

Aula 13

Resonância Magnética Nuclear (RMN)

Resumo

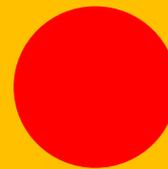
Introdução

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

Isidor Rabi (1938)



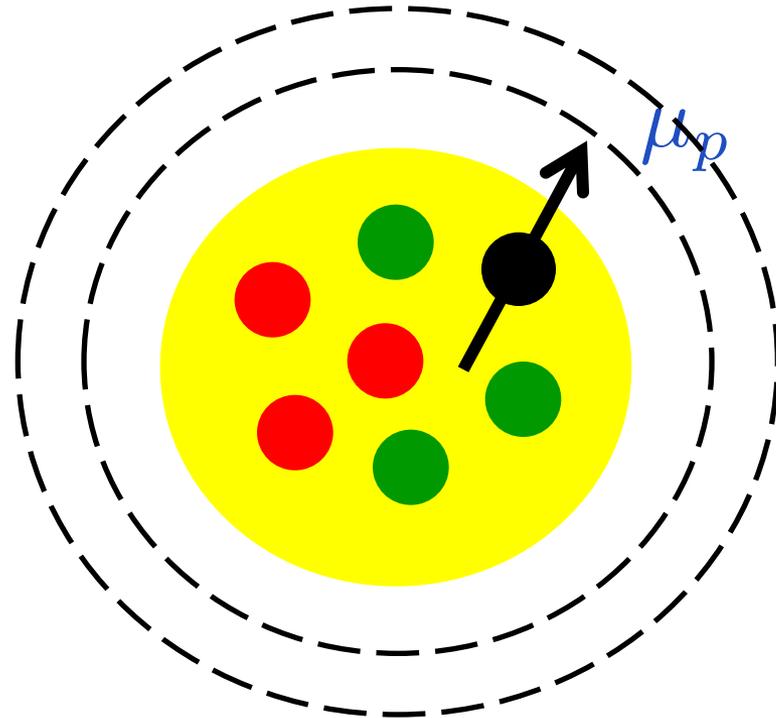
meio



molécula

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

O que se faz no laboratório ?

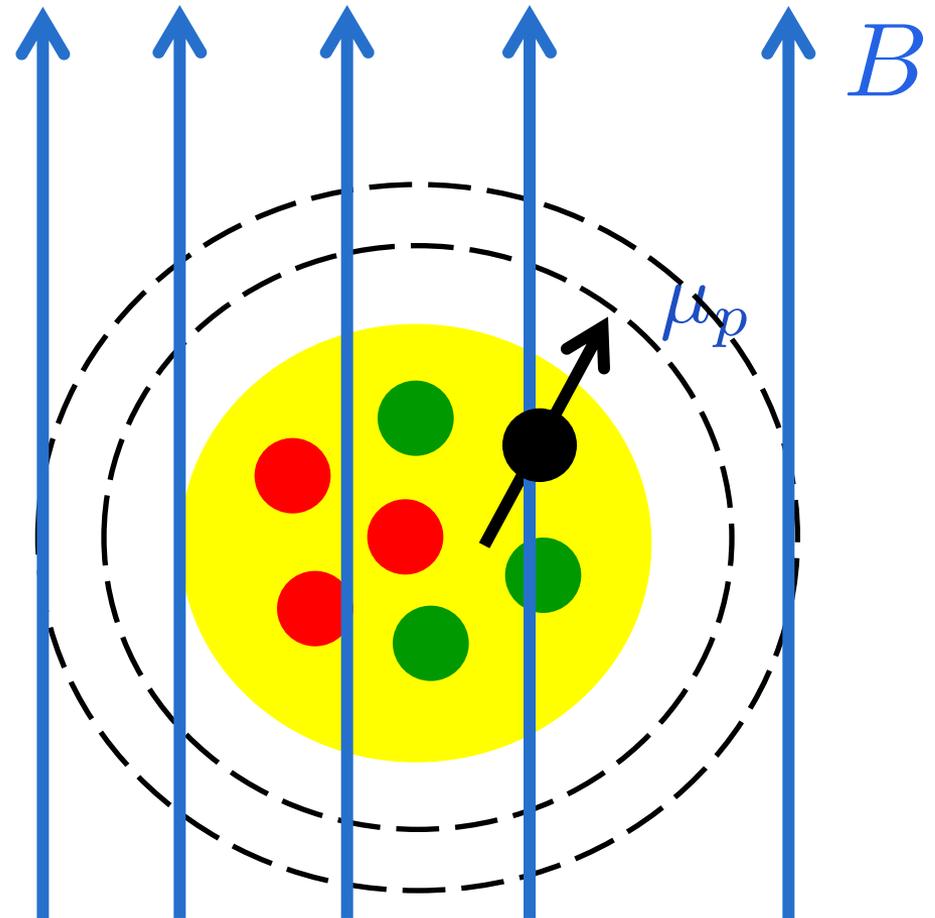


próton
desemparelhado
(hidrogênio)

O que se faz no laboratório ?



Colocamos a substância num campo magnético

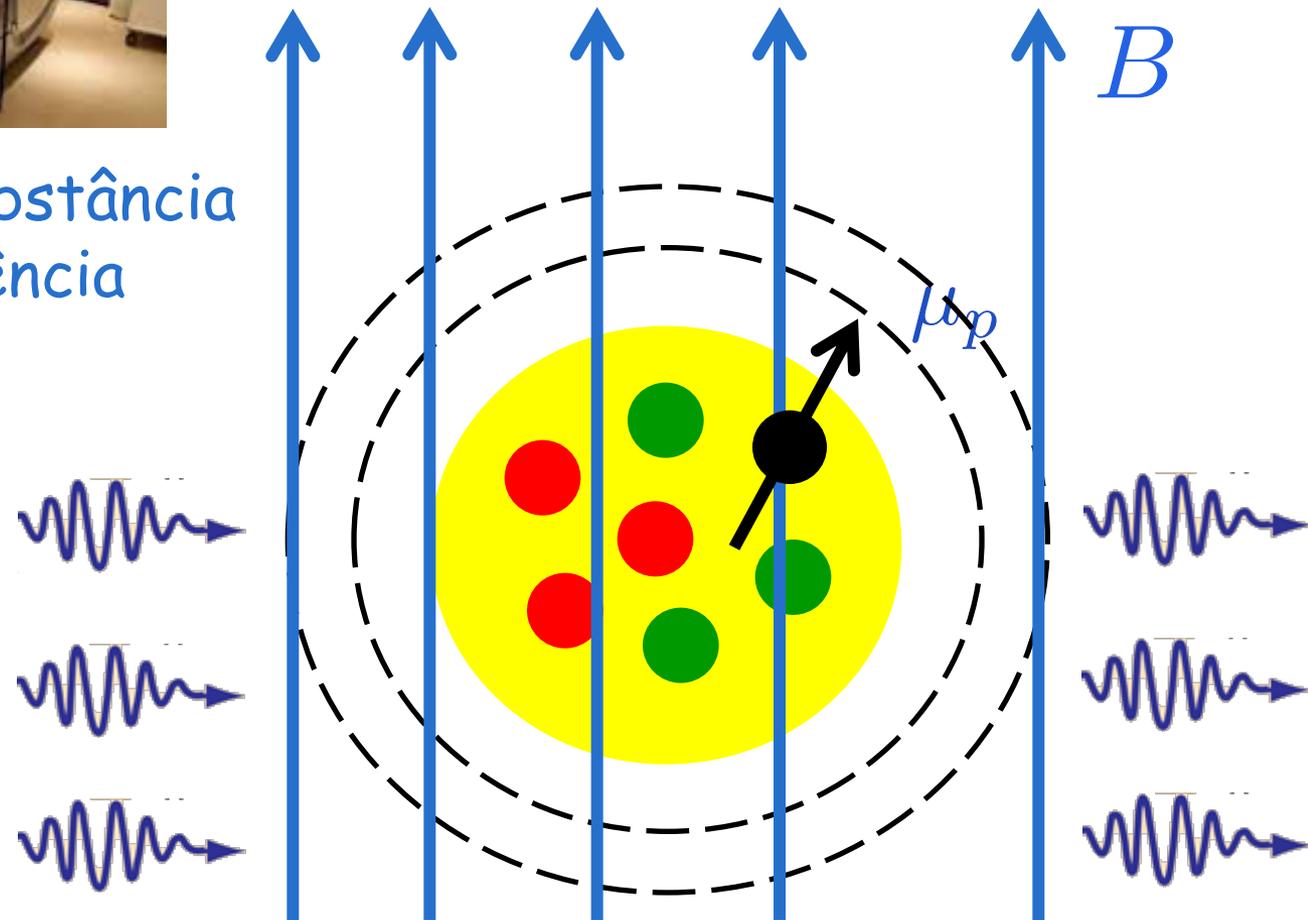


próton
desemparelhado
(hidrogênio)

O que se faz no laboratório ?

