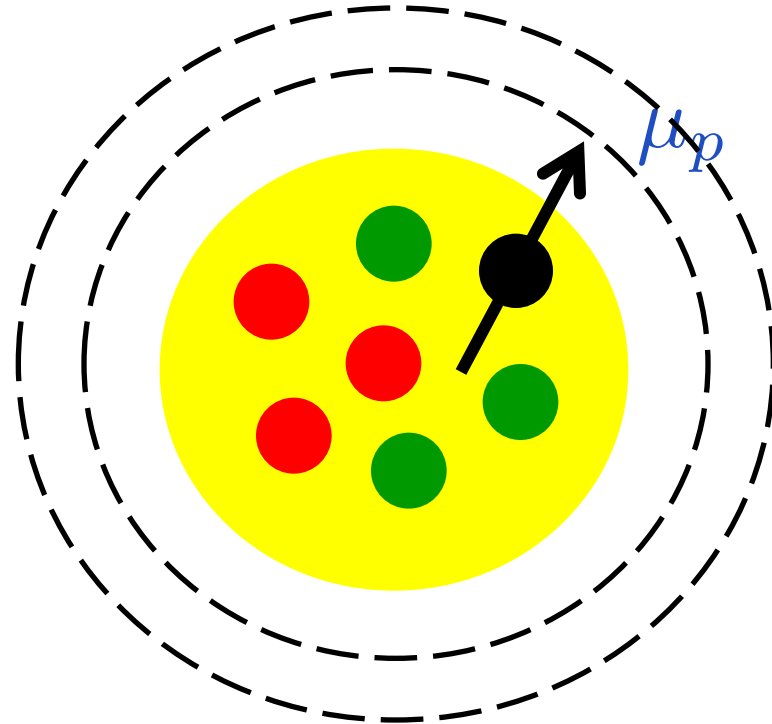
# Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ou Resonância Magnética Nuclear (RMN)

Isidor Rabi (1938)



RMN: identificação e determinação das  
propriedades do meio ou da molécula

# O que se faz no laboratório ?

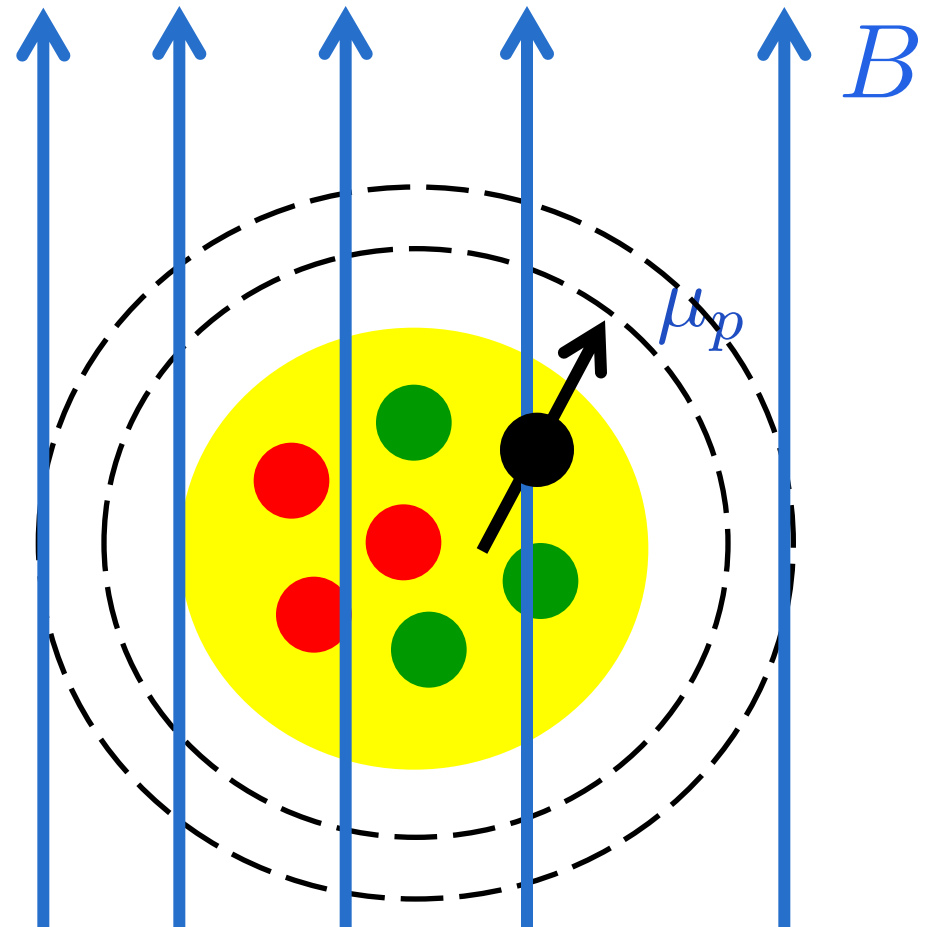


próton  
desemparelhado  
(hidrogênio)

# O que se faz no laboratório ?



Colocamos a substância num campo magnético

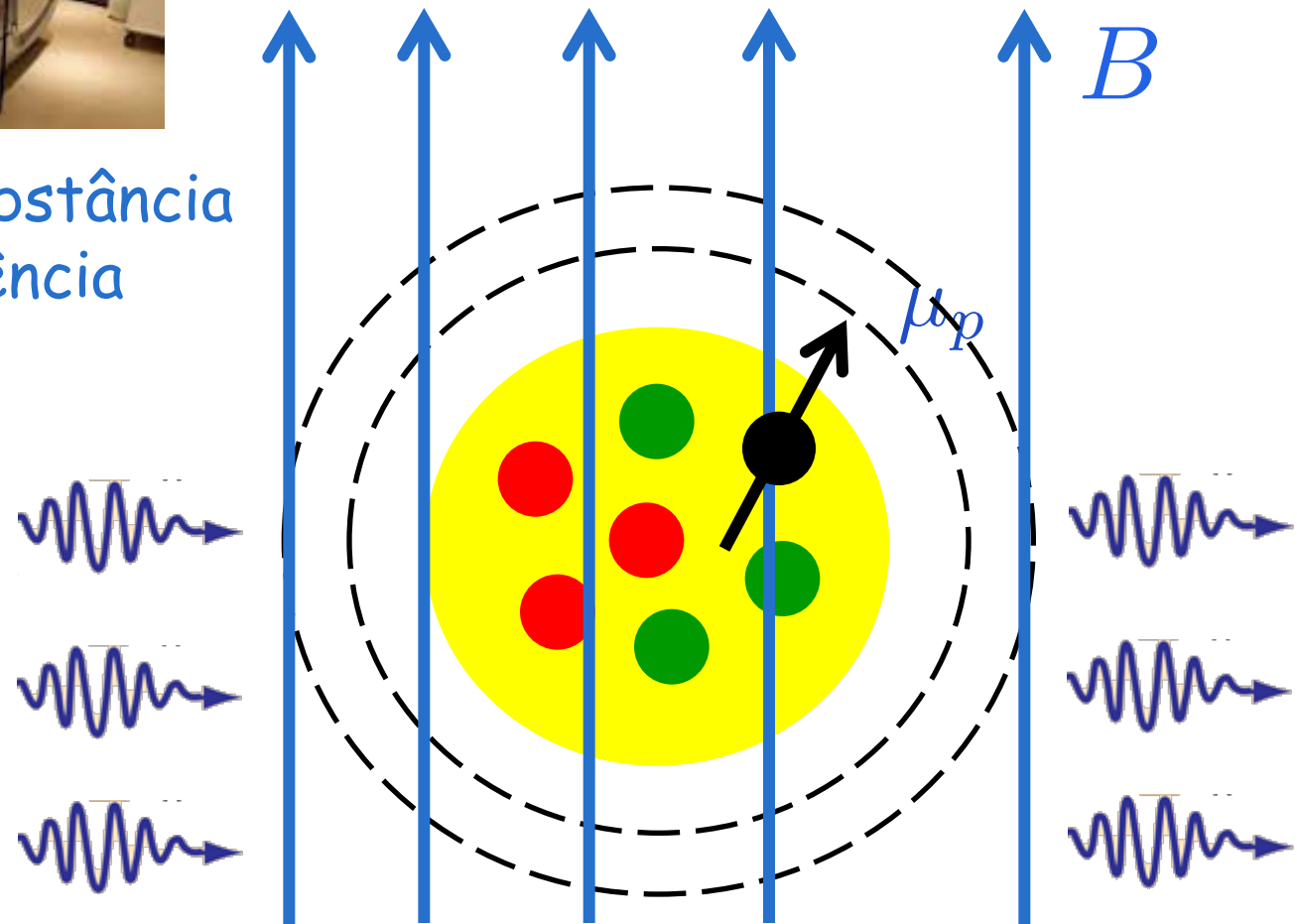


próton  
desemparelhado  
(hidrogênio)

# O que se faz no laboratório ?

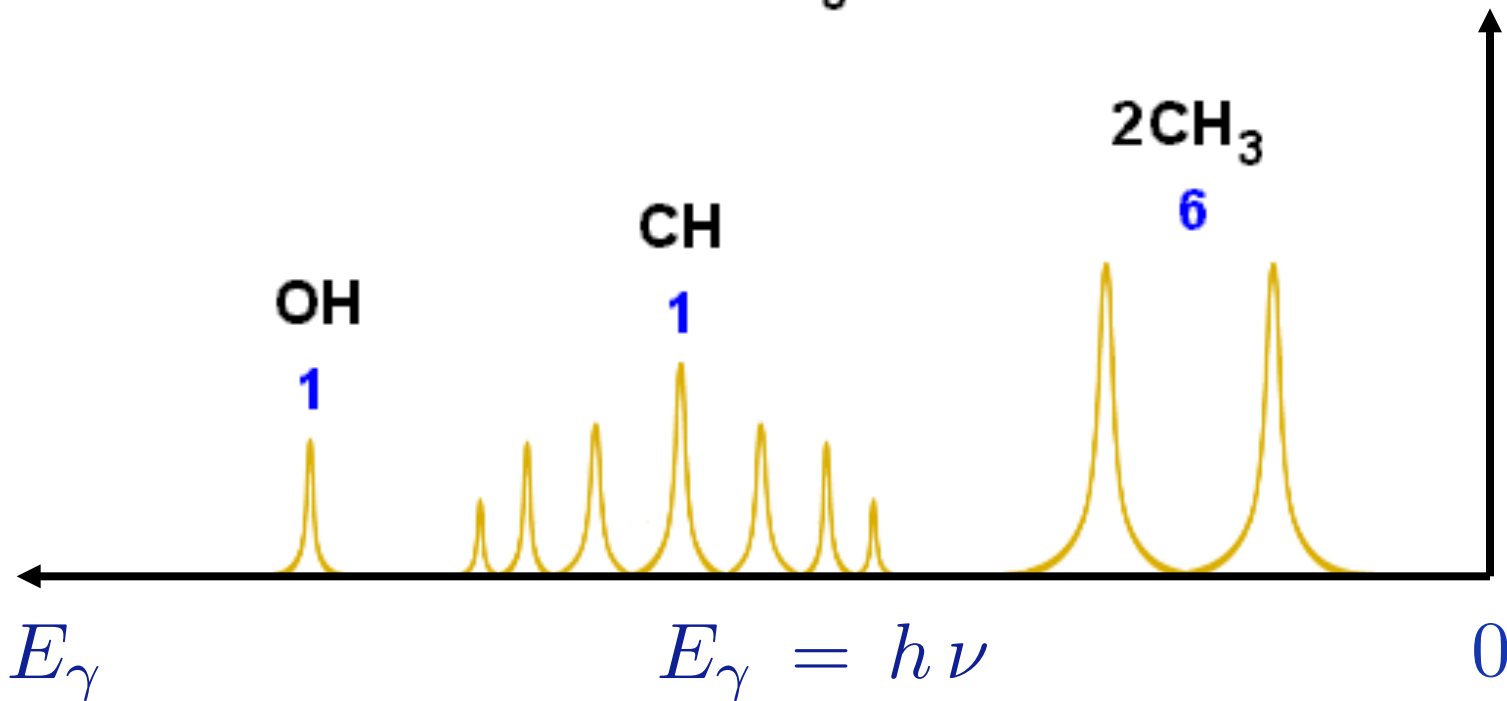
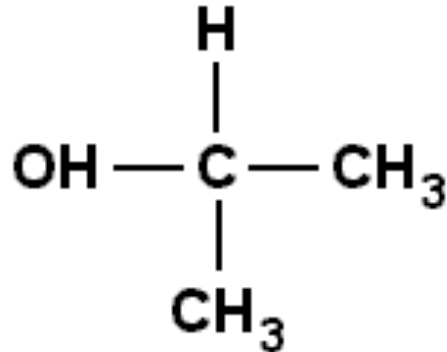


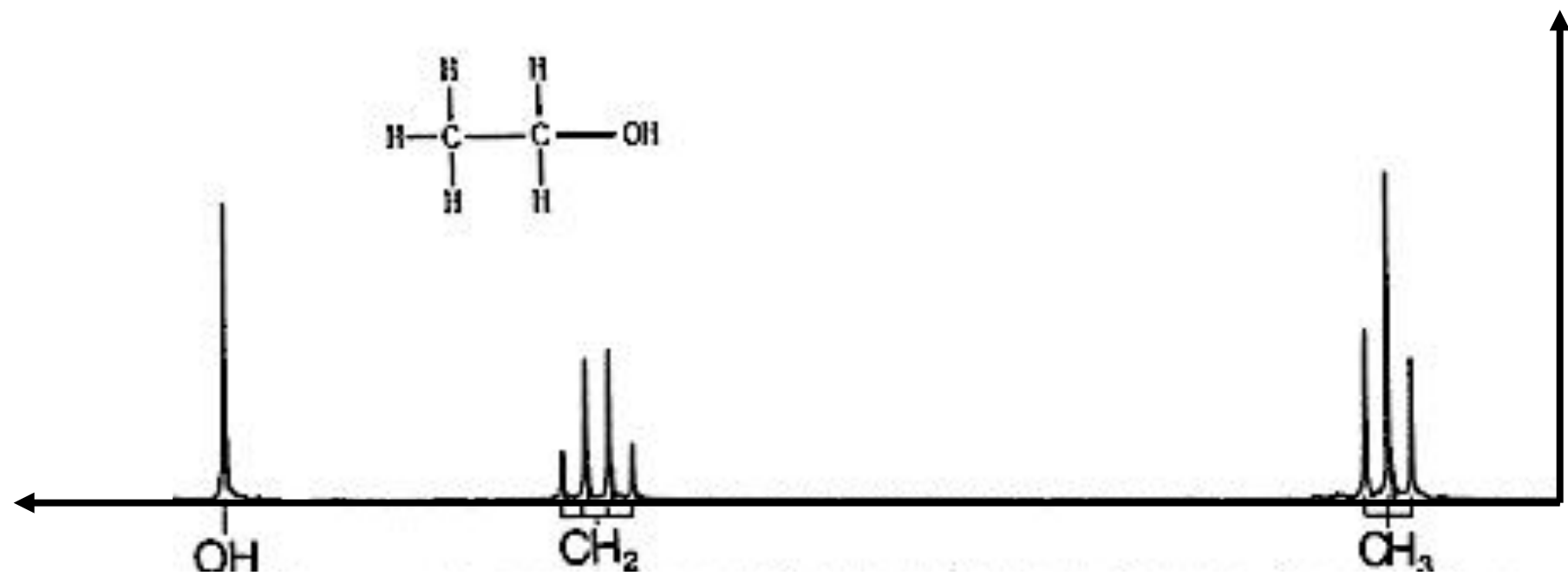
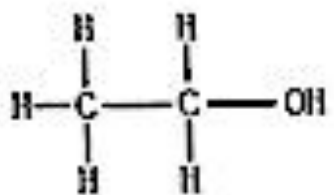
Irradiamos a substância com radiofrequência



# Espectroscopia

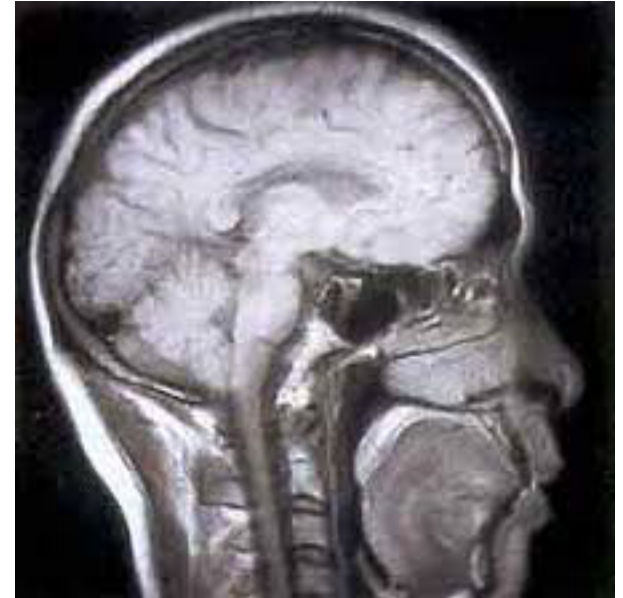
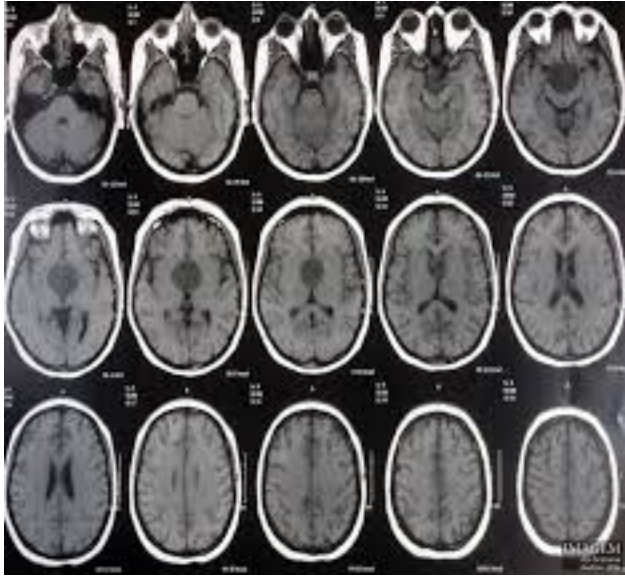
Determinação da estrutura de moléculas orgânicas