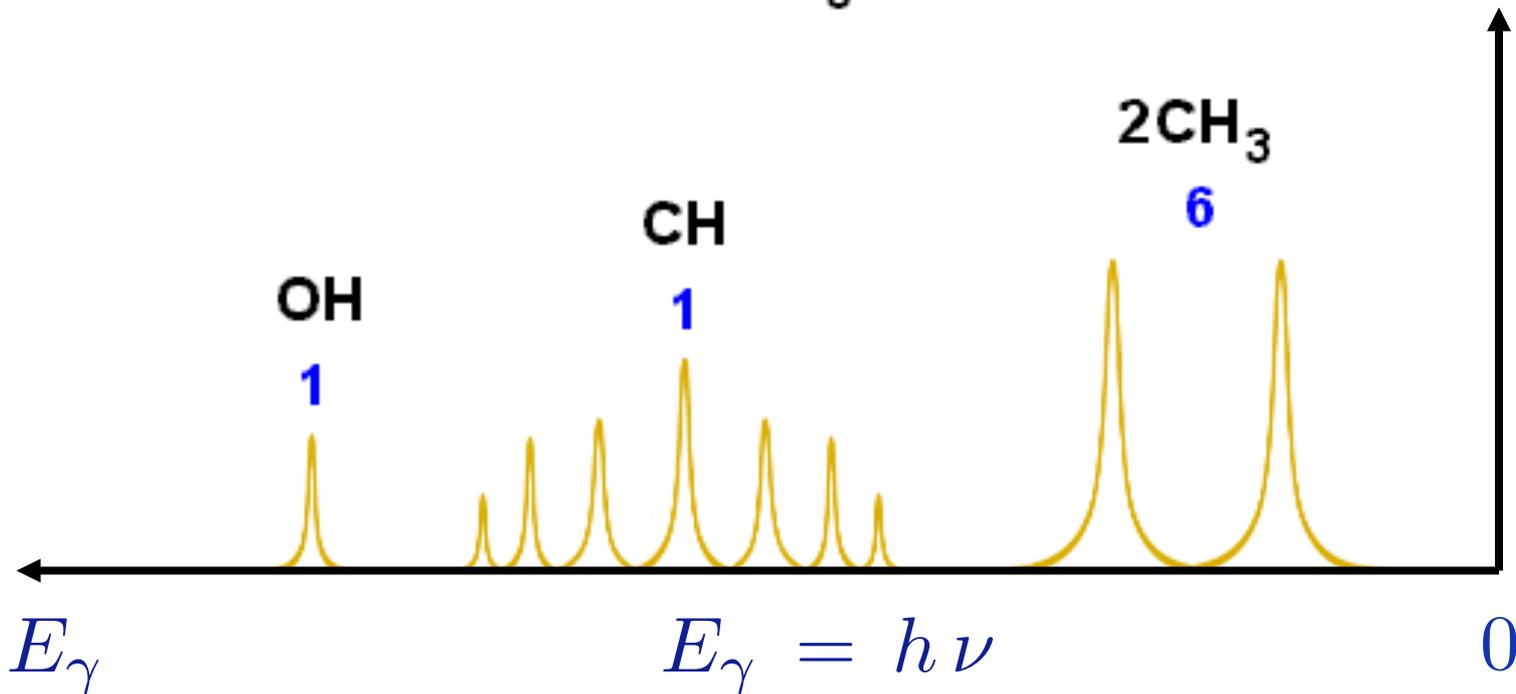
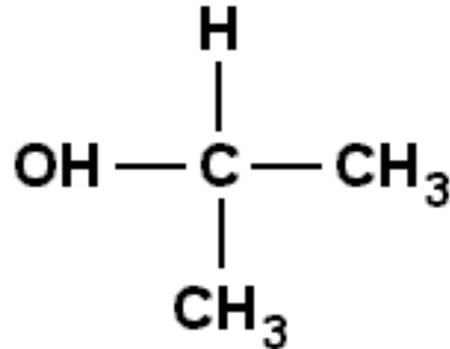


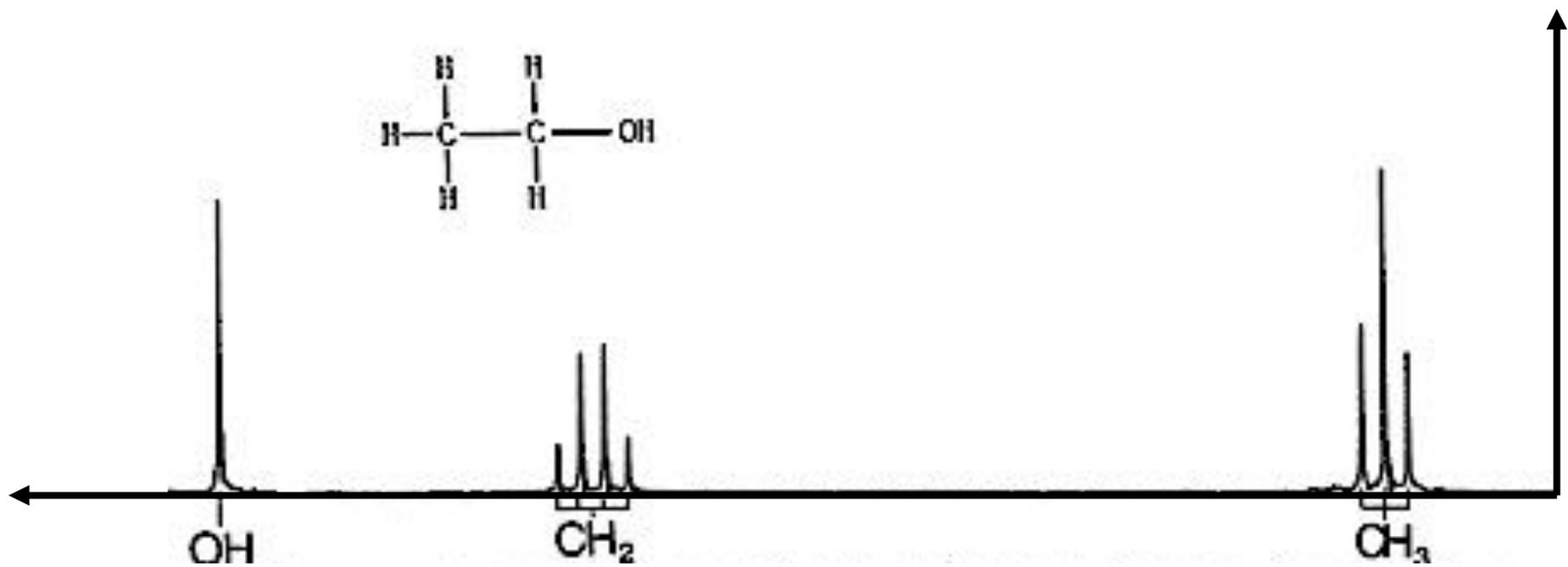
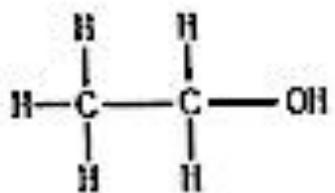
Irradiamos a substância com radiofrequência