# Imagens



Teoria

# Teoria

## Efeito Zeeman Anômalo no Próton

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad \longrightarrow \quad U = -\mu_z B$$

# Teoria

## Efeito Zeeman Anômalo no Próton

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad \longrightarrow \quad U = -\mu_z B$$

$$\mu_z = + \frac{g_s \mu_b}{\hbar} S_z = + \frac{g_s \mu_b}{\hbar} m_s \hbar = + g_s \mu_b m_s$$

# Teoria

## Efeito Zeeman Anômalo no Próton

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad \longrightarrow \quad U = -\mu_z B$$

$$\mu_z = + \frac{g_s \mu_b}{\hbar} S_z = + \frac{g_s \mu_b}{\hbar} m_s \hbar = + g_s \mu_b m_s$$

$$U = -g_s \mu_b m_s B \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_b = \frac{e \hbar}{2 m_p} \quad \text{"magneton de Bohr"} \\ g_p = 5.5 \quad \text{próton} \end{array} \right.$$

## Efeito Zeeman Anômalo no Próton

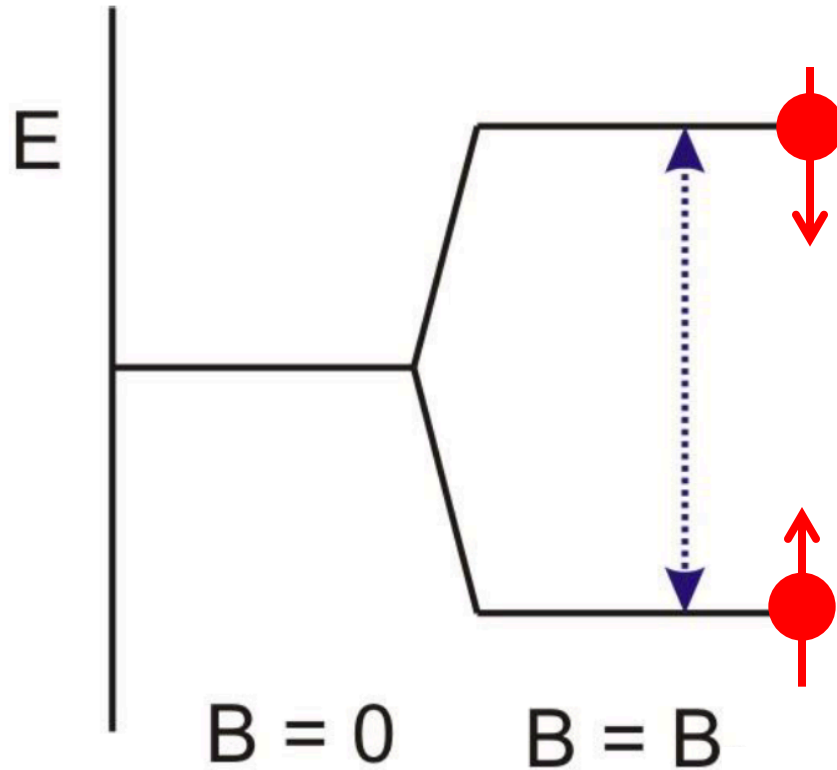
$$U = - g_s \mu_b m_s B$$

## Efeito Zeeman Anômalo no Próton

$$U = -g_s \mu_b m_s B$$

$$\left\{ \begin{array}{lll} U = -\frac{1}{2} g_s \mu_b B & m_s = +\frac{1}{2} & |\uparrow\rangle \\ U = +\frac{1}{2} g_s \mu_b B & m_s = -\frac{1}{2} & |\downarrow\rangle \end{array} \right.$$

## Efeito Zeeman Anômalo no Próton



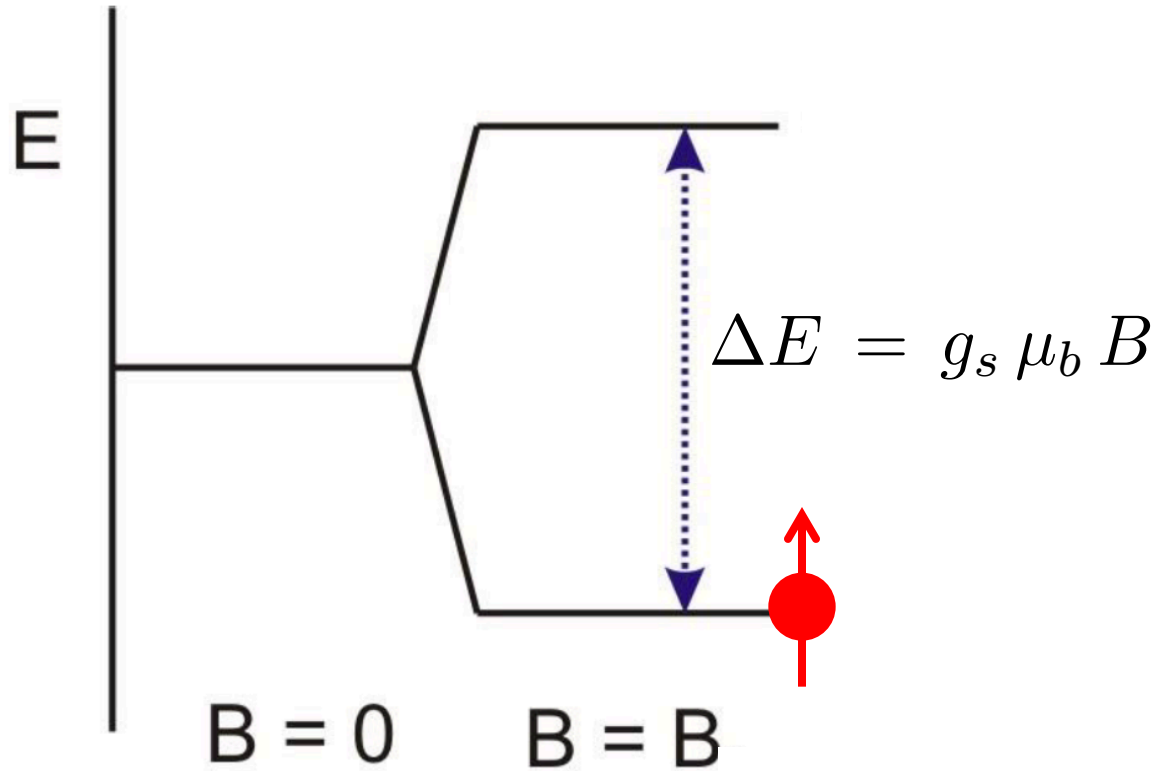
$$U = +\frac{1}{2} g_s \mu_b B$$

$$U = -\frac{1}{2} g_s \mu_b B$$

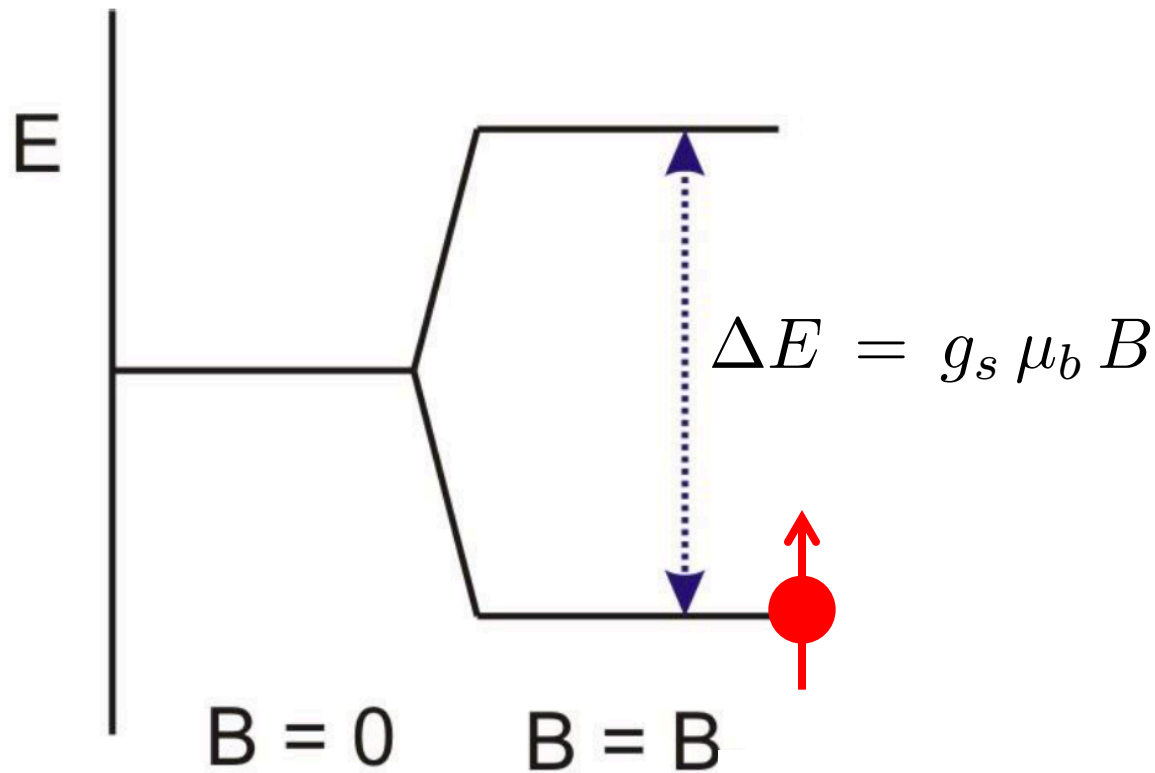
$$\Delta E = g_s \mu_b B$$



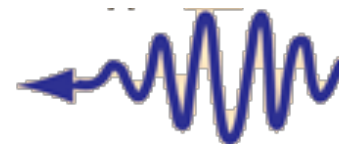
## Transição de "spin-flip"



# Transição de "spin-flip"



Fóton

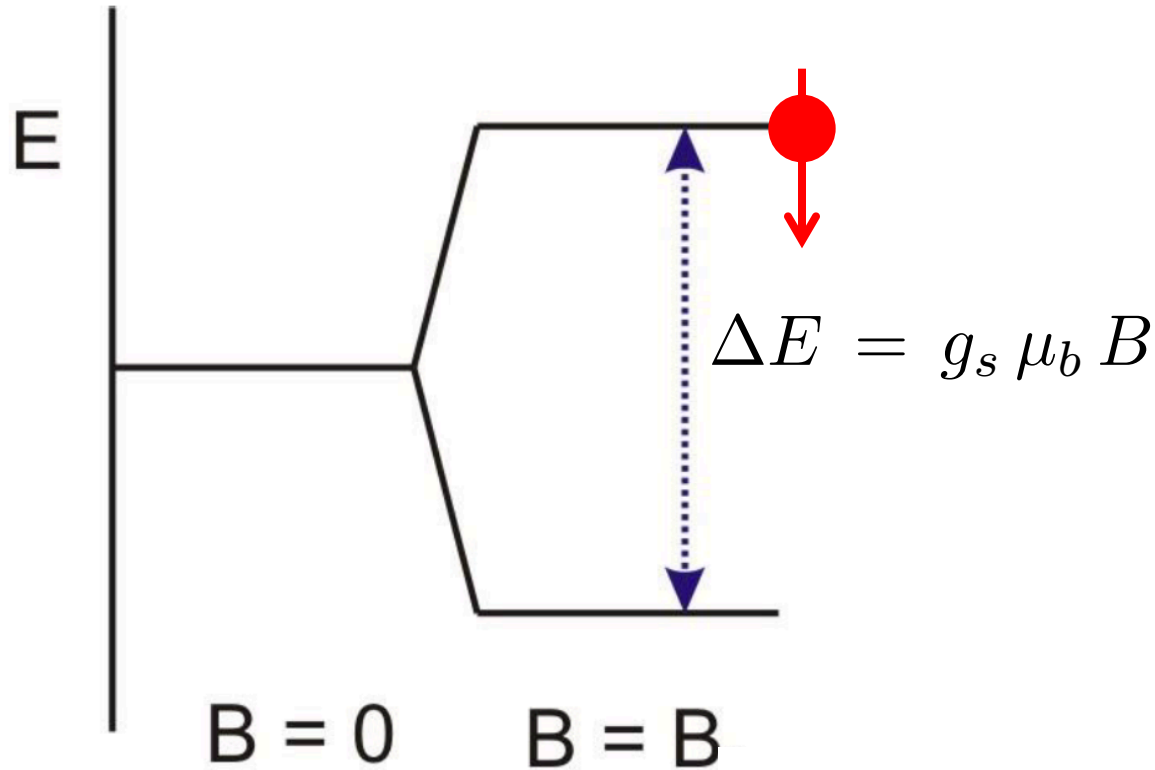


$$E_\gamma = h\nu$$

Transição:

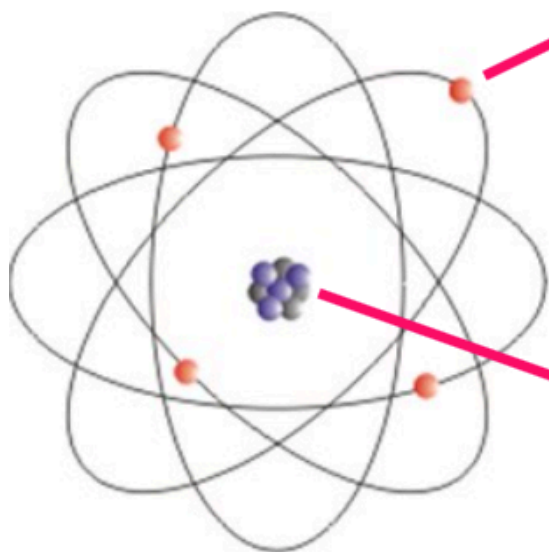
$$h\nu = g_s \mu_b B$$

## Transição de "spin-flip"



Transição:

$$h \nu = g_s \mu_b B$$

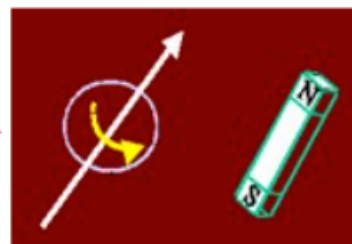


absorção de energia



**RPE**

**Spin Eletrônico**



**RMN**

**Spin Nuclear**

$$\mu_{electron} \gg \mu_{proton}$$

$$\Delta E_{electron} \gg \Delta E_{proton}$$

# EPR

elétron  
desemparelhado

campo magnético  
externo **fraco**

radiação externa  
de **microondas**

frequência fixa  
campo **B varia**

# NMR

próton ou nêutron  
desemparelhado  
(hidrogênio)

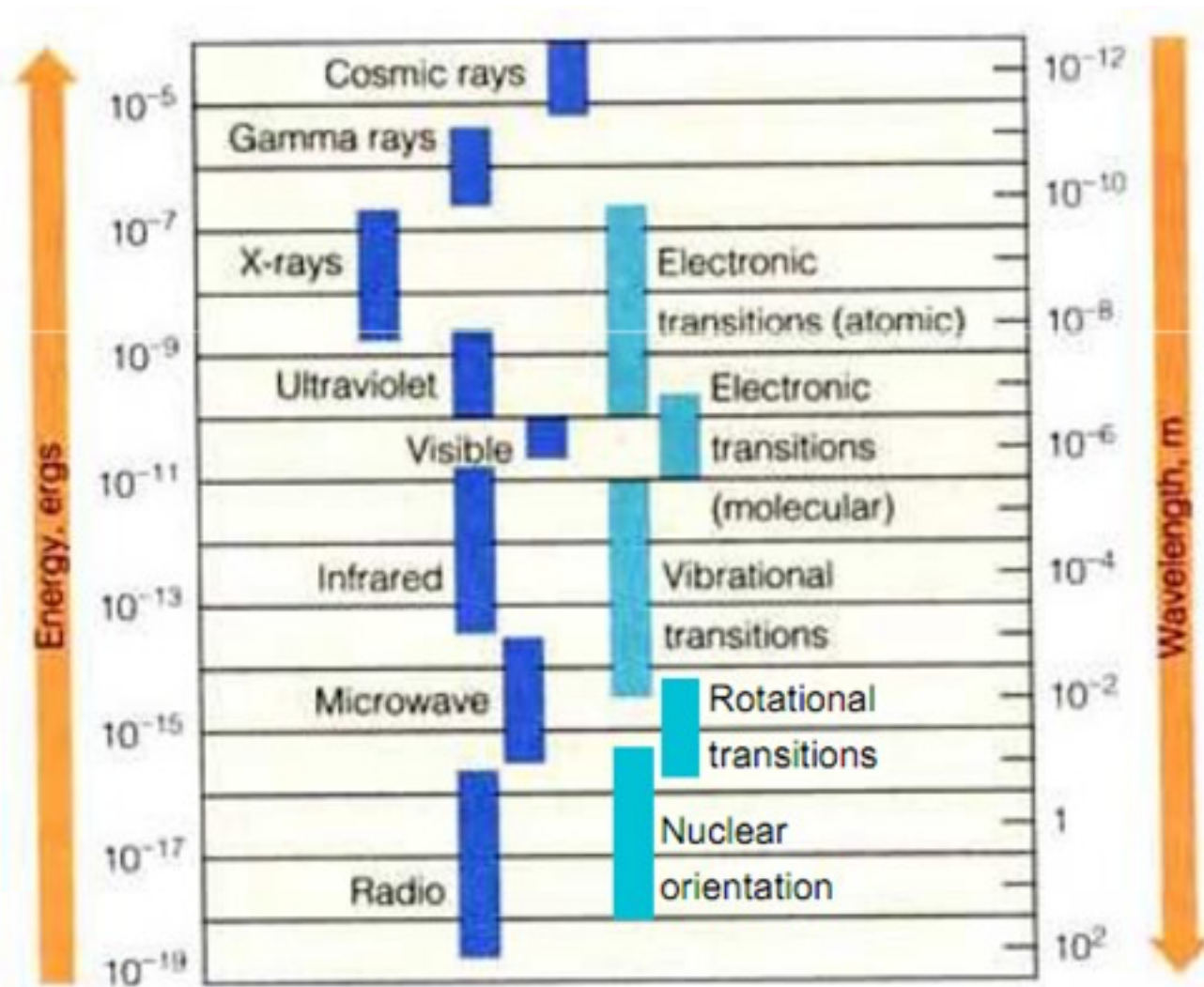
campo magnético  
externo **forte**

radiação externa  
de **radiofrequência**

campo **B** fixo  
frequência **varia**

EPR

NMR



Cada hidrogênio absorve exatamente  $\Delta E = g_s \mu_b B$

Cada hidrogênio absorve exatamente  $\Delta E = g_s \mu_b B$

Vamos medir **um** pico de absorção em  $\nu = \frac{g_p \mu_b B}{h}$

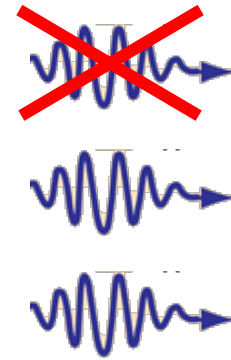
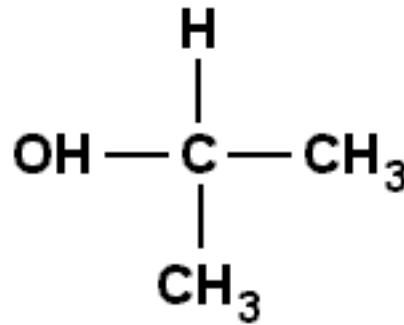
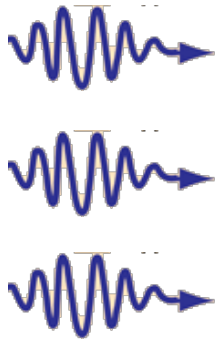