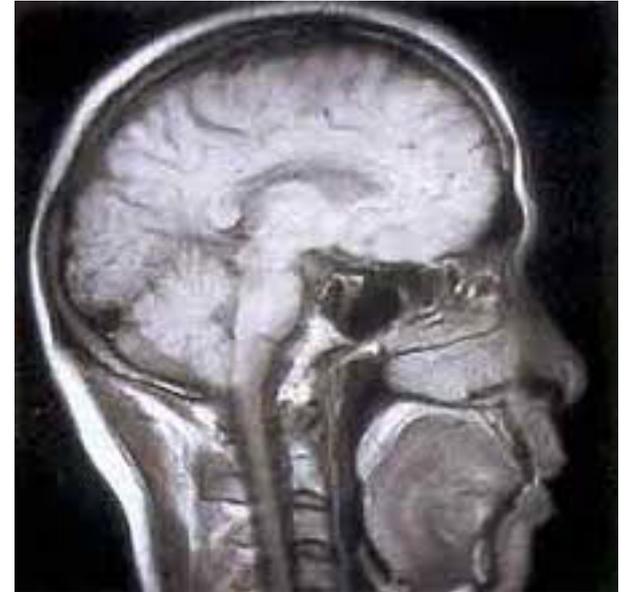
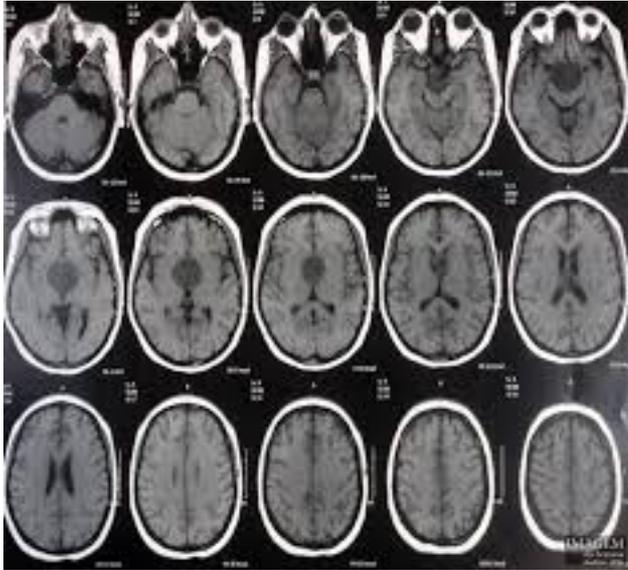
Espectroscopia

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

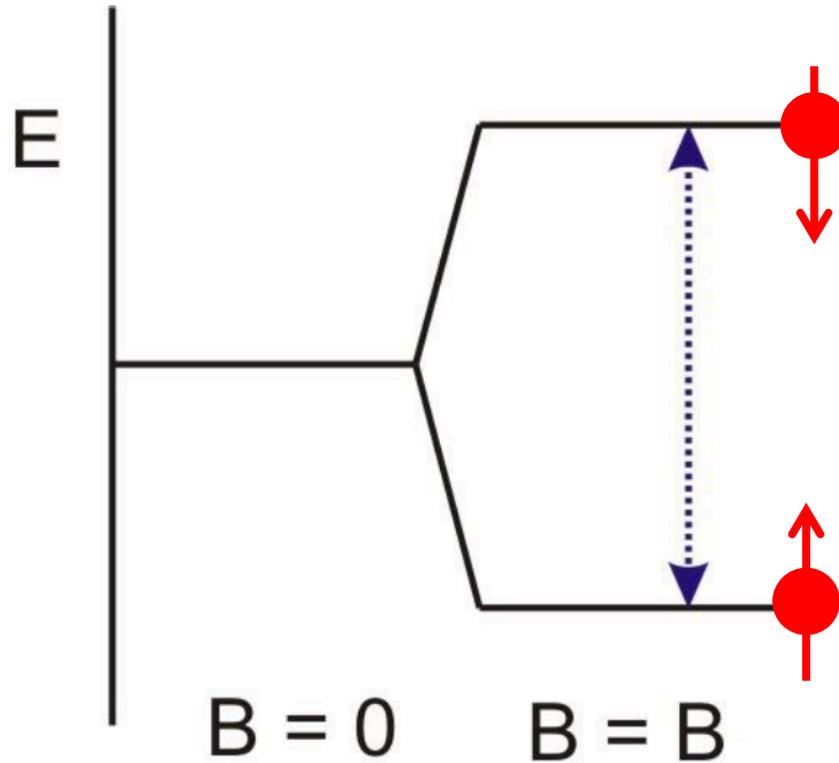
$$U = - g_s \mu_b m_s B$$

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

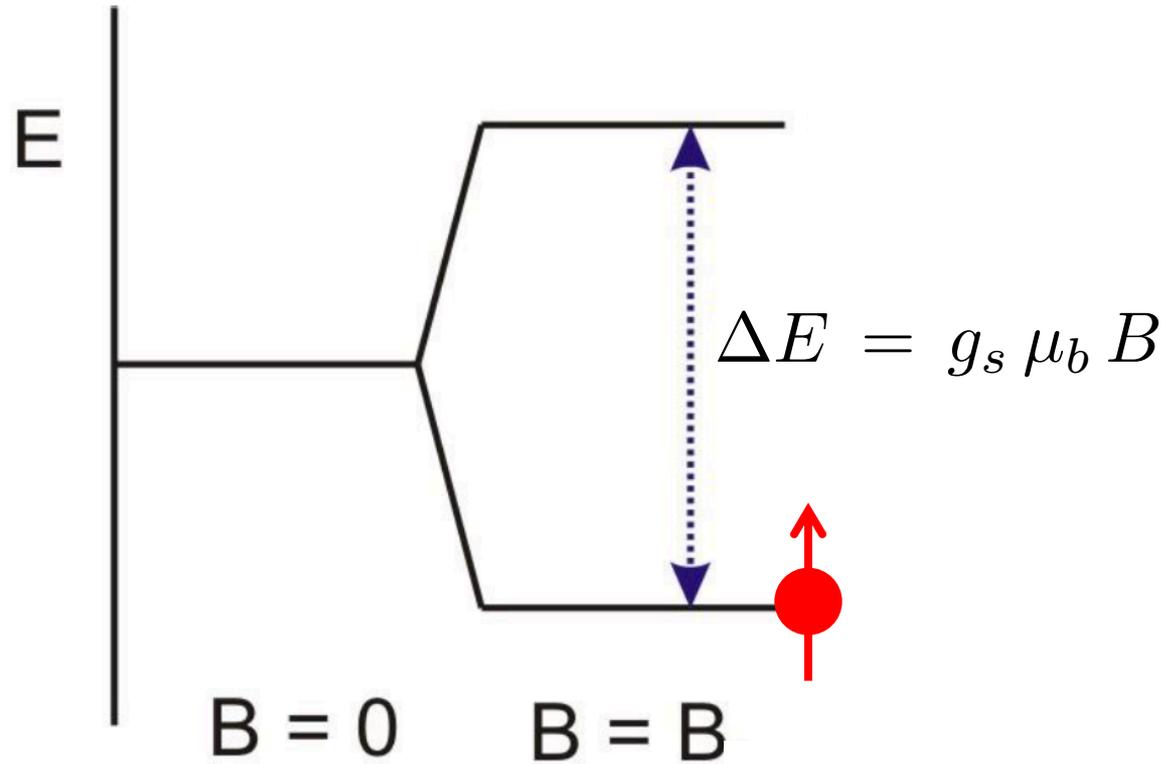


$$U = +\frac{1}{2} g_s \mu_b B$$

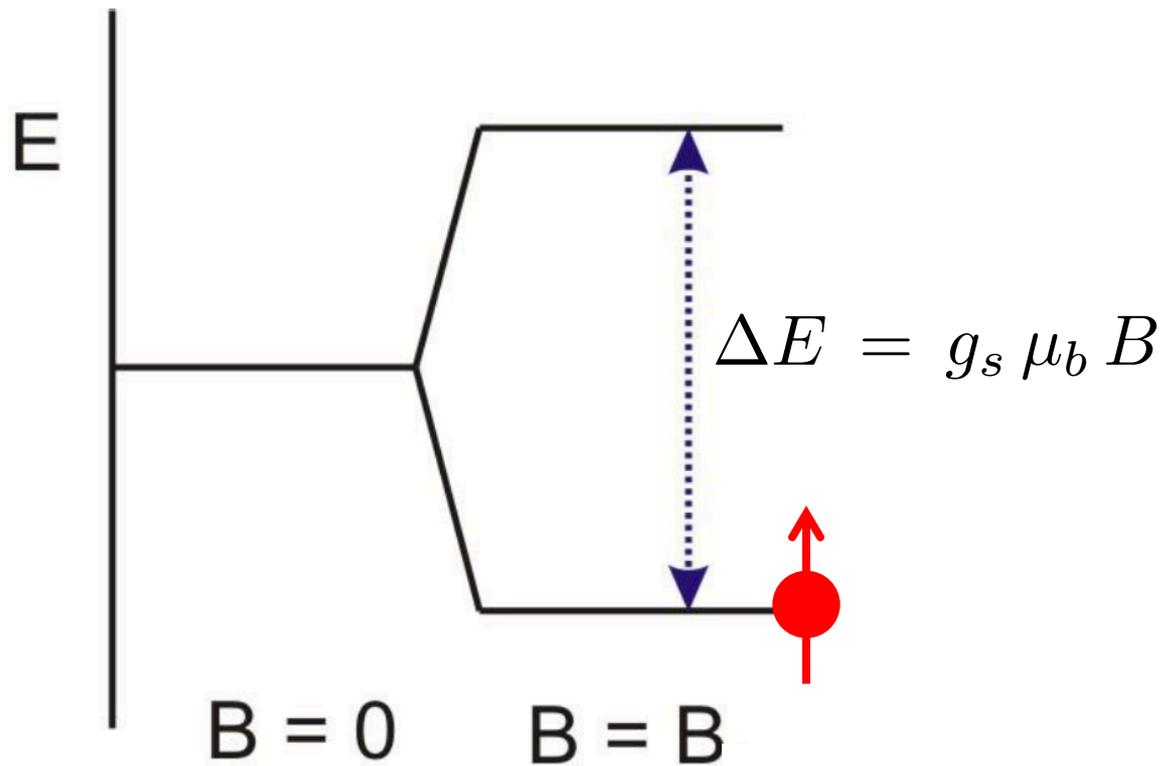
$$U = -\frac{1}{2} g_s \mu_b B$$

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

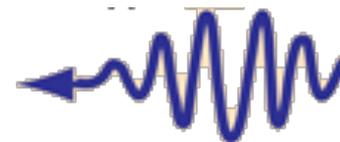
Transição de "spin-flip"