Cada hidrogênio absorve exatamente

$$\Delta E = g_s \mu_b B$$

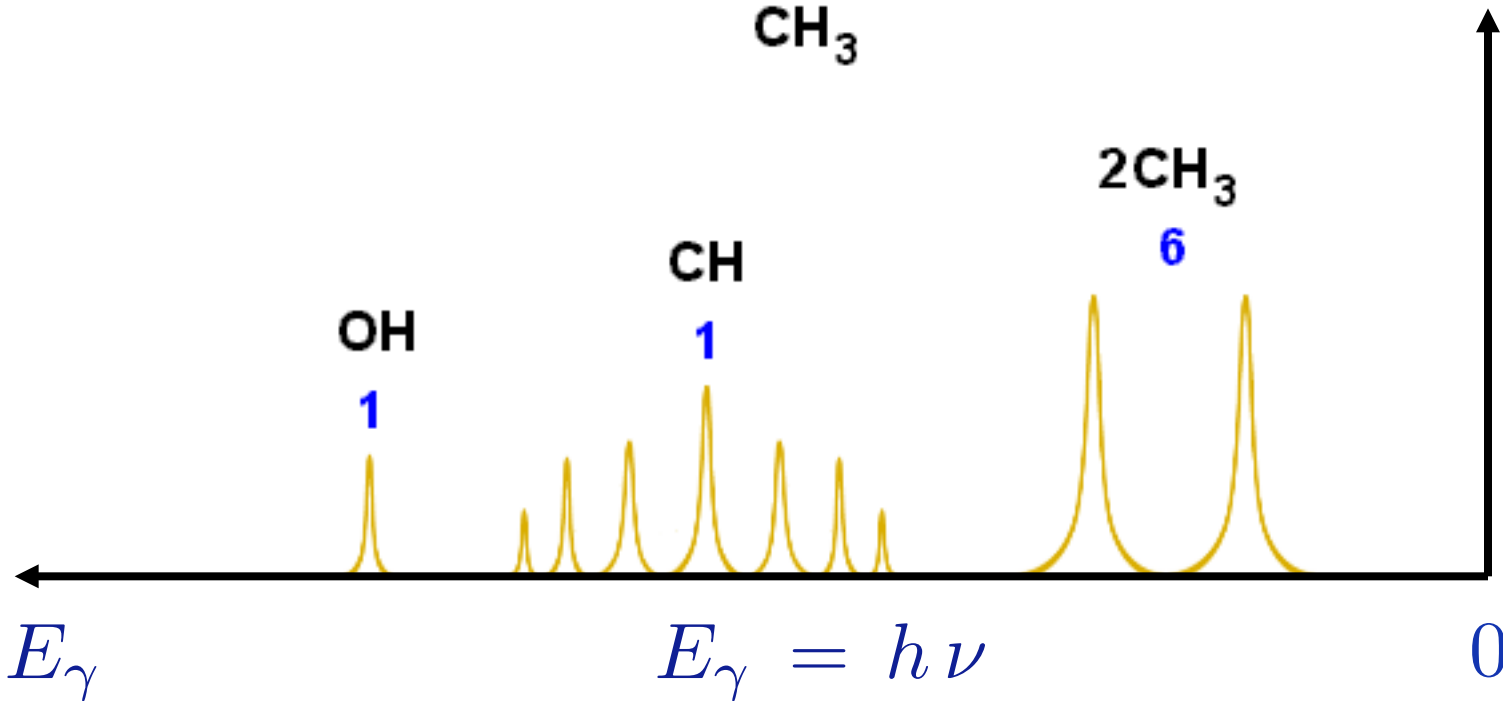
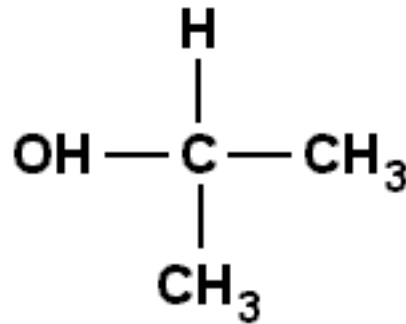
Vamos medir **um** pico de absorção em

$$\nu = \frac{g_p \mu_b B}{h}$$



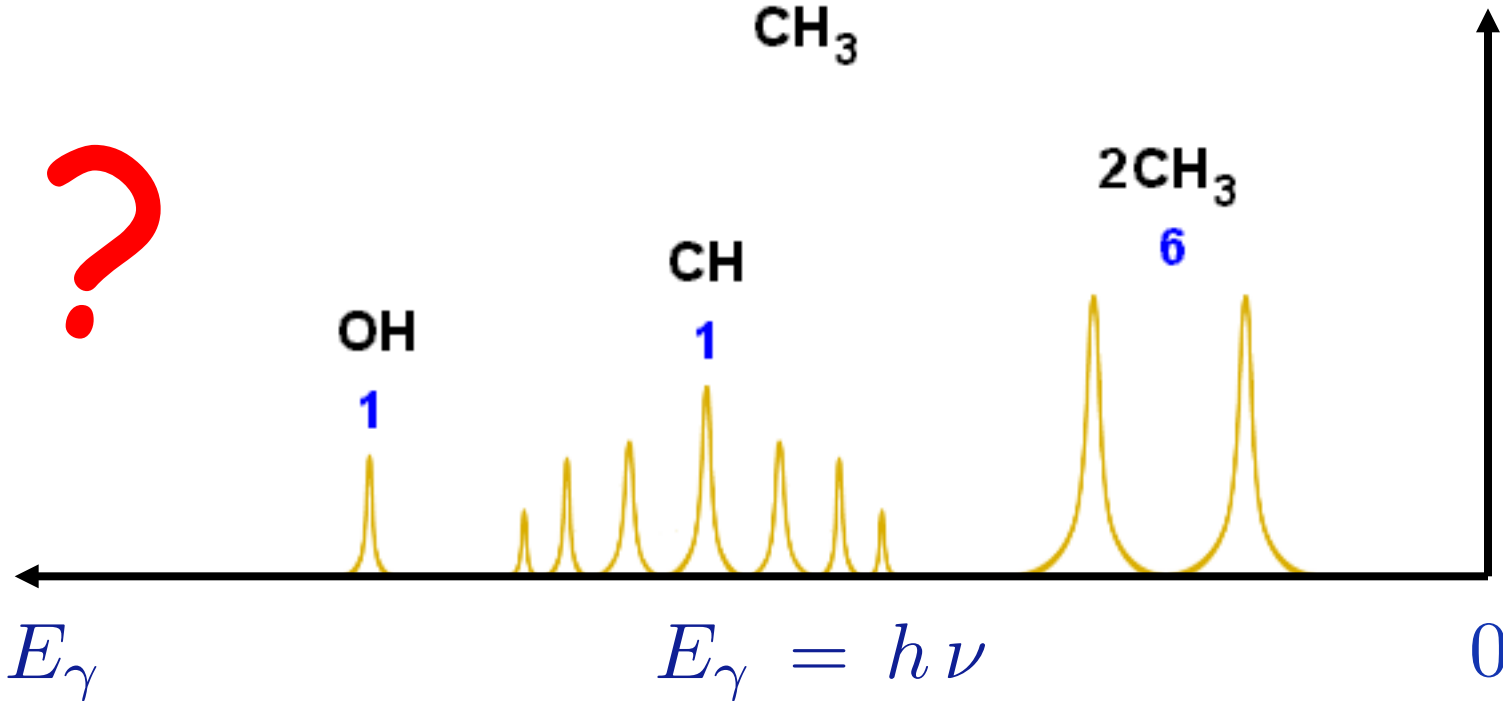
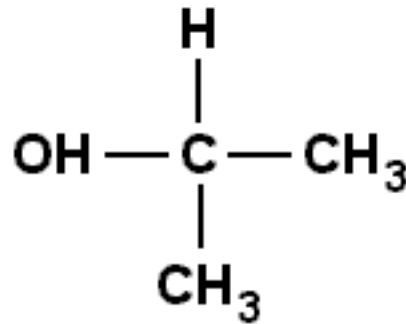
Cada hidrogênio absorve exatamente  $\Delta E = g_s \mu_b B$

Vamos medir **um** pico de absorção em  $\nu = \frac{g_p \mu_b B}{h}$

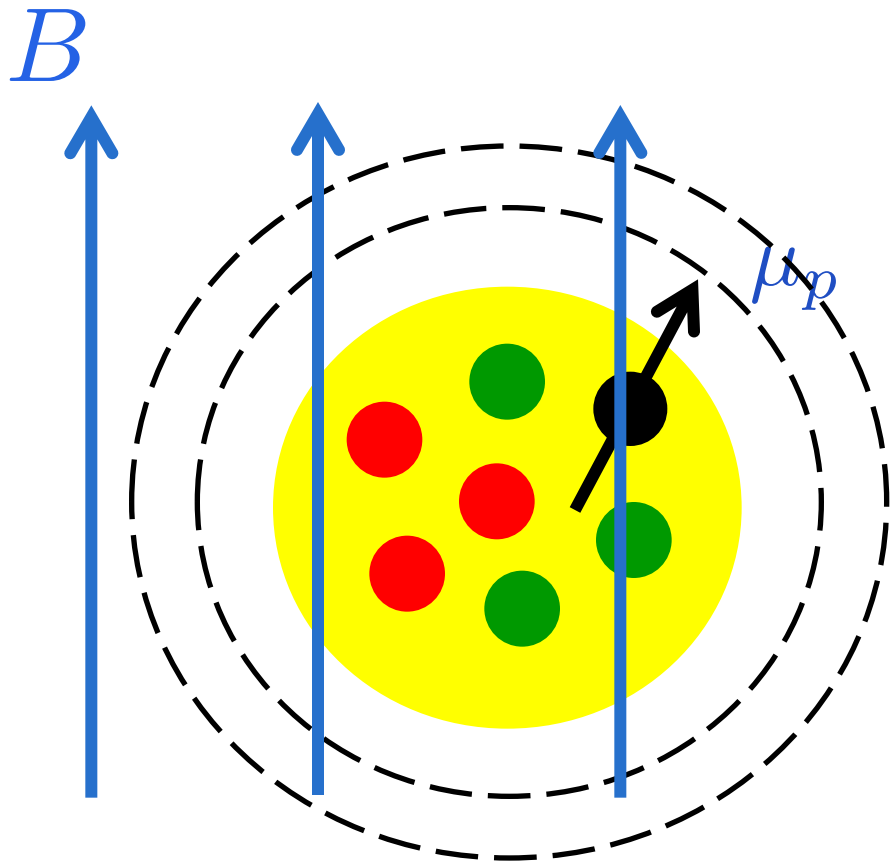


Cada hidrogênio absorve exatamente  $\Delta E = g_s \mu_b B$

Vamos medir **um** pico de absorção em  $\nu = \frac{g_p \mu_b B}{h}$



# Campos Magnéticos Internos



Spin dos nucleons ● ●

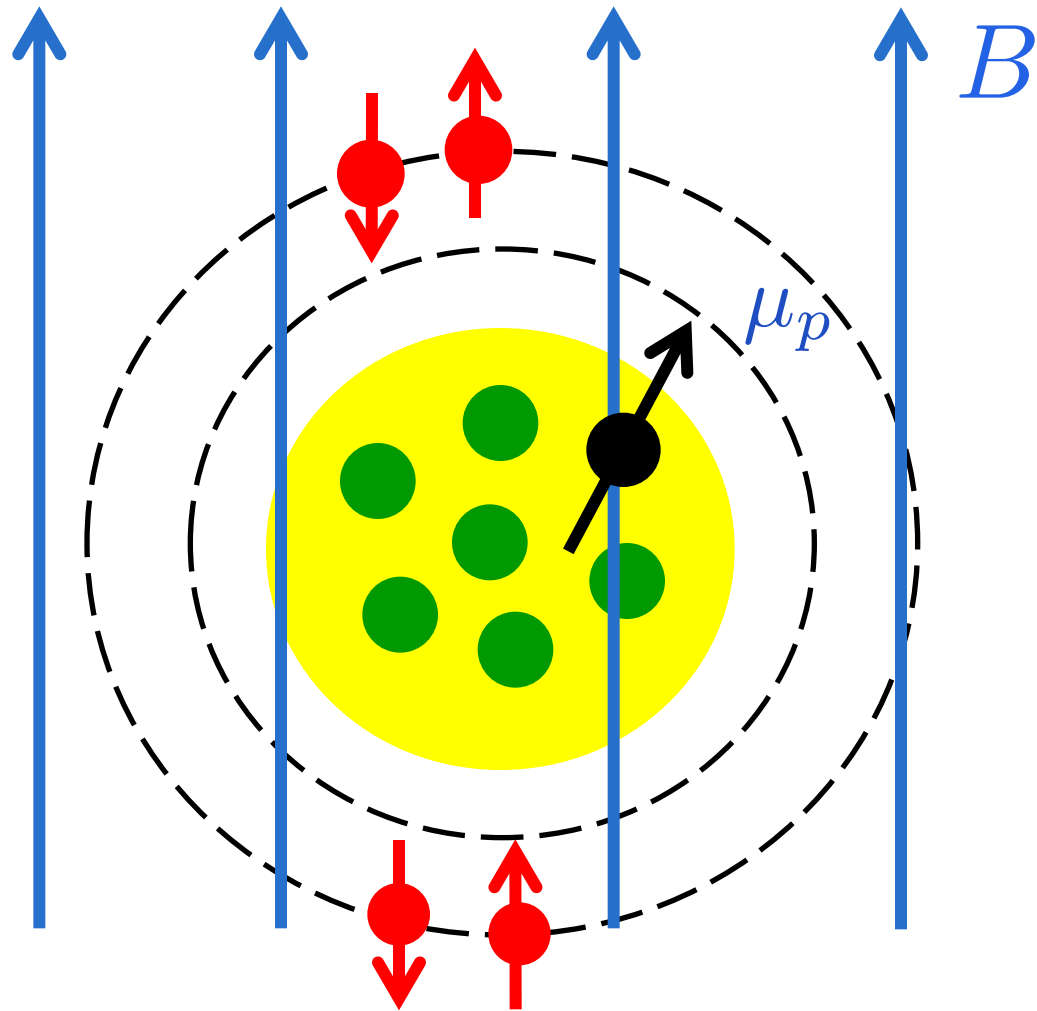
Momento angular dos nucleons

Spin dos eletrons

Momento angular dos eletrons

Spin de outros nucleons  
desemparelhados ●

# Momento angular dos eletrons

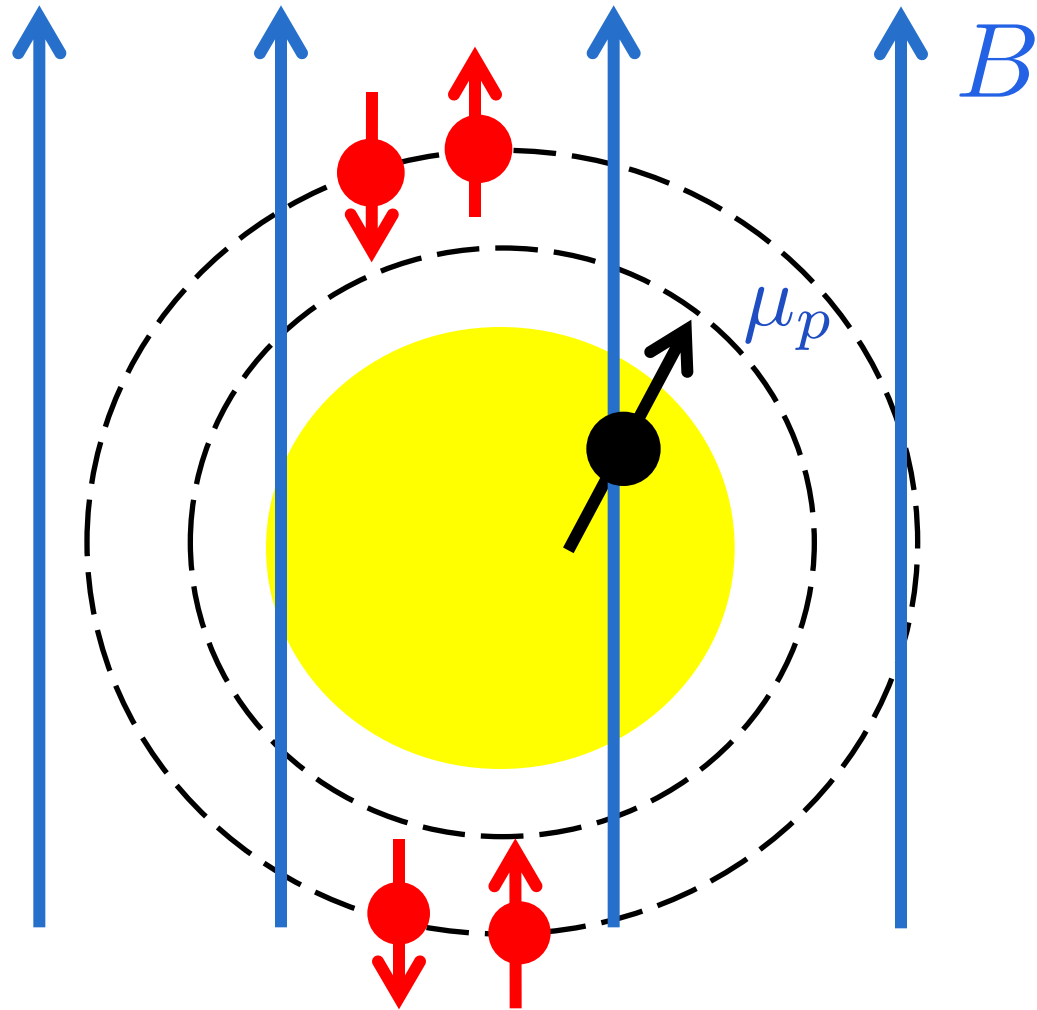


● Spin total = 0

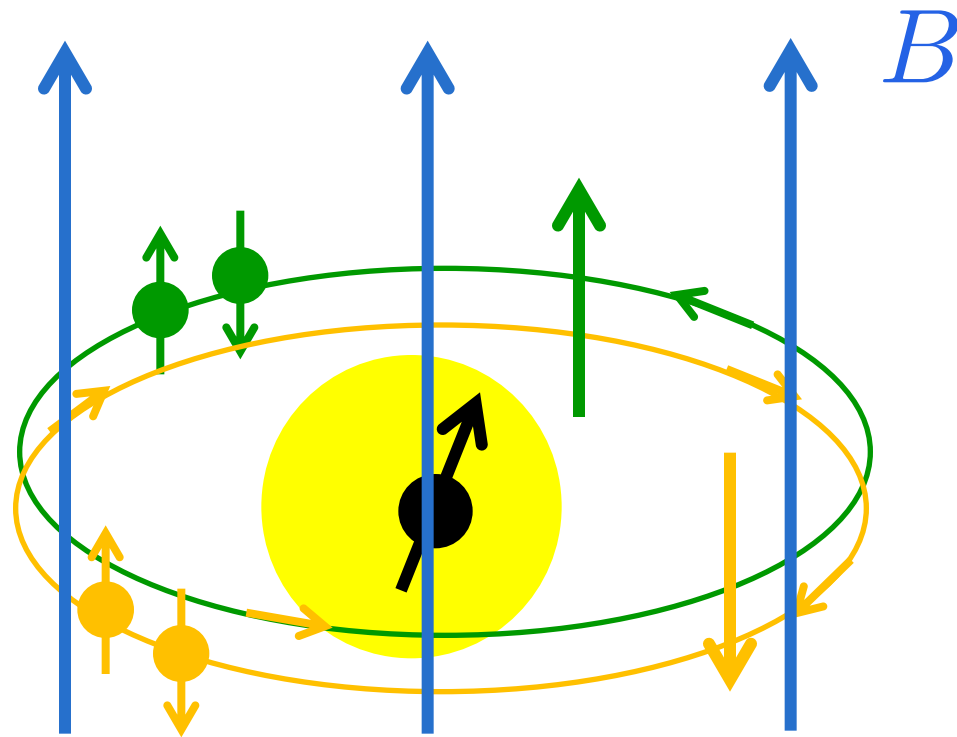
● Spin total = 0

Momento angular total = 0

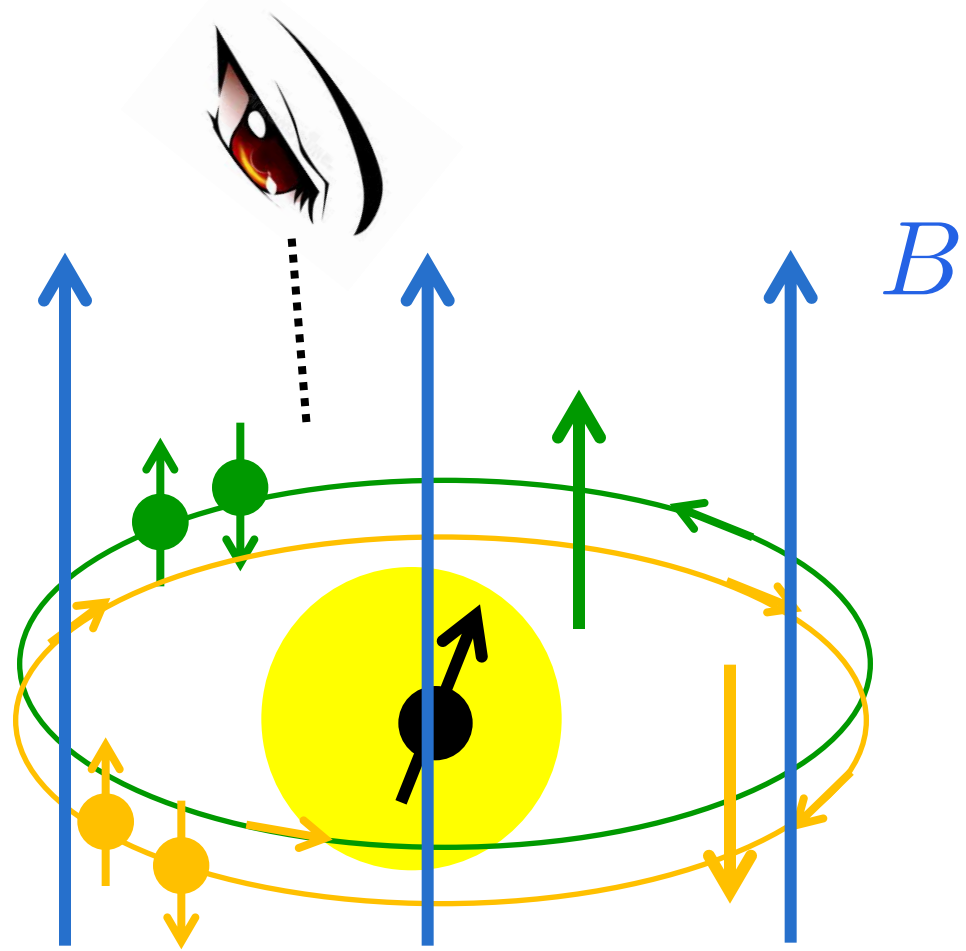
# Momento angular dos eletrons



# Blindagem diamagnética

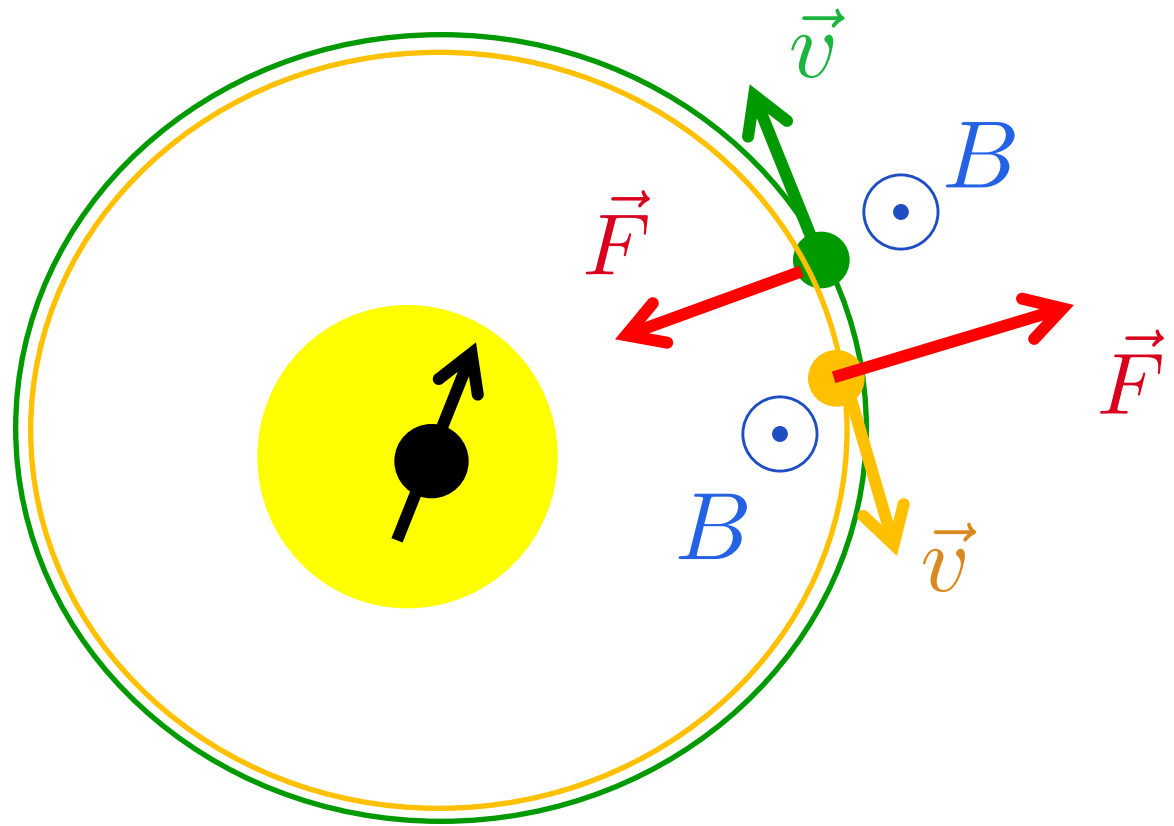


# Blindagem diamagnética



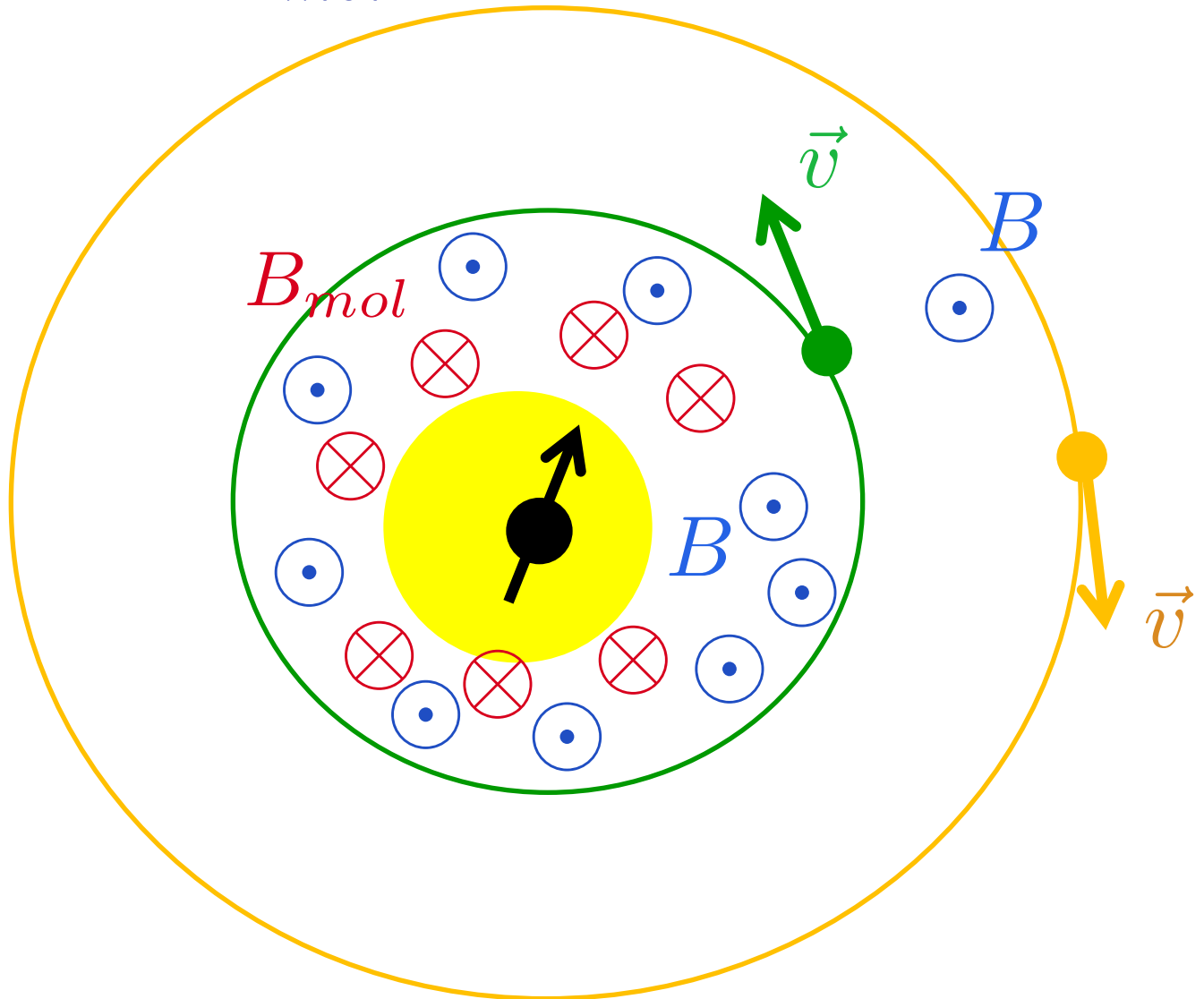


# Blindagem diamagnética



# Blindagem diamagnética

$$B_{eff} = B - B_{mol}$$

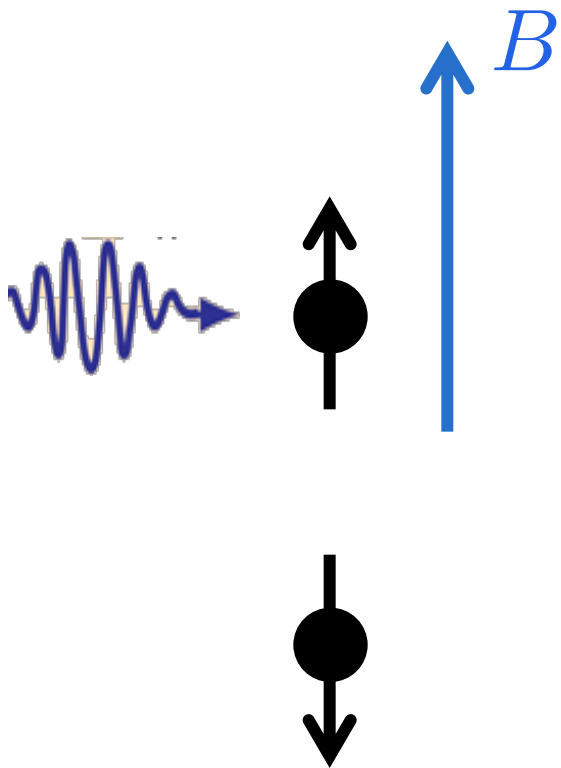


# Blindagem diamagnética

$$h\nu = g_p \mu_b B$$



$$h\nu = g_p \mu_b (B - B_{mol})$$



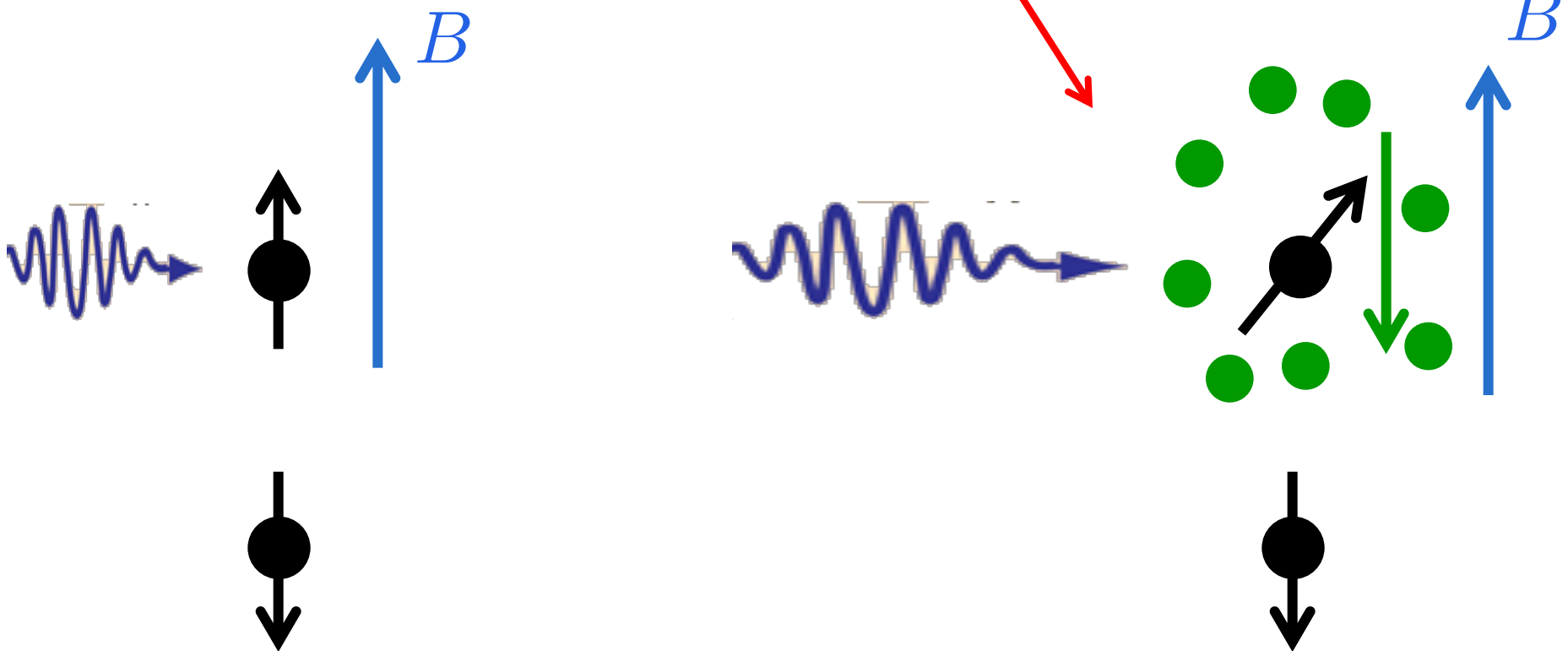
# Blindagem diamagnética

$$h\nu = g_p \mu_b B$$