Transição de "spin-flip"



Fóton

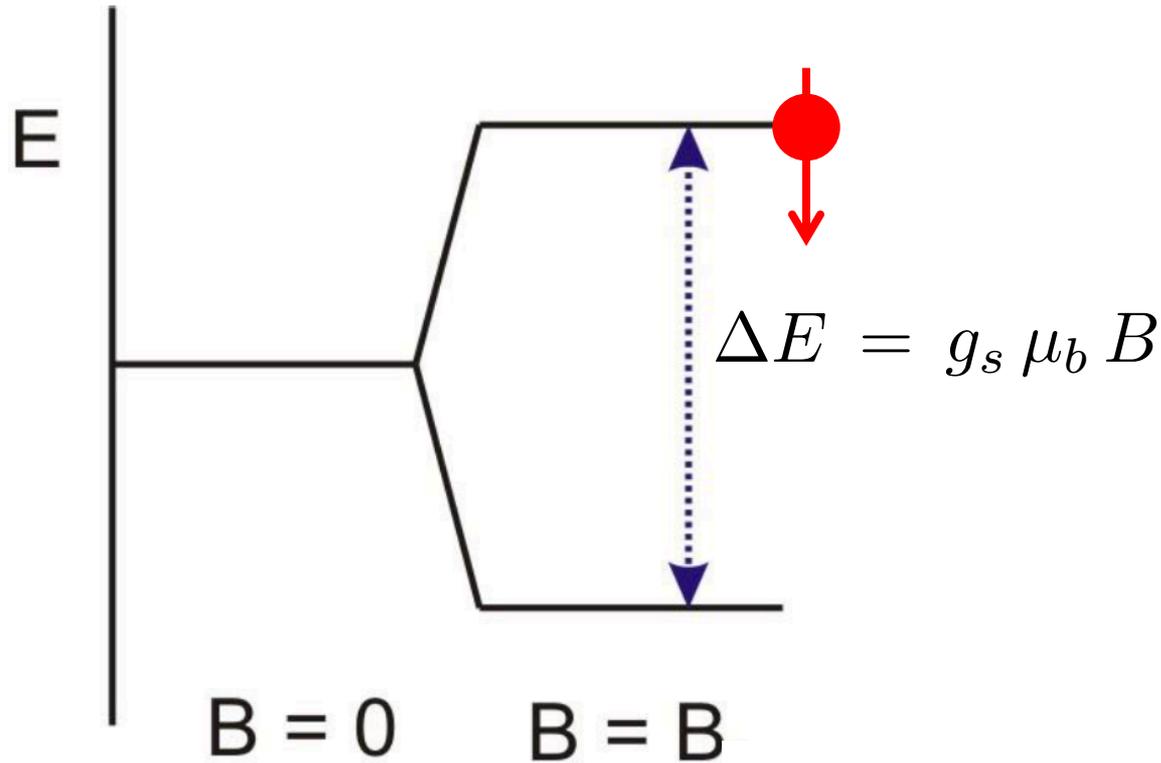


$$E_\gamma = h\nu$$

Transição:

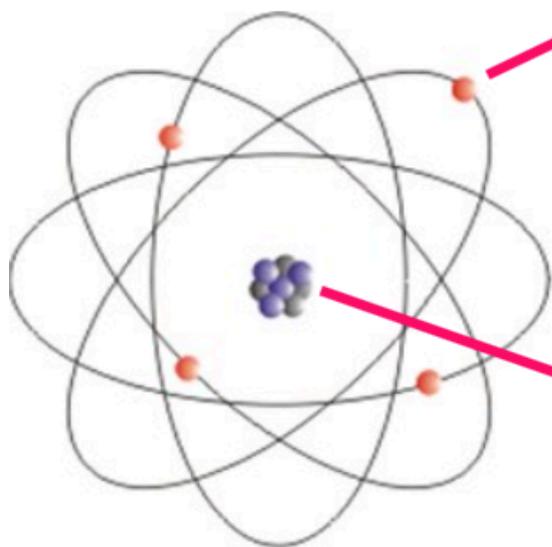
$$h\nu = g_s \mu_b B$$

Transição de "spin-flip"

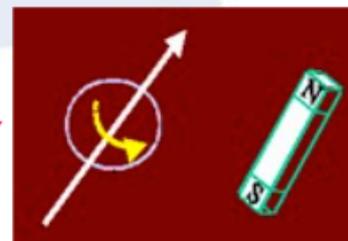


Transição:

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

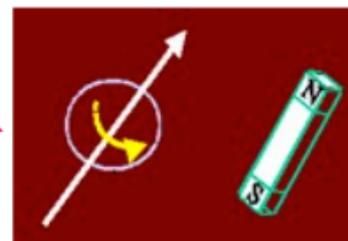


absorção de energia



Spin Eletrônico

RPE



Spin Nuclear

RMN

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

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

EPR

elétron
desemparelhado

campo magnético
externo **fraco**

radiação externa
de **microondas**

frequência fixa
campo **B varia**

NMR

próton ou nêutron
desemparelhado
(hidrogênio)