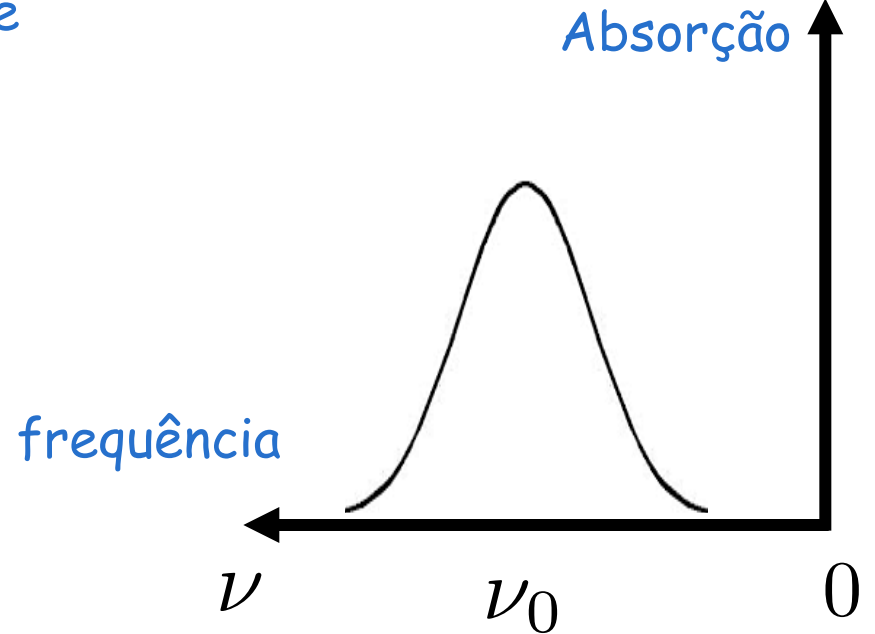
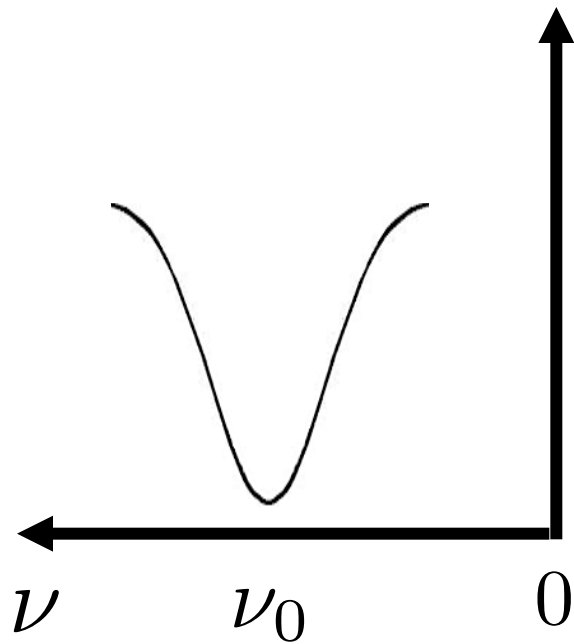
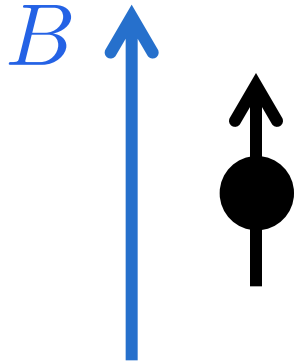


$$h\nu = g_p \mu_b (B - B_{mol})$$

Menos energia para flipar este próton



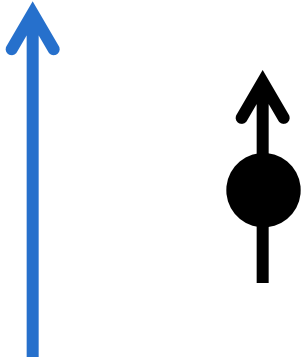
# Espectro de absorção



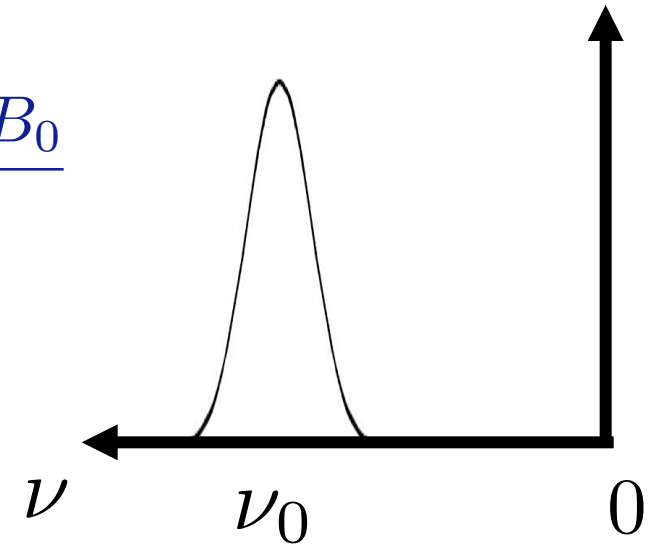
frequência

$$\nu_0 = \frac{g_s \mu_b B_0}{h}$$

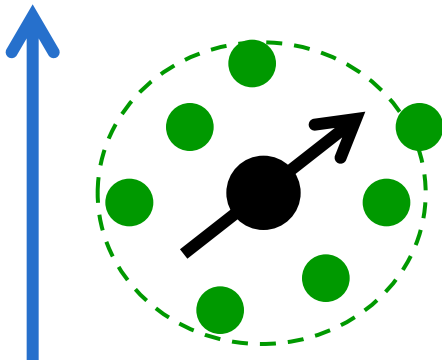
# Espectro de absorção



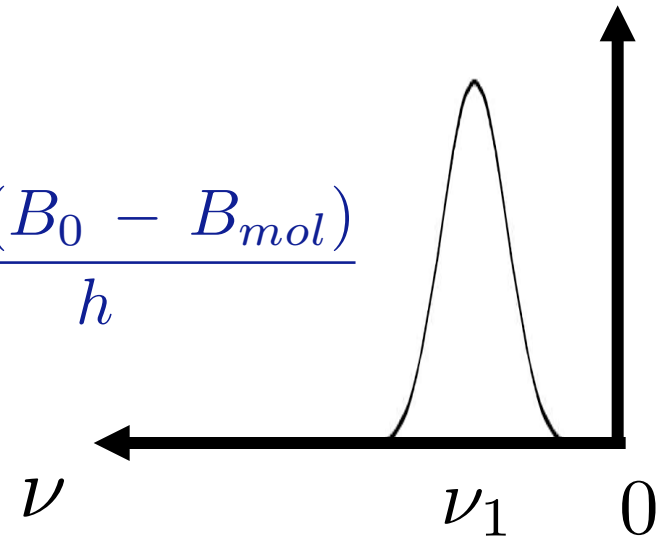
$$\nu_0 = \frac{g_p \mu_b B_0}{h}$$



núvem de eletrons  
"bindagem"



$$\nu_1 = \frac{g_p \mu_b (B_0 - B_{mol})}{h}$$



# Espectro de absorção

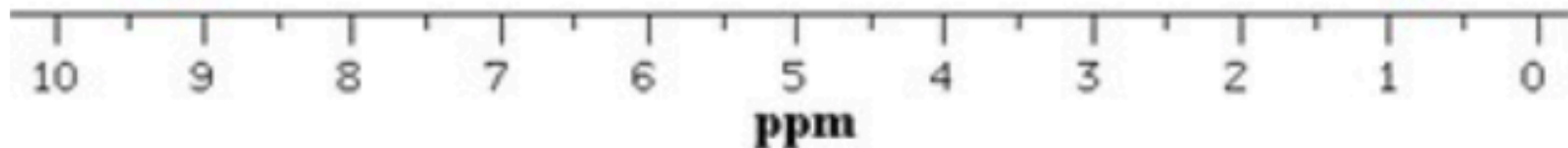
Frequência é dada em termos do "deslocamento químico"  $\delta$

$$\delta = \frac{\nu_{sinal} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (\text{unidade : ppm})$$



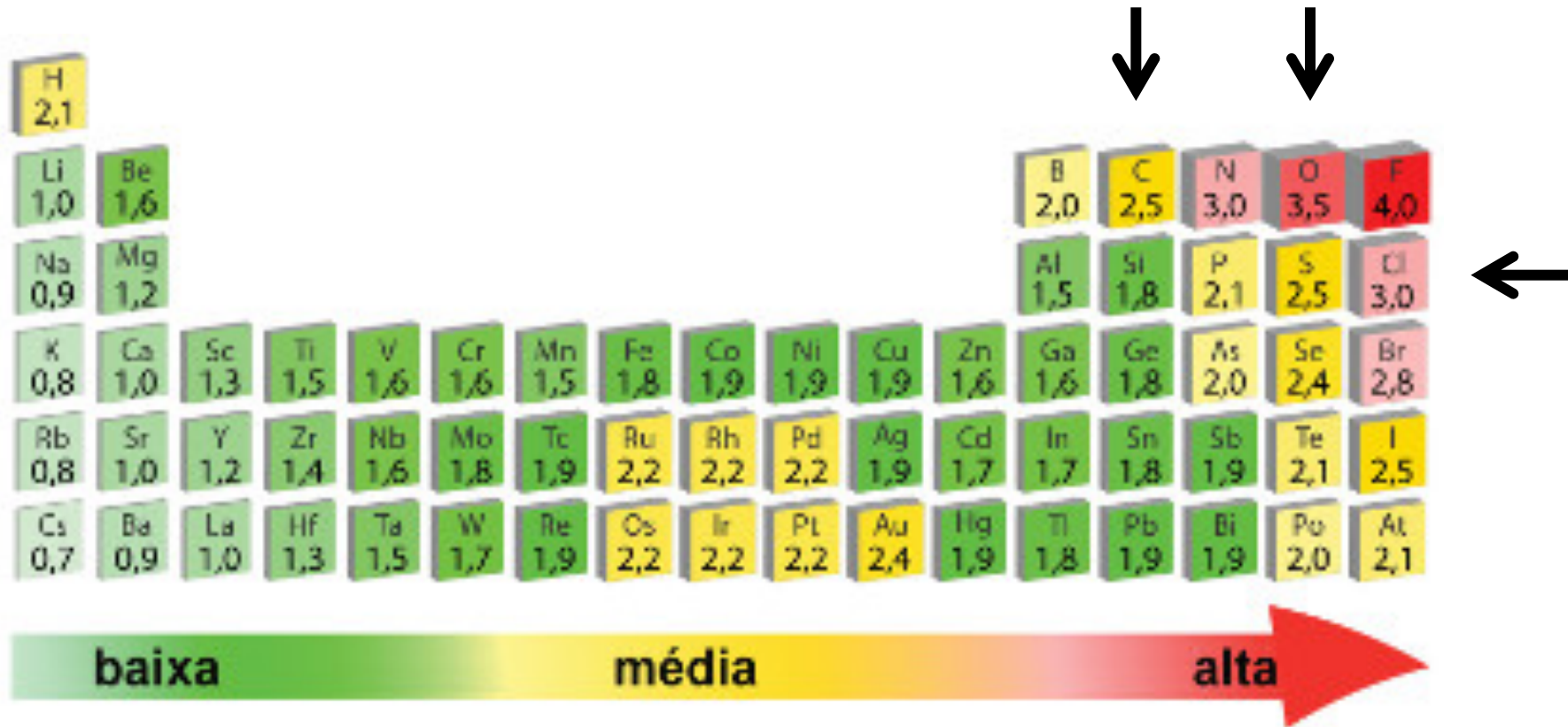
"desblindado" (livre)

blindado

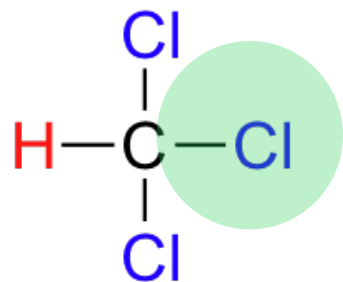
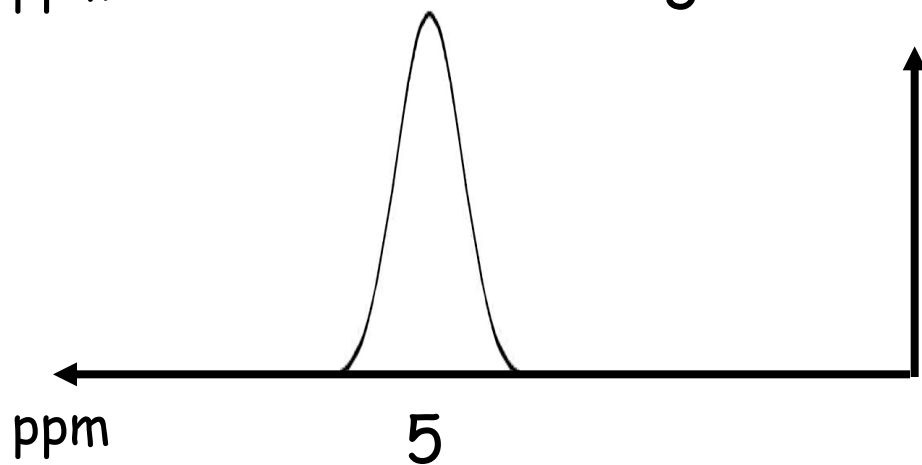
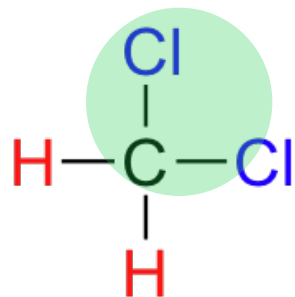
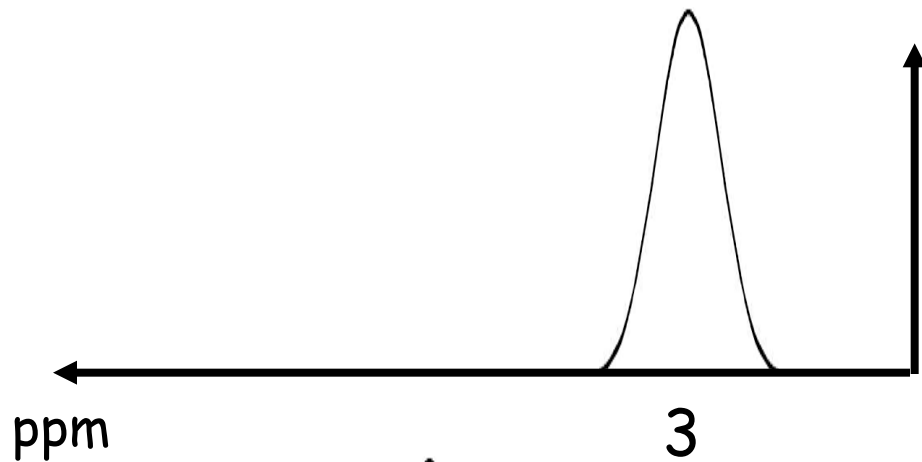
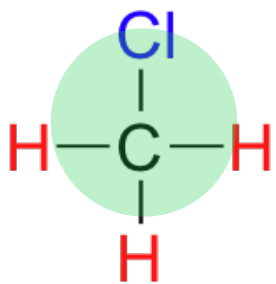


# Blindagem e Eletonegatividade

(capacidade de atrair eletrons e formar "nuvens")



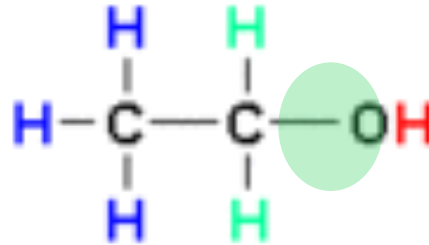




# Exemplos de Resultados

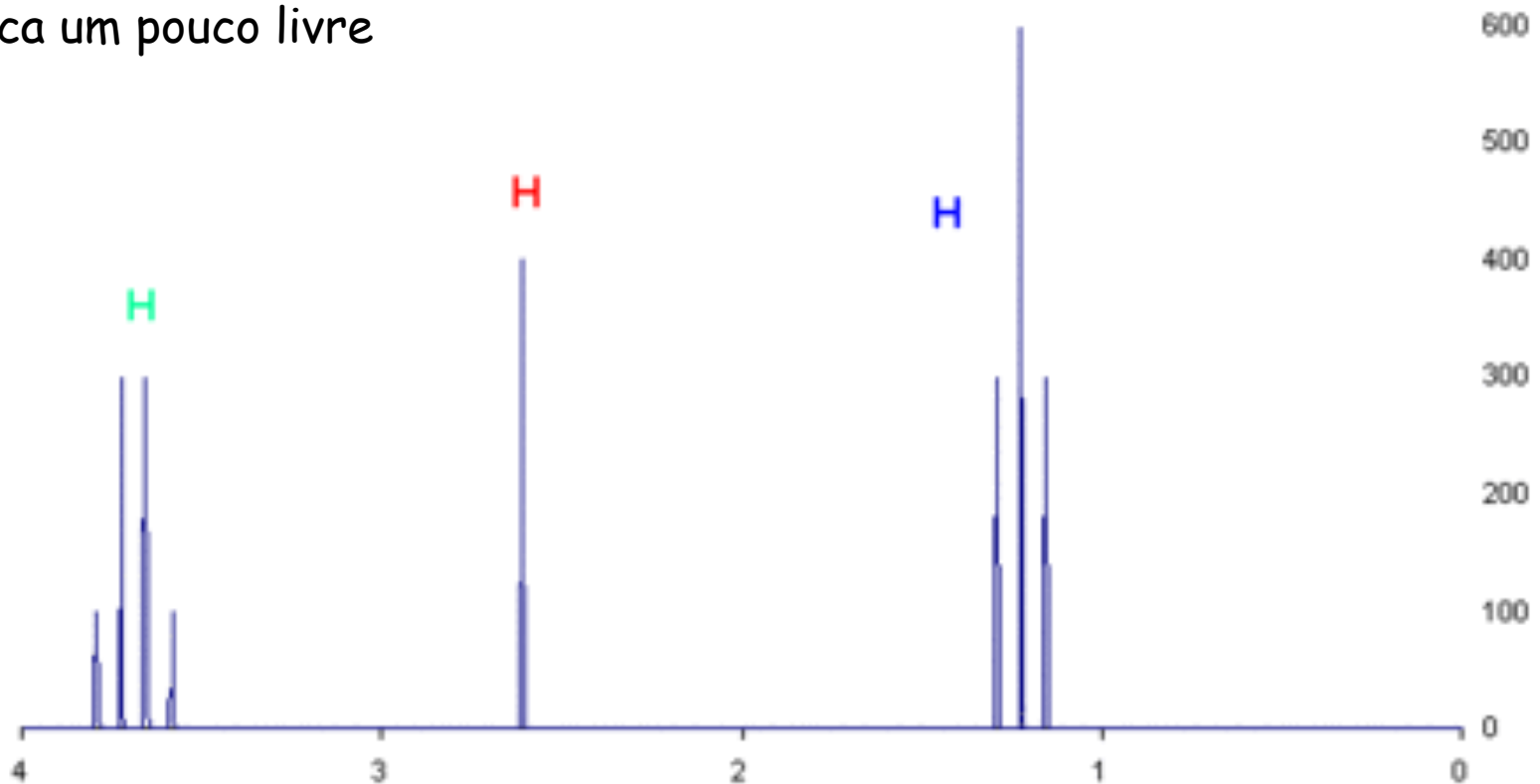
# Ethanol

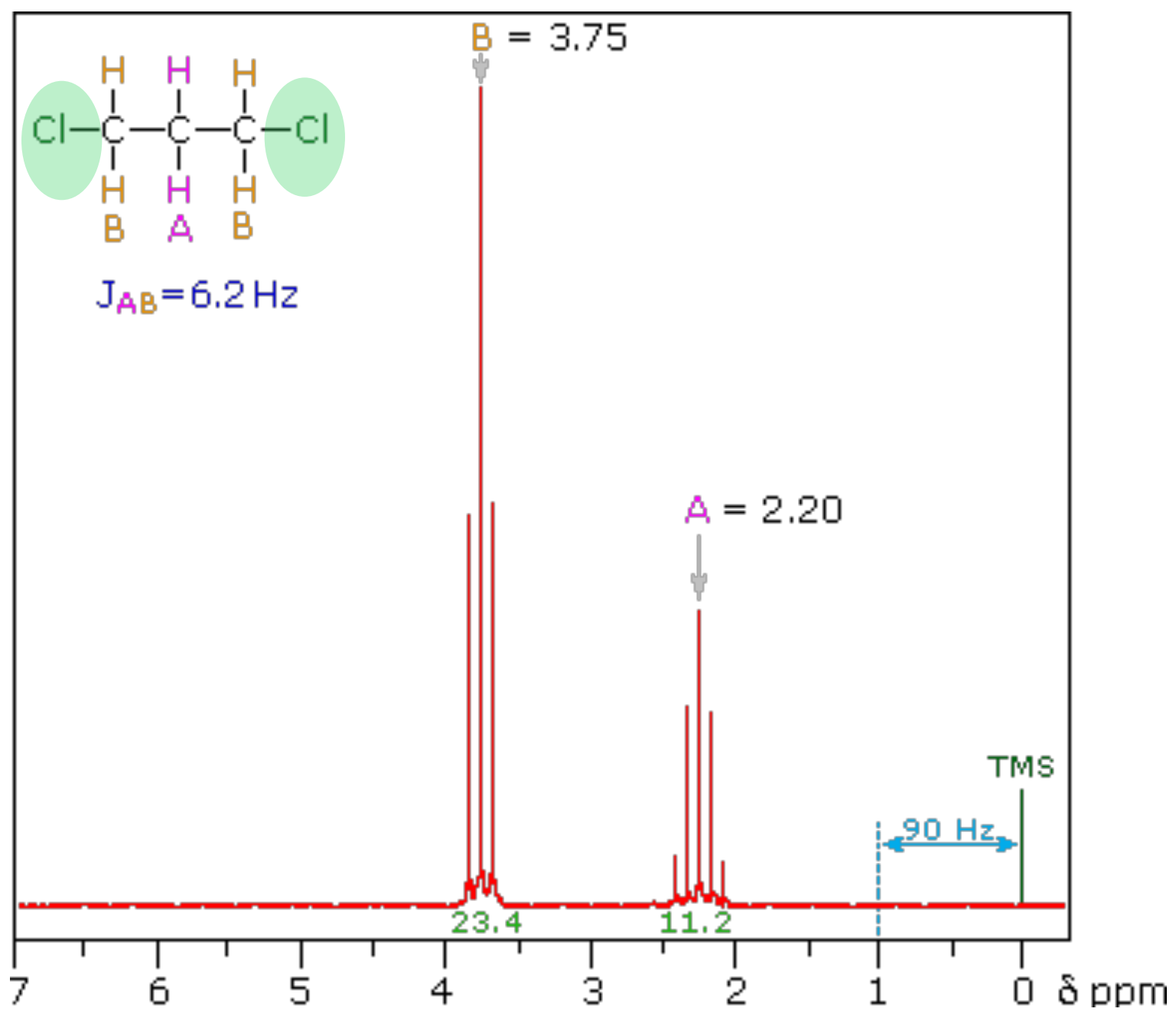
oxigênio atrai  
os eletrons  
vizinhos

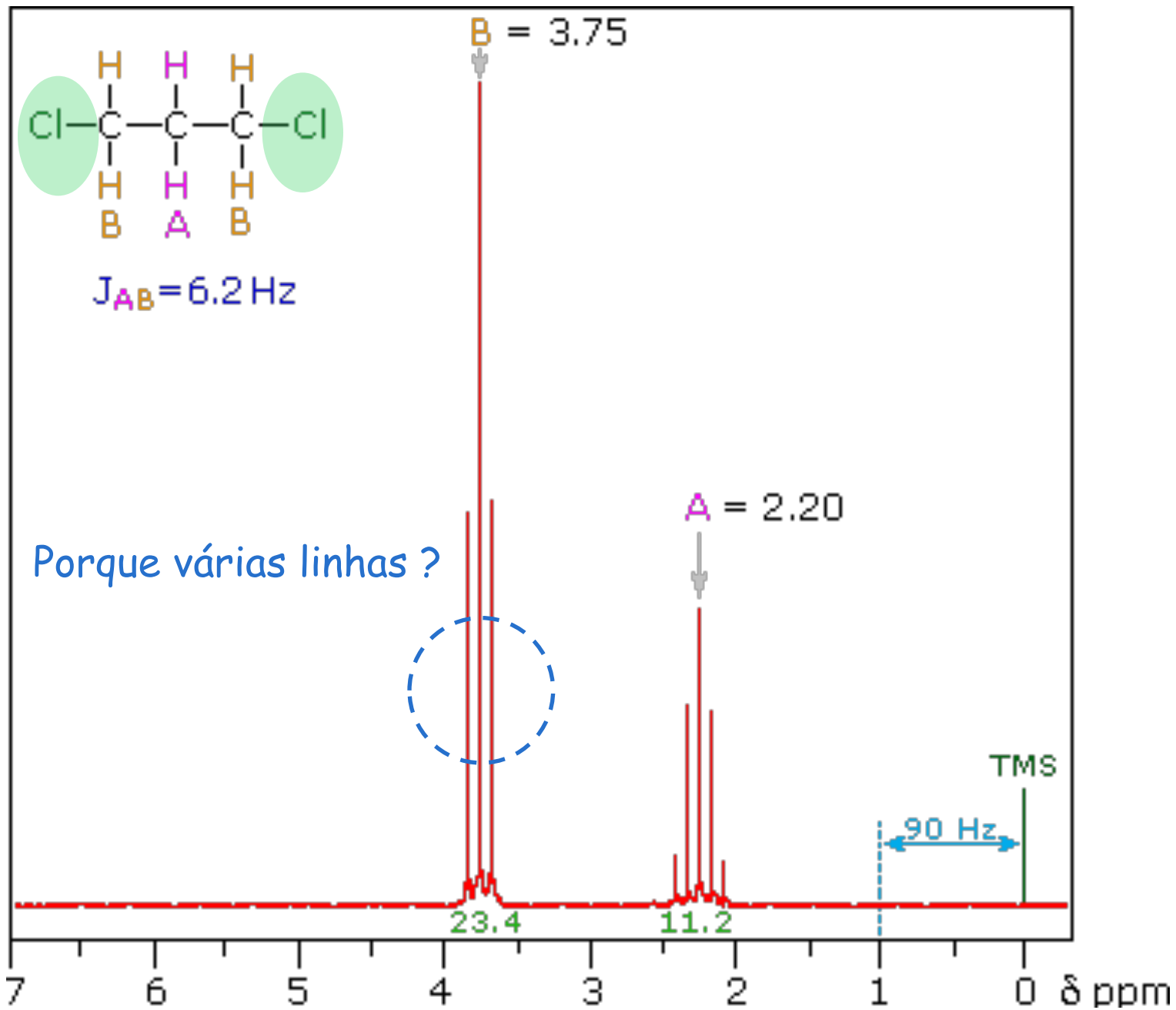


H fica mais livre

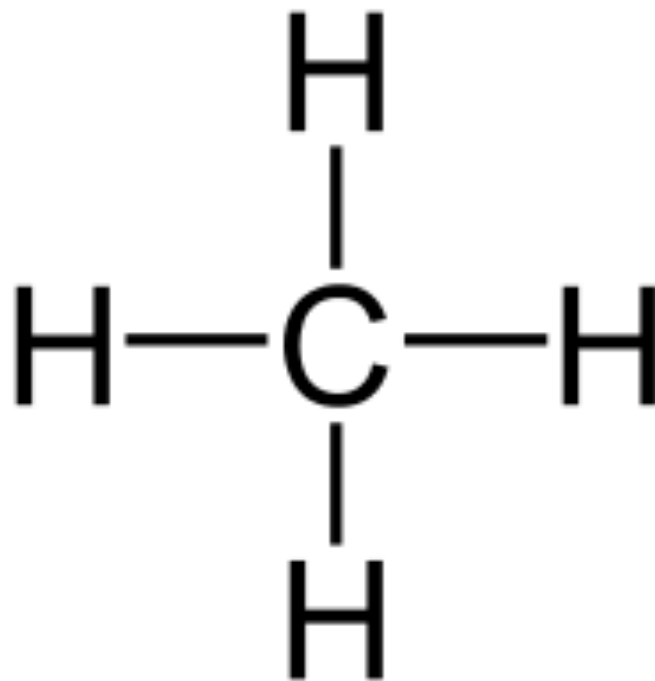
H fica um pouco livre



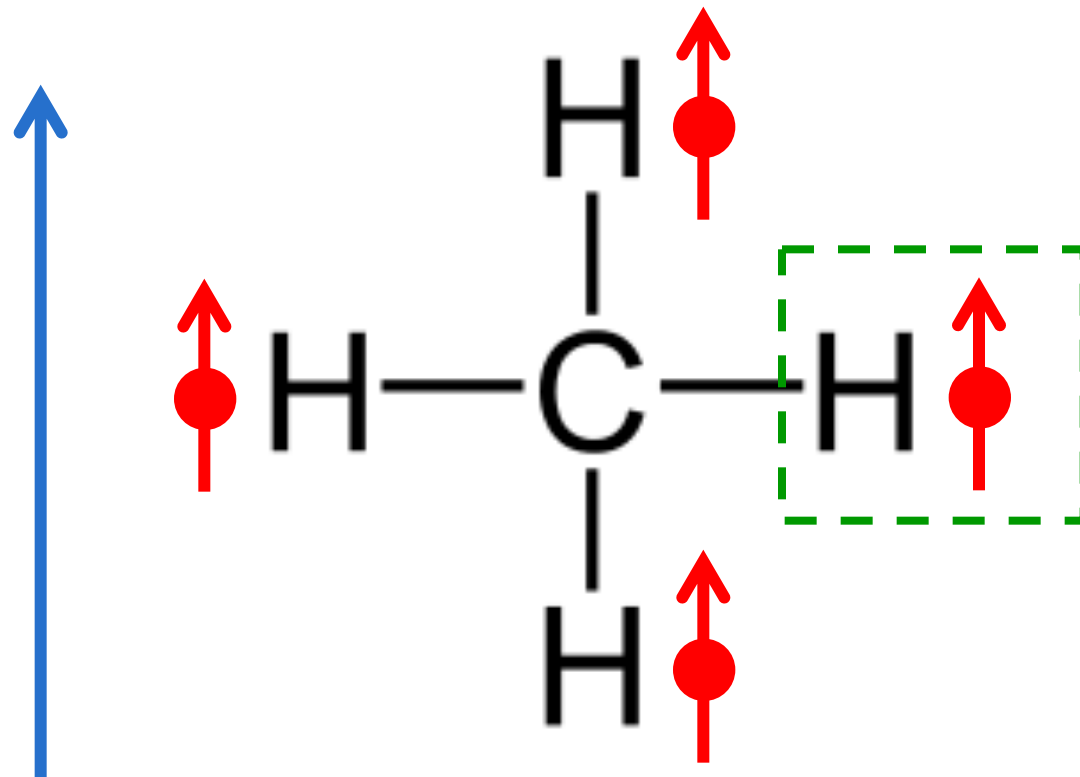




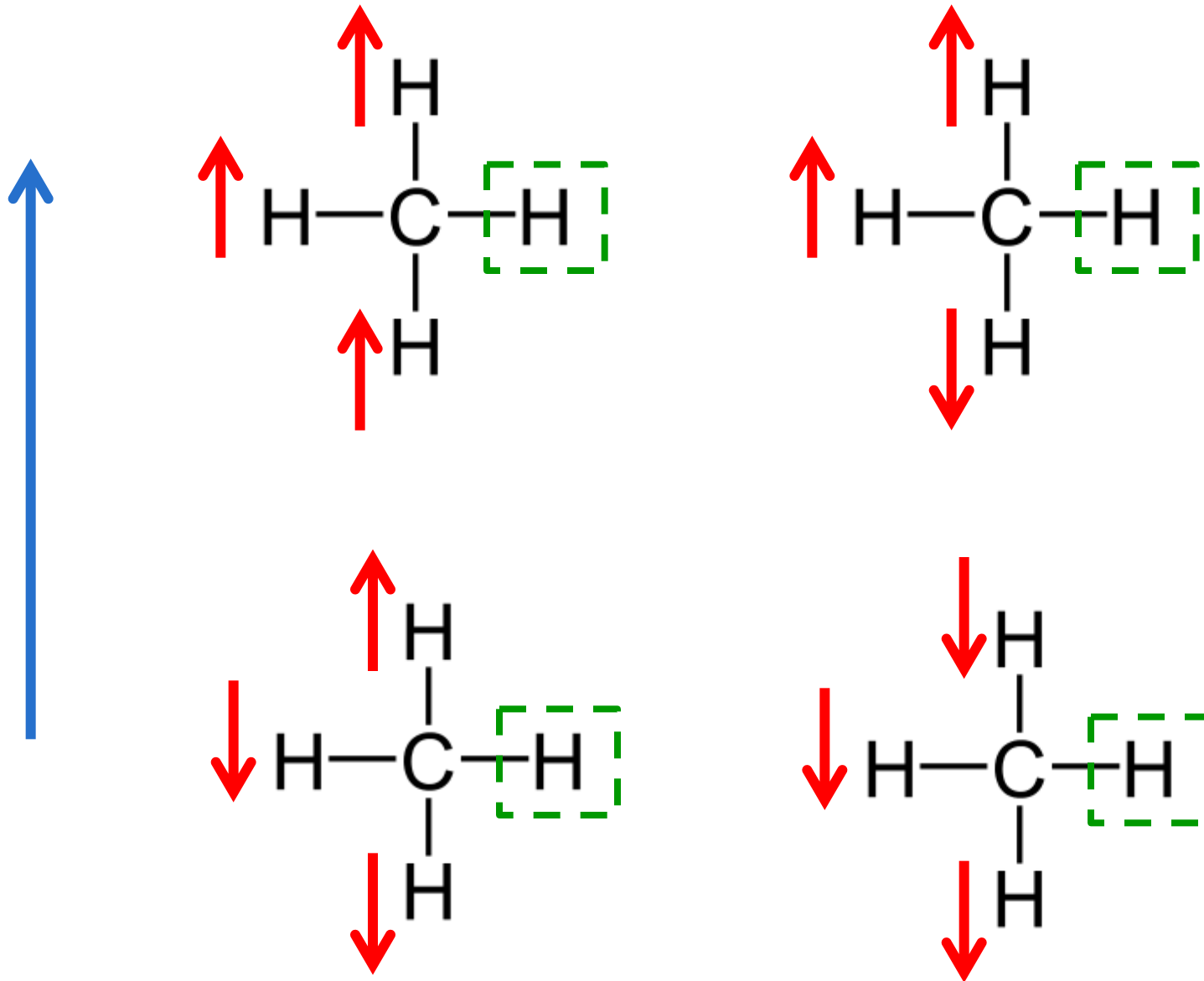
# Spin dos nucleons desemparelhados vizinhos