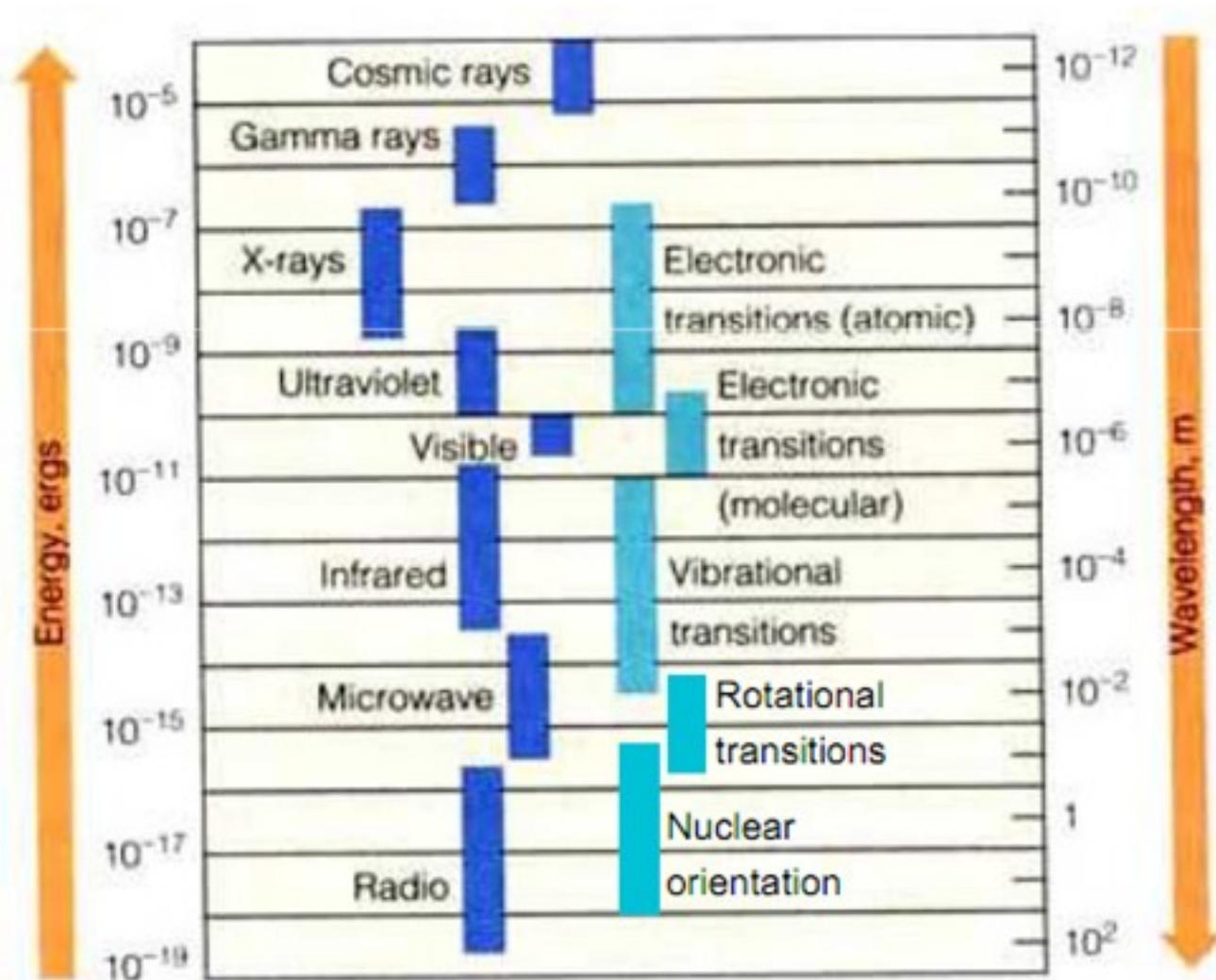
campo magnético
externo **forte**

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 $\Delta E = g_s \mu_b B$

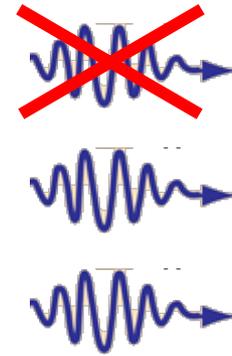
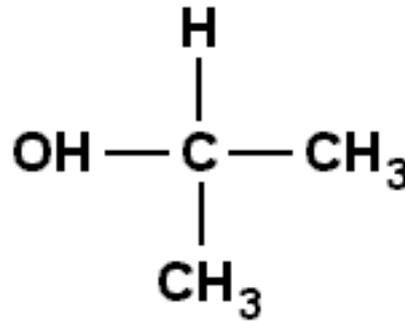
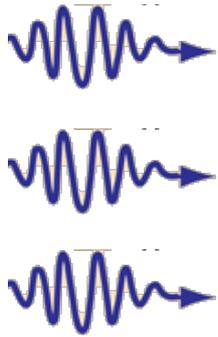
Vamos medir **um** pico de absorção em $\nu = \frac{g_p \mu_b B}{h}$

Cada hidrogênio absorve exatamente

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

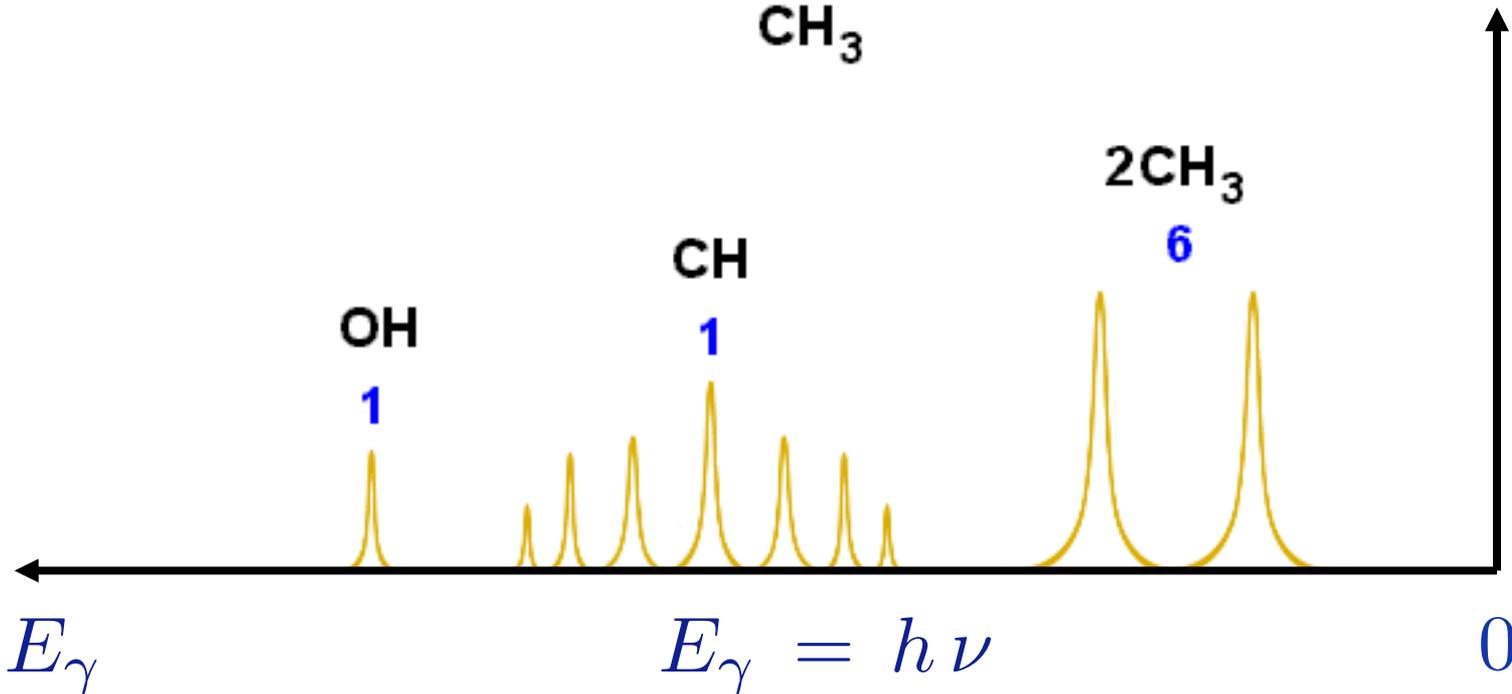
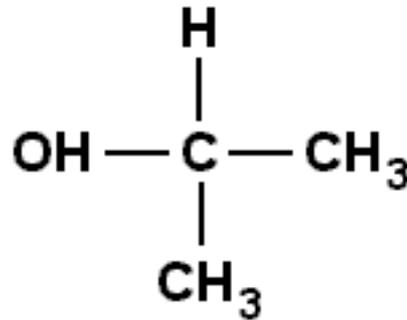
Vamos medir **um** pico de absorção em

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



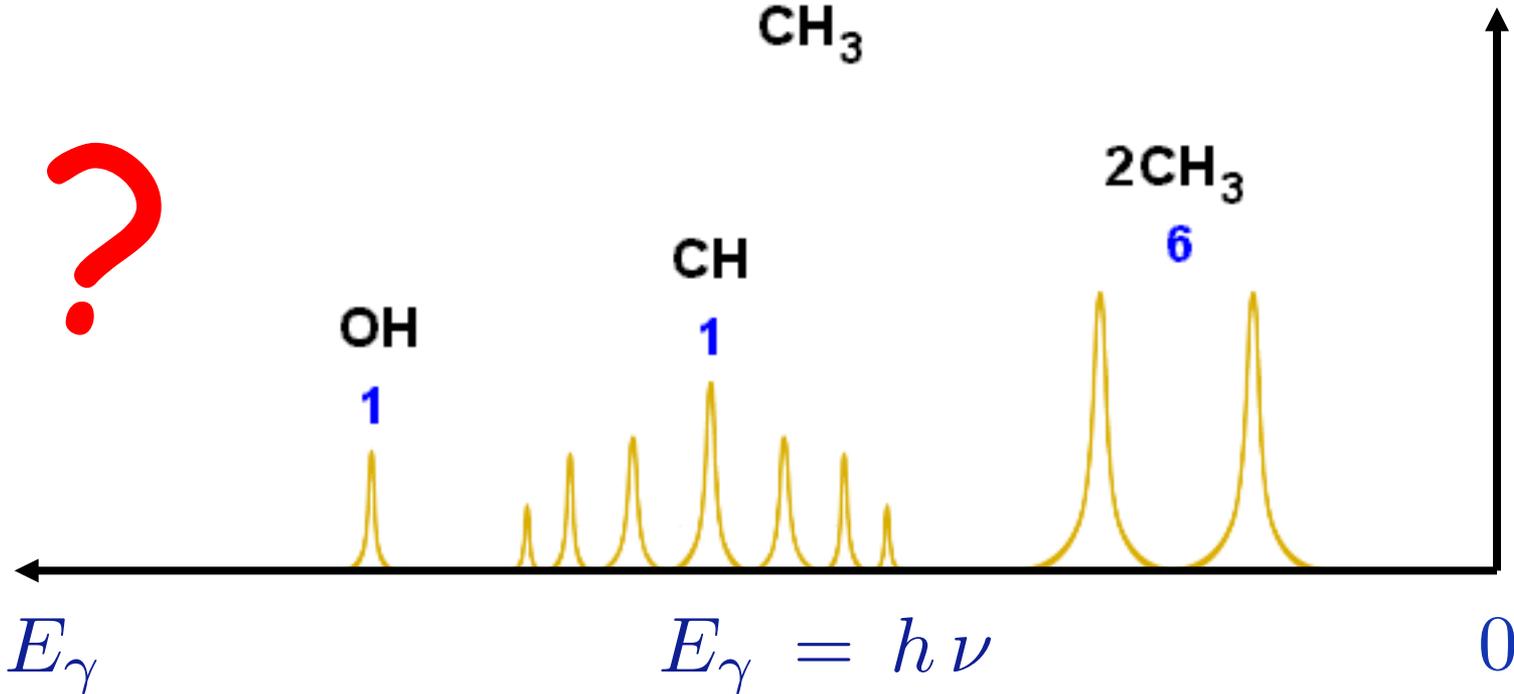
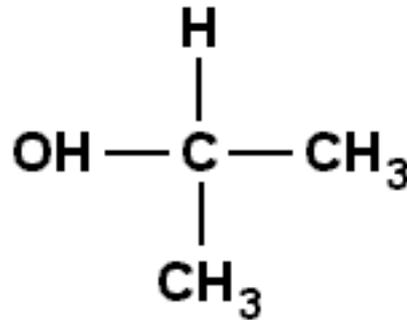
Cada hidrogênio absorve exatamente $\Delta E = g_s \mu_b B$