# Spin dos nucleons desemparelhados vizinhos

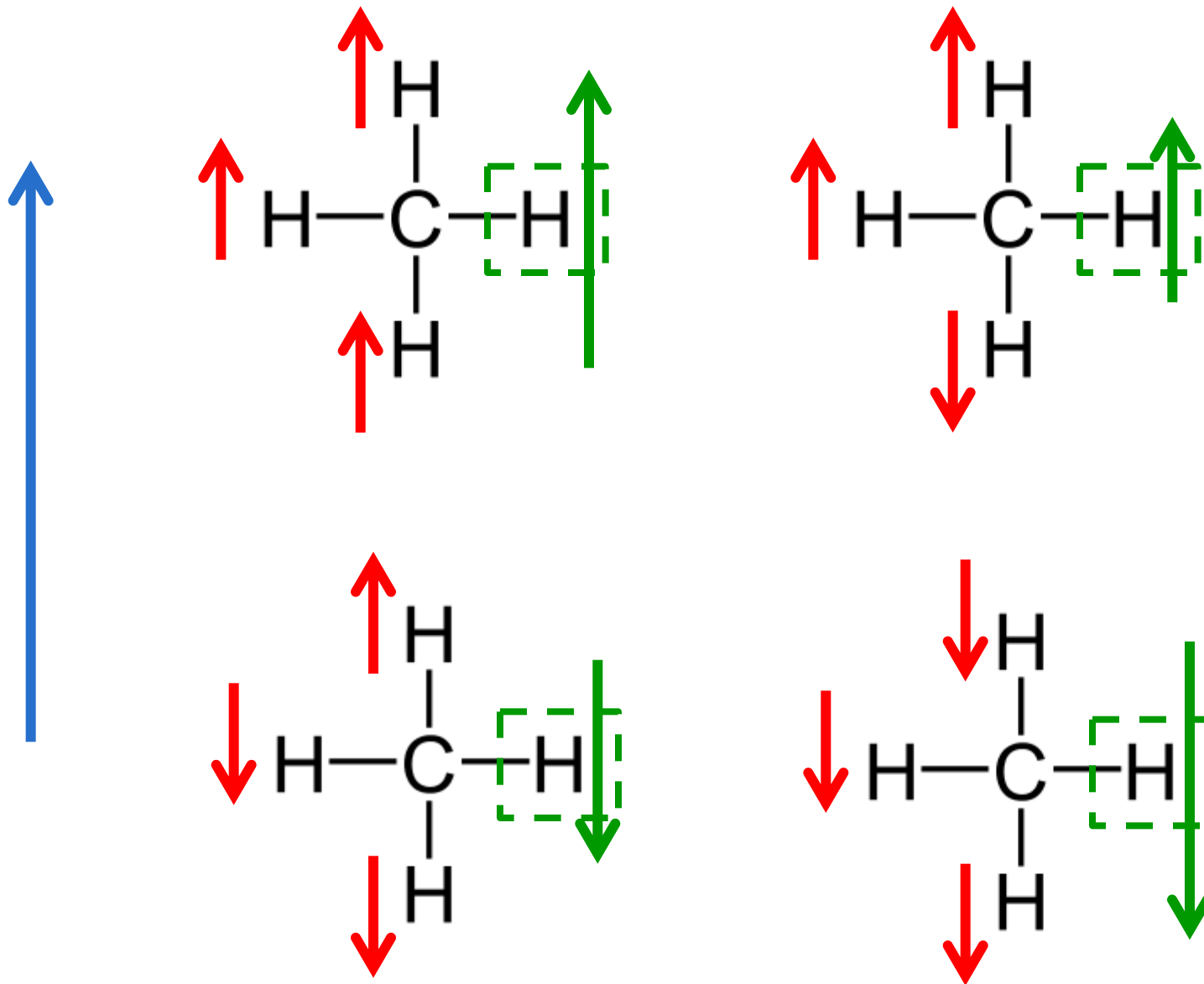


O alinhamento não é perfeito...



Alguns átomos não "colaboram"...

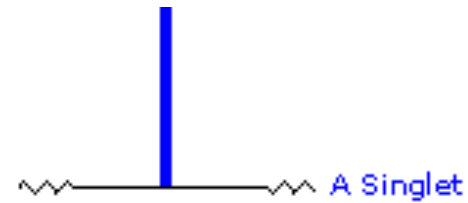
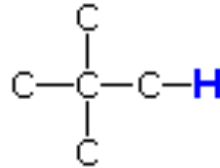




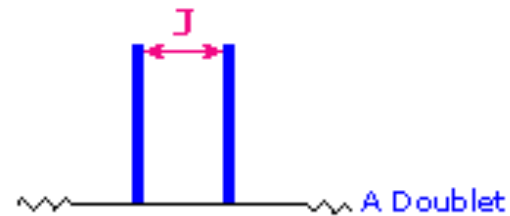
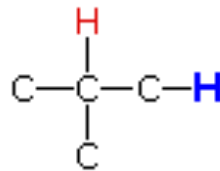
Quatro campo magnéticos efetivos agindo sobre H

# Desdobramento das linhas espectrais

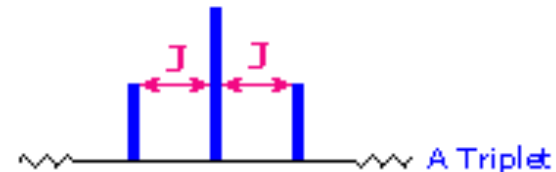
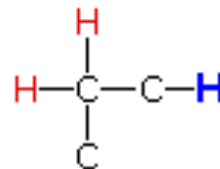
No Coupled  
Hydrogens



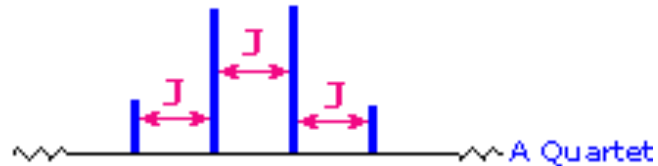
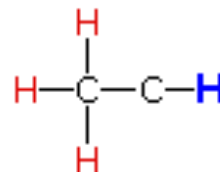
One Coupled  
Hydrogen



Two Coupled  
Hydrogens

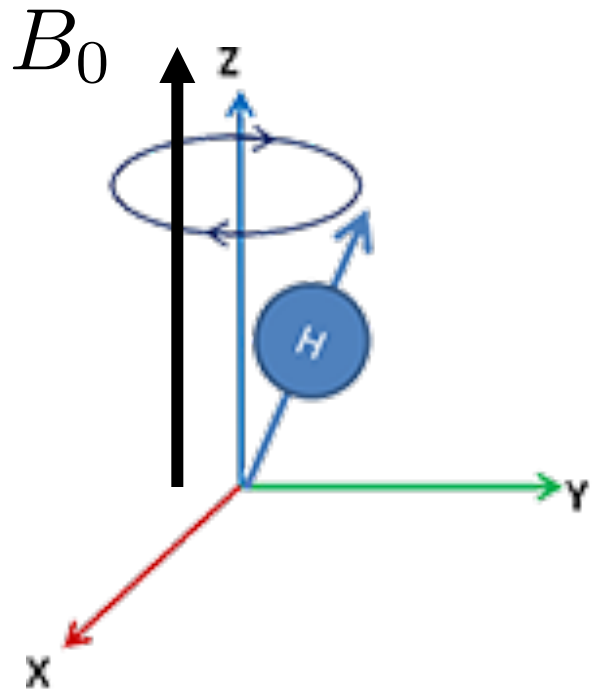


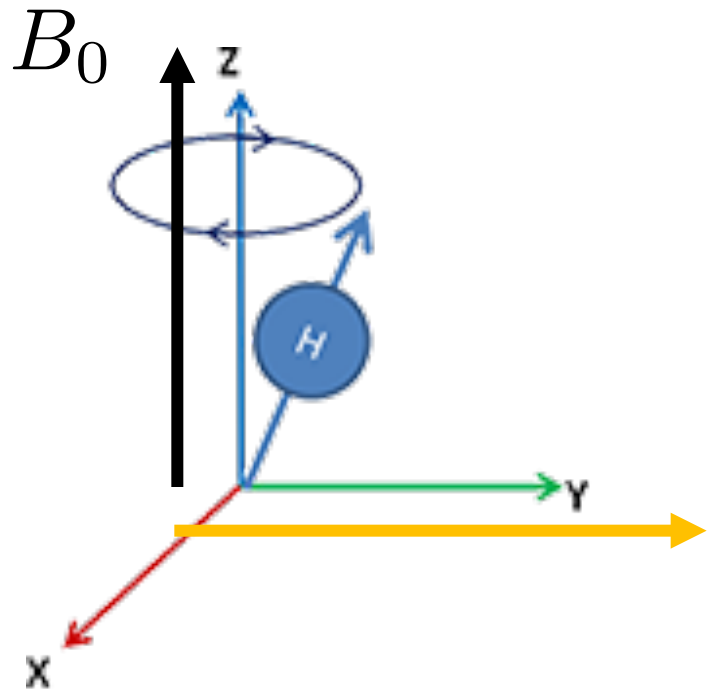
Three Coupled  
Hydrogens

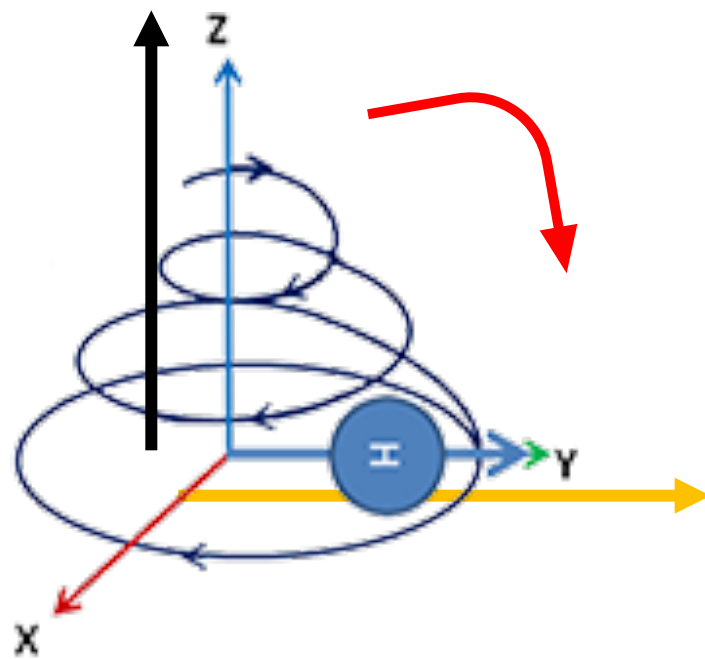
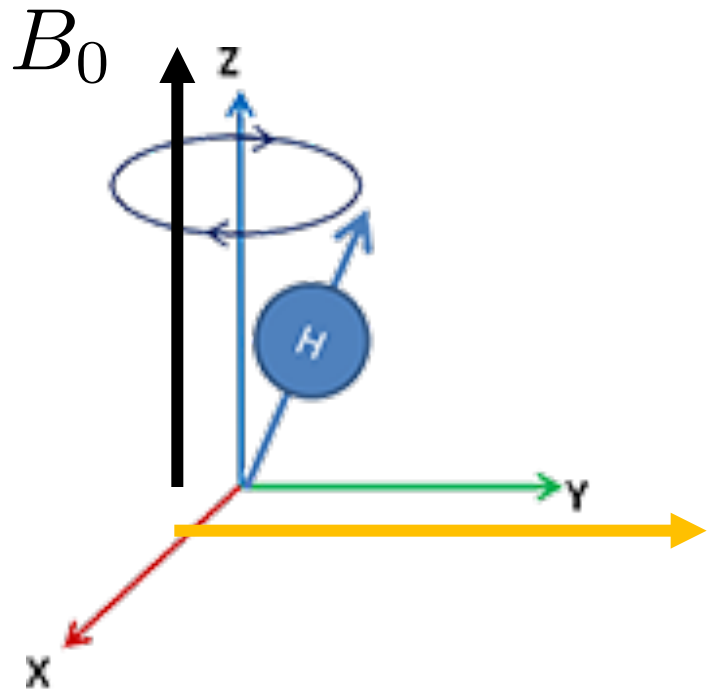


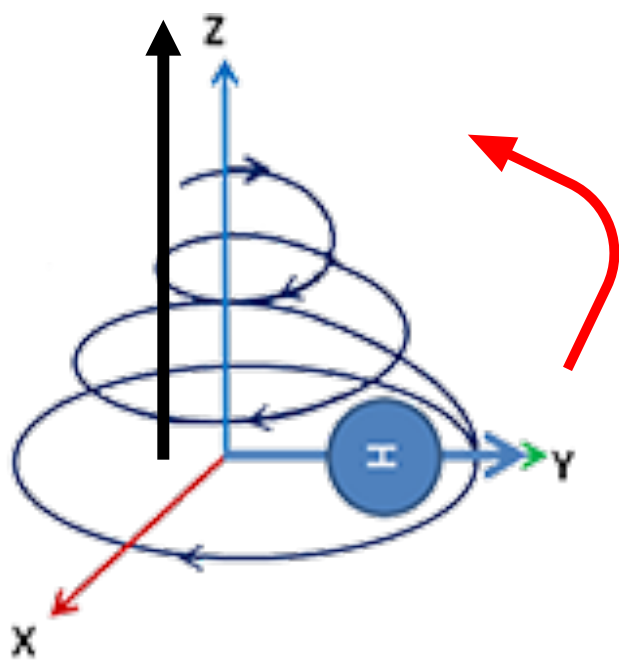
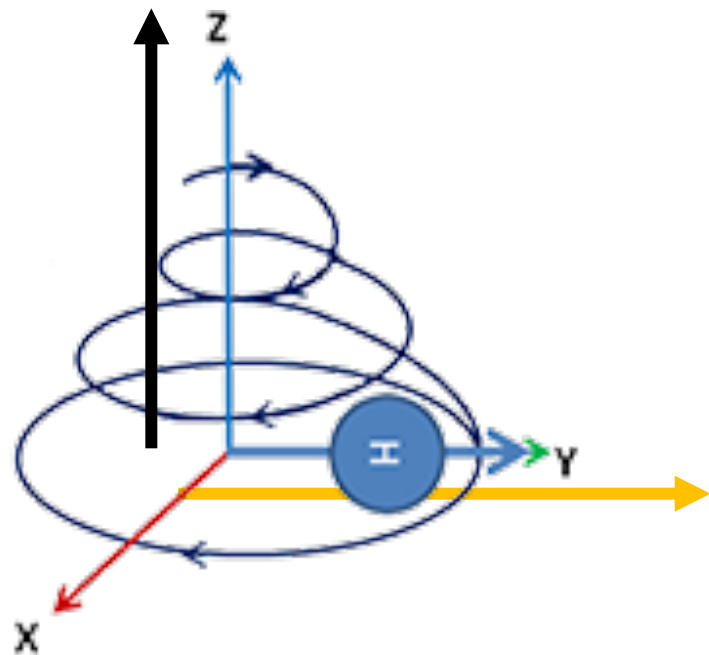
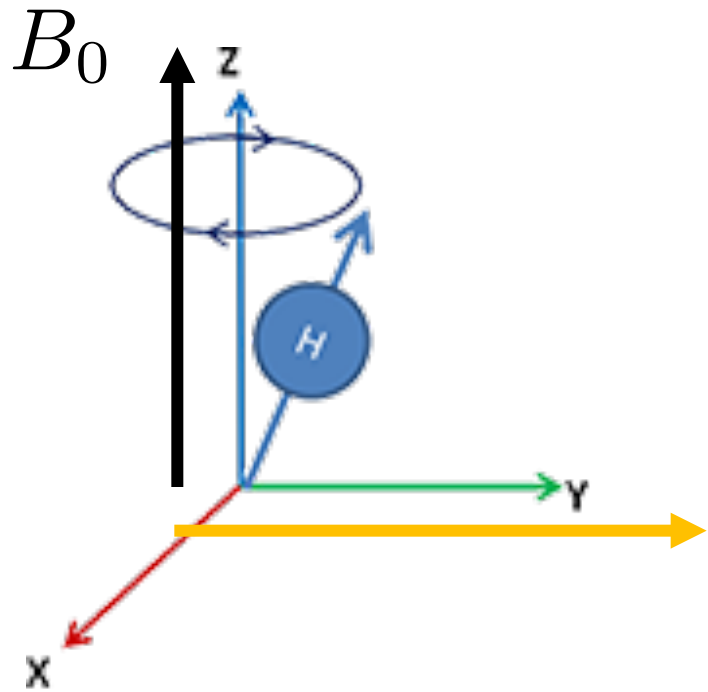
Quatro campos, quatro energias, quatro linhas