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

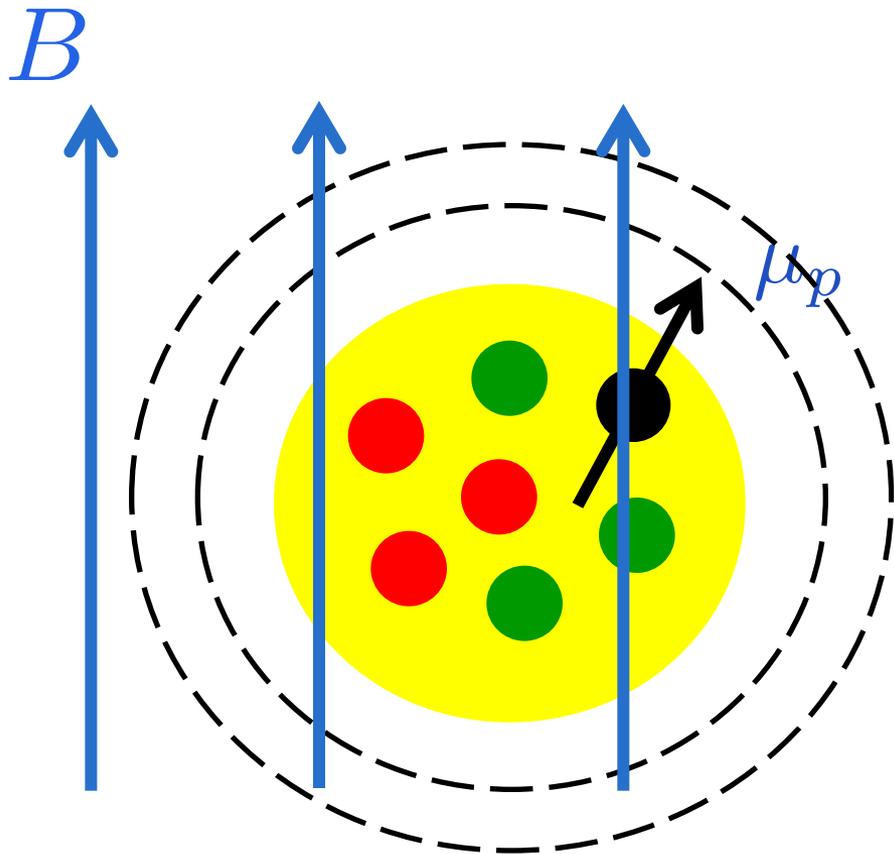


Cada hidrogênio absorve exatamente $\Delta E = g_s \mu_b B$

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



Campos Magnéticos Internos



Spin dos nucleons ● ●

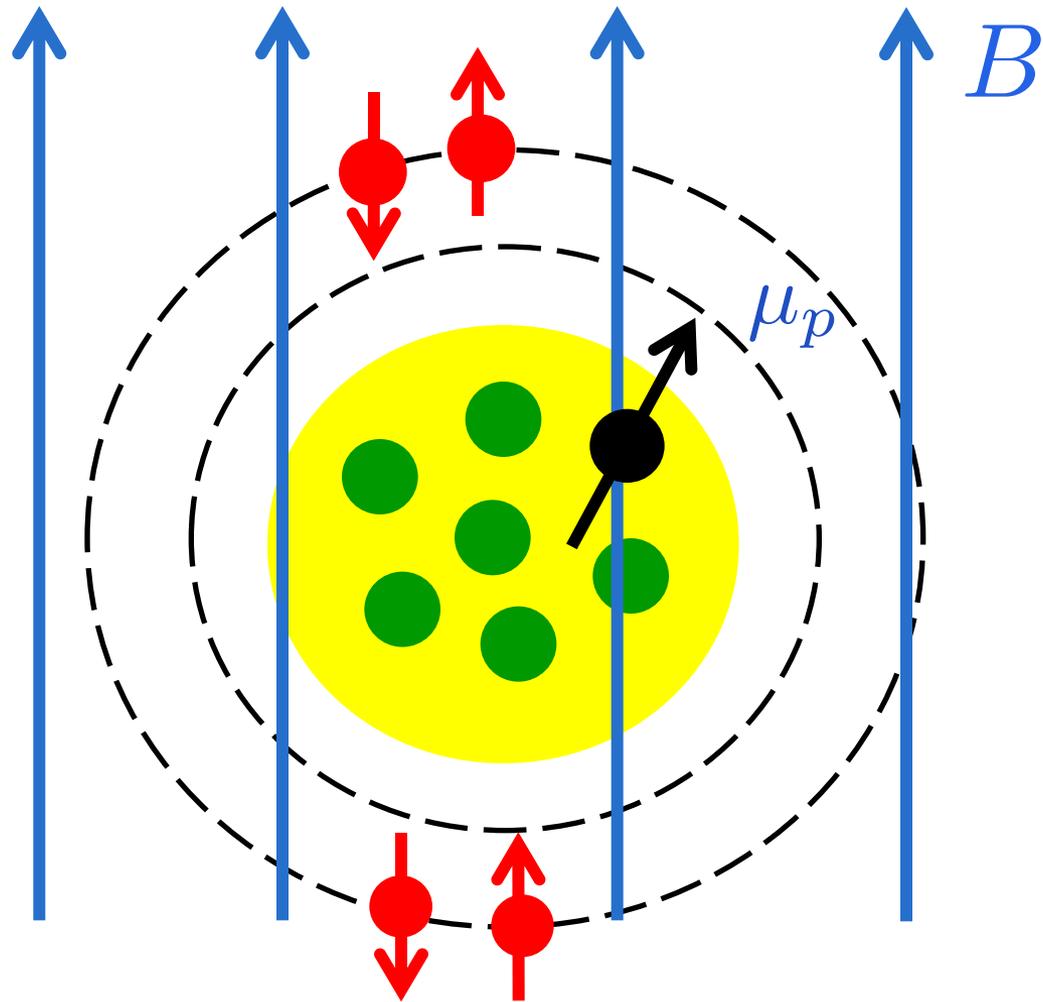
Momento angular dos nucleons

Spin dos eletrons

Momento angular dos eletrons

Spin de outros nucleons
desemparelhados ●

Momento angular dos eletrons

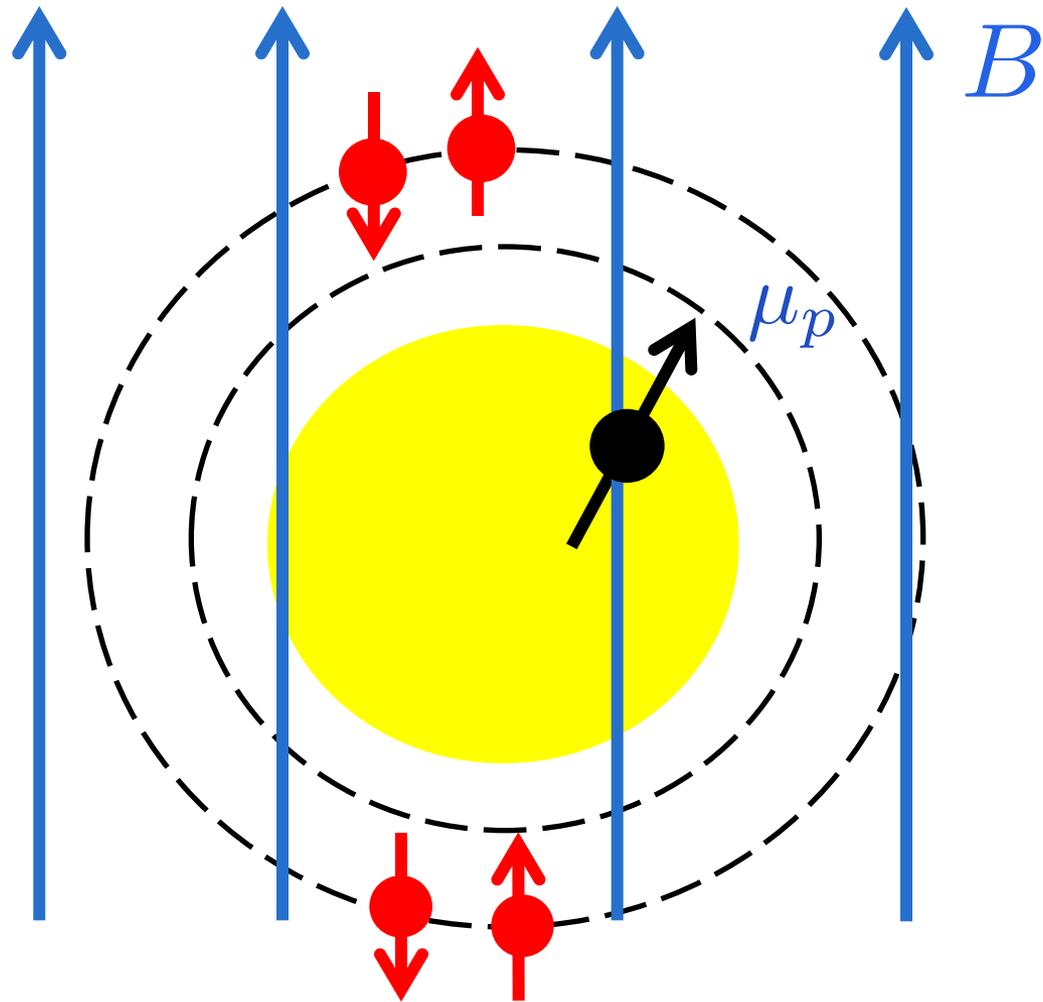


● Spin total = 0

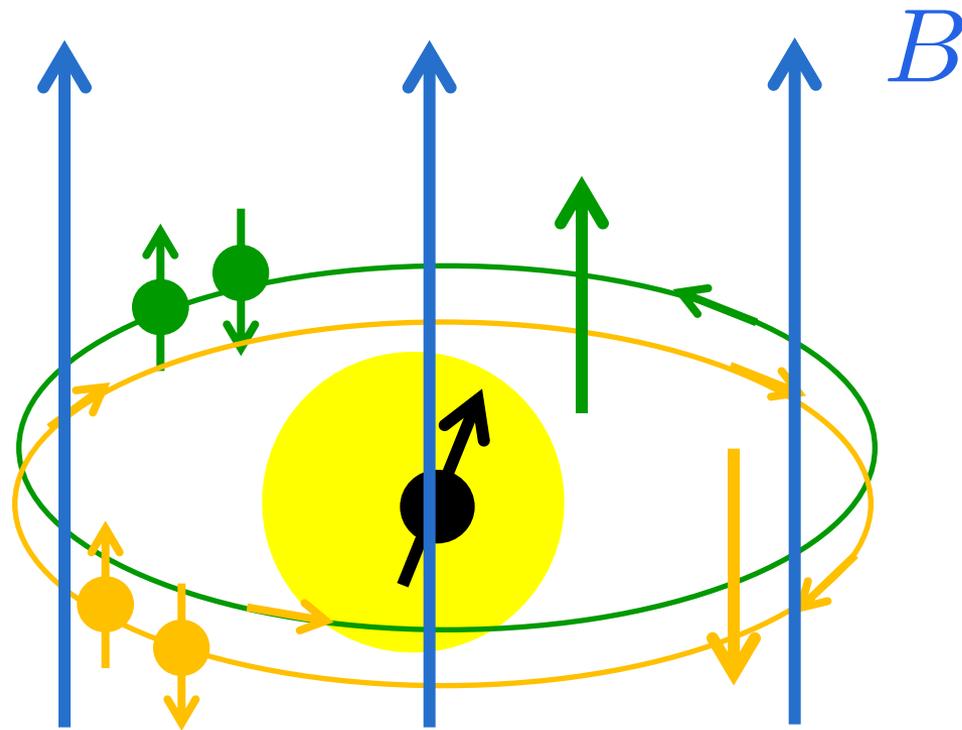