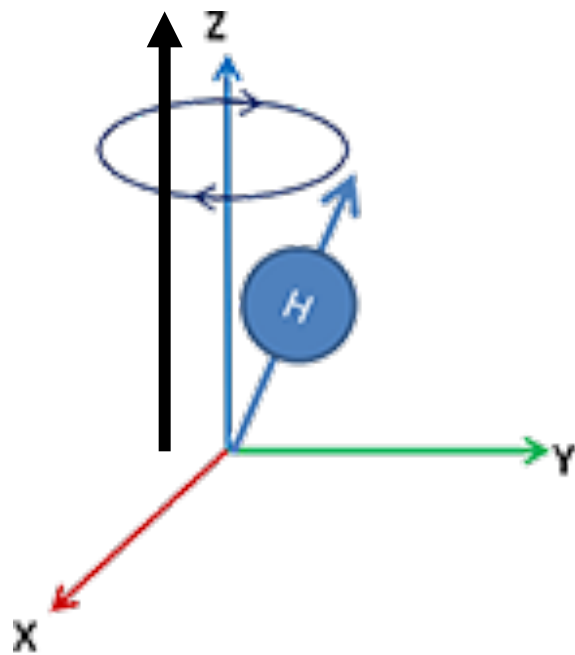
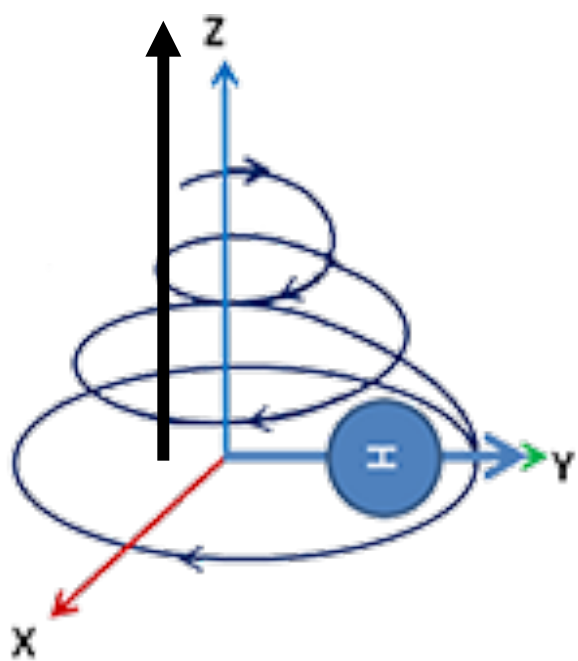
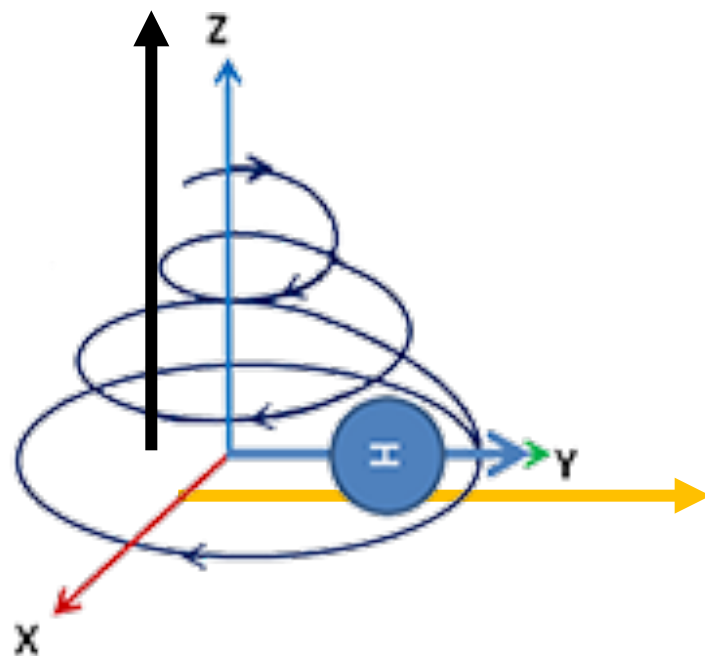
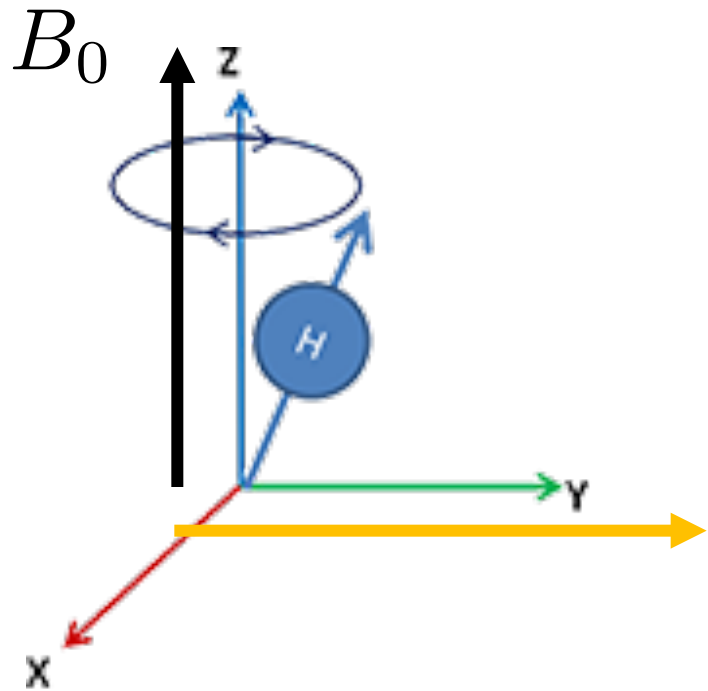
# Campos Magnéticos Transversais



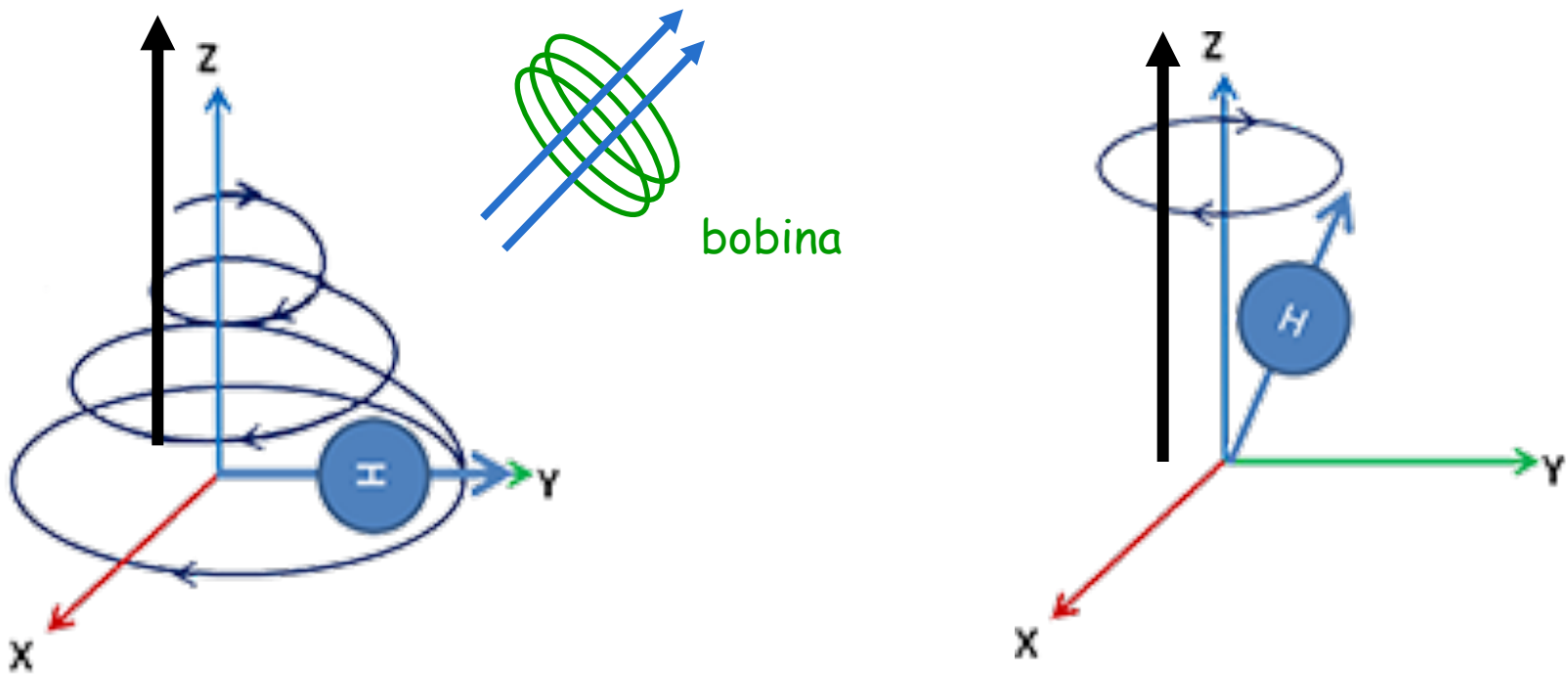












Volta à posição inicial : o **fluxo magnético** na bobina varia

Medimos a **corrente induzida** na bobina (lei de Faraday)

Corrente maior  $\longrightarrow$   $\frac{dB}{dt}$  maior  $\longrightarrow$  menor tempo de relaxação

Medimos o tempo de relaxação

O tempo de realinhamento do spin

O tempo de relaxação nos dá  
informações sobre o meio

# Cronologia

(e álbum de fotografias...)

1922 Stern-Gerlach: deve existir um novo tipo de momento angular

1924 Wolfgang Pauli: novo número quântico

1924 Wolfgang Pauli: princípio da exclusão

No mesmo ano, **S. Goudsmit** e **G. Uhlenbeck**, propuseram que este quarto número quântico fosse a componente  $z$ ,  $m_s$  de um momento angular intrínseco do elétron que chamaram de spin. A noção do spin do elétron resultou ser apropriada não somente para explicar a estrutura fina e o efeito Zeeman anômalo senão também para uma grande variedade de fenômenos atômicos. (o elétron "gira" em torno de si mesmo)

1926 Schrödinger : nova mecânica quântica (elétron sem spin)

1927 Phipps - Taylor: experiência de Stern-Gerlach melhorada

1927 Wolfgang Pauli: matrizes de Pauli

1928 Paul Dirac: spin vem da mecânica quântica relativística

~ 1900

Pieter Zeeman (1865 – 1943)



Michael Faraday tinha a idéia intuitiva de que a luz de uma fonte podia ser modificada se puséssemos a fonte num intenso campo magnético. Ele não teve sucesso ao tentar realizar este experimento porque seu equipamento não possuía resolução suficiente para permitir a observação deste pequeno efeito. Em 1896, o físico holandês Zeeman repetiu a experiência com equipamentos mais sensíveis e observou que as linhas espectrais eram alargadas num forte campo magnético. Com campos mais intensos e melhor resolução, é possível ver as linhas se dividirem em componentes cuja separação aumenta de modo proporcional ao campo. A descoberta do efeito Zeeman, que tanto contribuiu para o nosso conhecimento da estrutura atômica, foi praticamente ignorada até que sua importância foi apontada por Lord Kelvin. Zeeman recebeu o prêmio Nobel de física de 1902.



Zeeman, Einstein, Ehrenfest



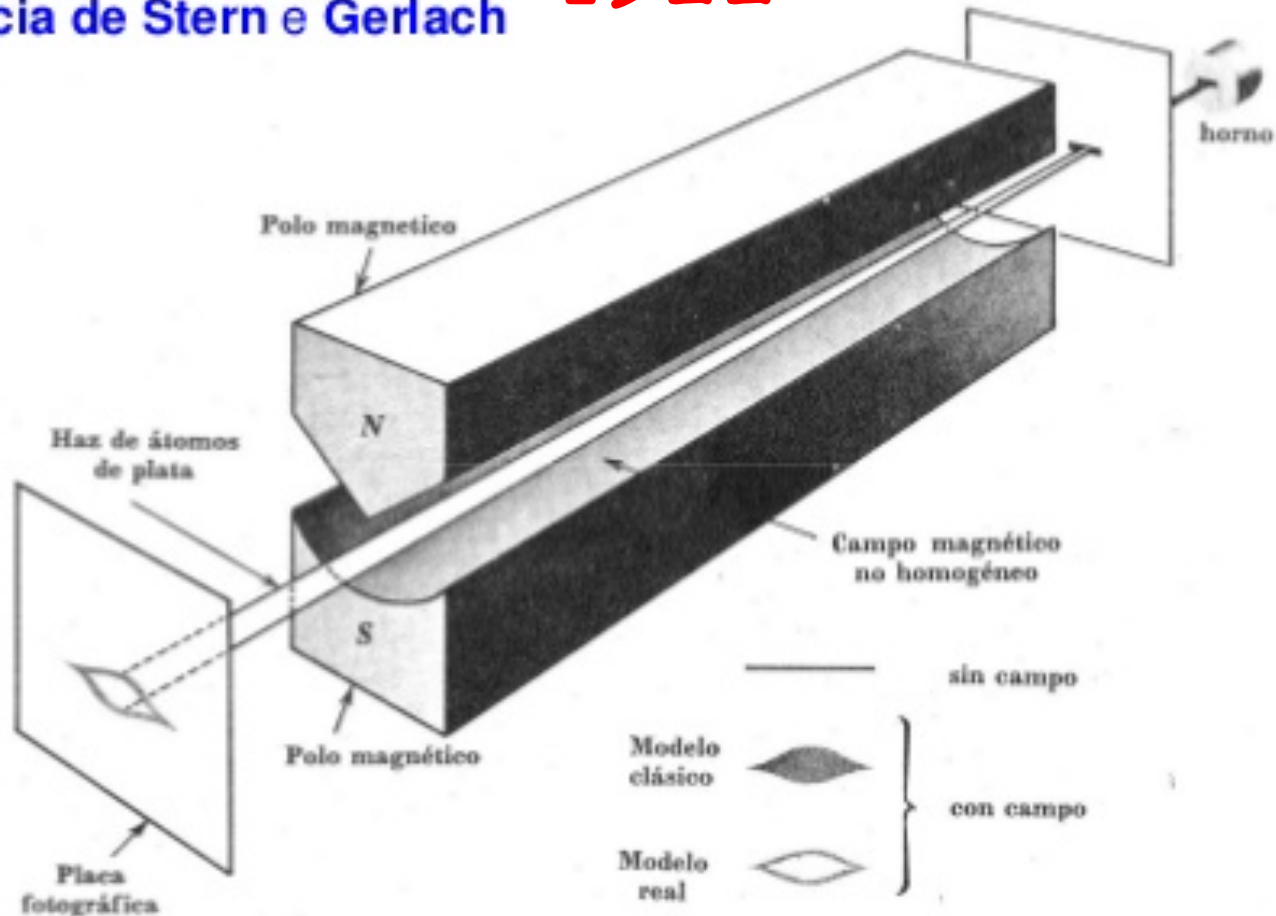
# 1922

A quantização espacial, isto é, a noção de que um vetor momento angular atômico  $\mathbf{L}$  ou um vetor momento magnético  $\mu$  só podem possuir um conjunto discreto de projeções sobre um eixo determinado, foi prevista teoricamente por Wolfgang Pauli, e comprovada experimentalmente em 1922 por **Otto Stern** e **Walther Gerlach**.

Nesse experimento, os átomos provenientes de um forno são colimados, passam por um campo magnético não uniforme e incidem sobre uma placa coletora. As imagens obtidas por Stern e Gerlach usando um feixe de átomos de prata, mostram que, na ausência do campo magnético, todos os átomos atingem a placa coletora em uma linha localizada na região central. No seu estado normal, o momento magnético de um átomo de prata é devido ao spin do elétron de valência. Na presença de um campo magnético não homogêneo eles observaram que a linha se divide em duas partes que correspondem as duas orientações de spin permitidas,  $+1/2$  e  $-1/2$ .

1922

## Experiência de Stern e Gerlach



Os átomos de prata produzidos no forno, são agrupados num feixe estreito que passa entre os pólos de um eletroímã e se deposita sobre uma placa de vidro. Os átomos de prata são eletricamente neutros, mas possuem um momento magnético. Na experiência observou-se que o feixe se divide em componentes discretas (dois sub-feixes), demonstrando a quantização espacial.



# 1922

**Otto Stern** (1888-1969)



Professor de física do *Carnegie Institute of Technology* e da Universidade de California, Berkeley. Suas contribuições em física experimental inclui o desenvolvimento do método de feixes moleculares, a observação direta da quantização espacial e o spin eletrônico. Stern e Gerlach verificaram que um feixe de átomos sujeitos a um campo magnético é desviado em conformidade com a orientação dos momentos magnéticos. Stern realizou medidas de momentos magnéticos atômicos, demonstrou a natureza ondulatória de átomos e moléculas e participou da descoberta do momento magnético do próton. Prêmio Nobel em 1943.

# 1925



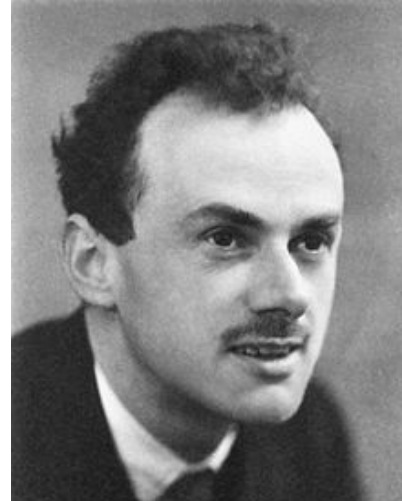
Uhlenbeck

Goudsmit

Para explicar a observação da estrutura fina no átomo de hidrogênio e ao mesmo tempo conciliar a tabela periódica com o princípio de exclusão, **W. Pauli** sugeriu em 1925 que além dos números quânticos  $n$ ,  $l$  e  $m$  o elétron possuía um quarto número quântico, que podia assumir apenas dois valores. No mesmo ano, **S. Goudsmit** e **G. Uhlenbeck**, propuseram que este quarto número quântico fosse a componente  $z$ ,  $m_s$  de um momento angular intrínseco do elétron que chamaram de spin. A noção do spin do elétron resultou ser apropriada não somente para explicar a estrutura fina e o efeito Zeeman anômalo senão também para uma grande variedade de fenômenos atômicos.

# 1928

← (vento)



Em 1928 **Dirac** mostrou – com base num tratamento quântico relativístico - que partículas com a massa e a carga do elétron devem ter spin e o momento magnético atribuído por Goudsmit e Uhlenbeck. Qualquer partícula fundamental possui seu spin e seu momento magnético característicos. As conseqüências da existência do spin mostraram ser de grande valor prático, possibilitando o fenômeno de ressonância magnética.

~ 1938

**Isidor Isaac Rabi** (1898 - 1988)



Doutorado na Universidade de Columbia em 1927 com uma tese sobre as propriedades magnéticas de cristais. Em 1940 trabalhou como diretor associado do laboratório do MIT, no desenvolvimento do radar e da bomba atômica. Em 1939, no seguimento das experiências de Stern e Gerlach submeteu um feixe de moléculas de hidrogênio, primeiro a um campo magnético não homogêneo e, depois, a um campo homogêneo ao mesmo tempo que aplicavam radiação de RF (radio-frequências). Rabi e seus colaboradores observaram que para certo valor de frequência bem definido, o feixe molecular absorvia energia. Esta seria a primeira observação de ressonância magnética nuclear.





**Felix Bloch**, Prêmio Nobel em 1952 pela descoberta da ressonância magnética nuclear. (Stanford.edu)

# 1945

**1945** - E. Zavoisky: primeira observação de Ressonância Paramagnética Eletrônica em  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 133 MHz. J. Frenkel: interpreta os resultados de Zavoisky como sendo RPE



Y.K. Zavoisky



1950



Purcell

Ewen



Obrigado gente !