● Spin total = 0

Momento angular total = 0

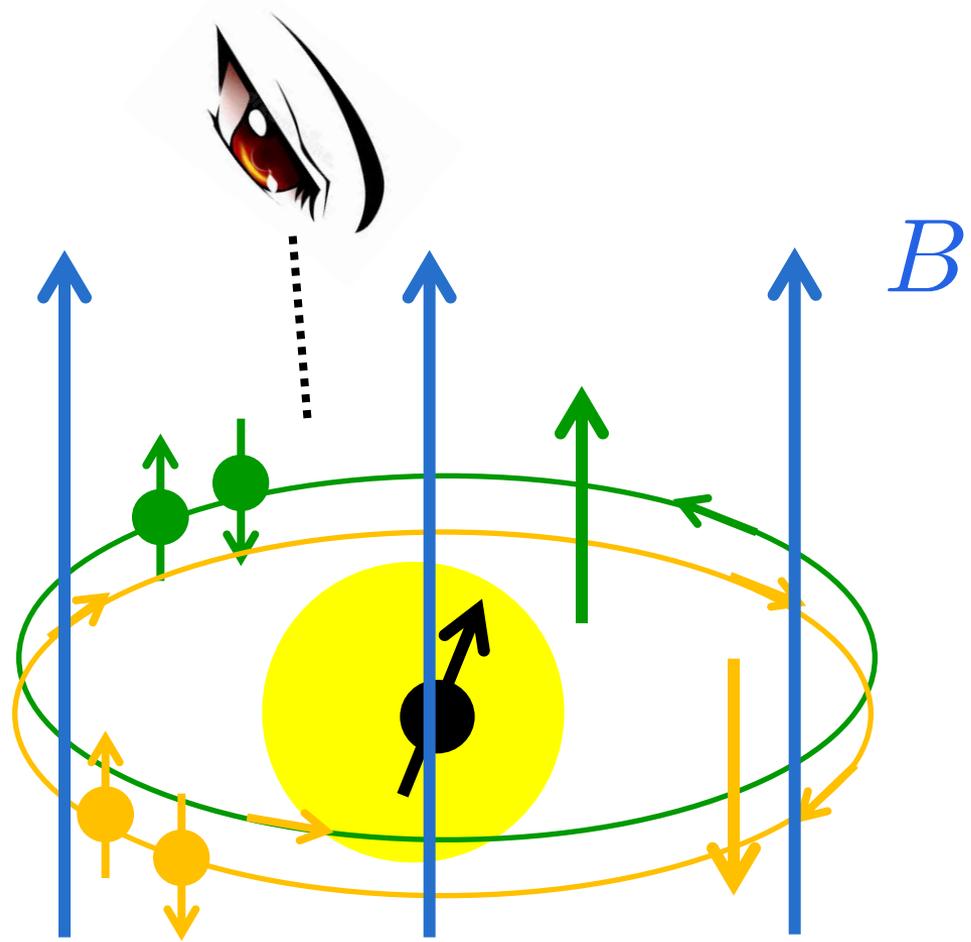
Momento angular dos eletrons



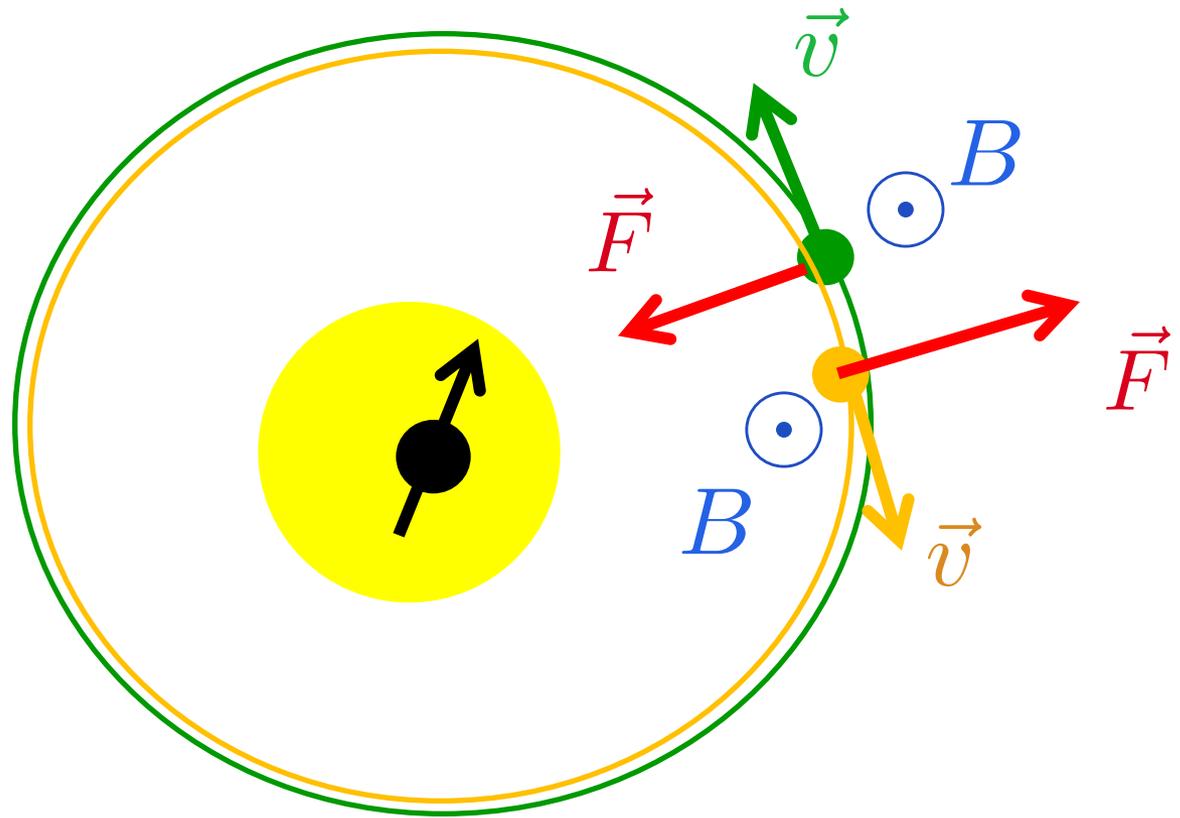
Blindagem diamagnética



Blindagem diamagnética

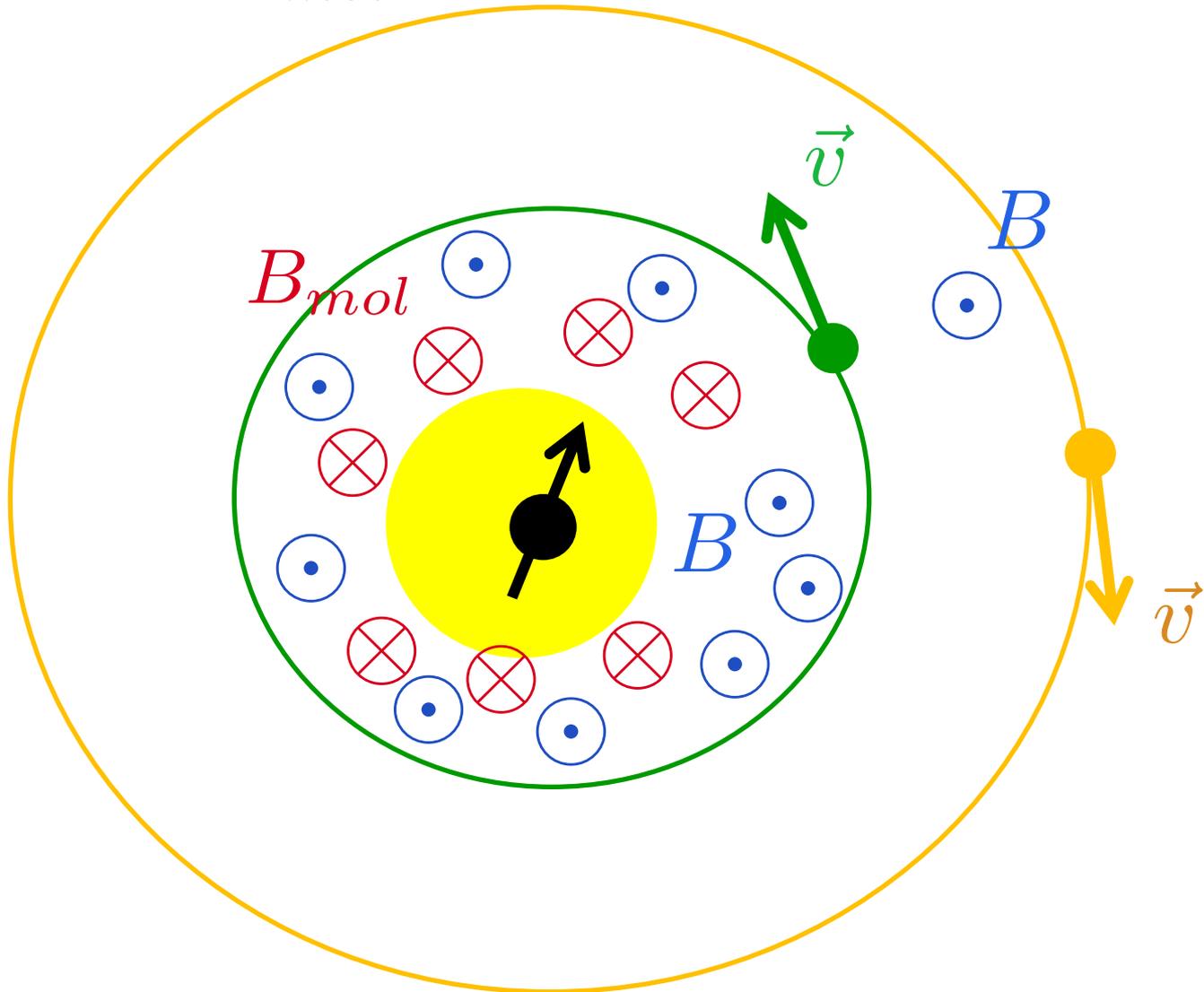


Blindagem diamagnética



Blindagem diamagnética

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

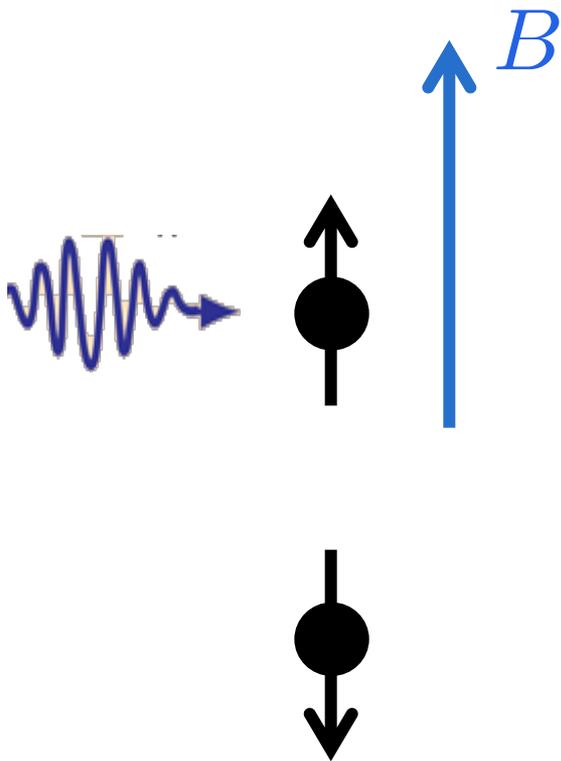


Blindagem diamagnética

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



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



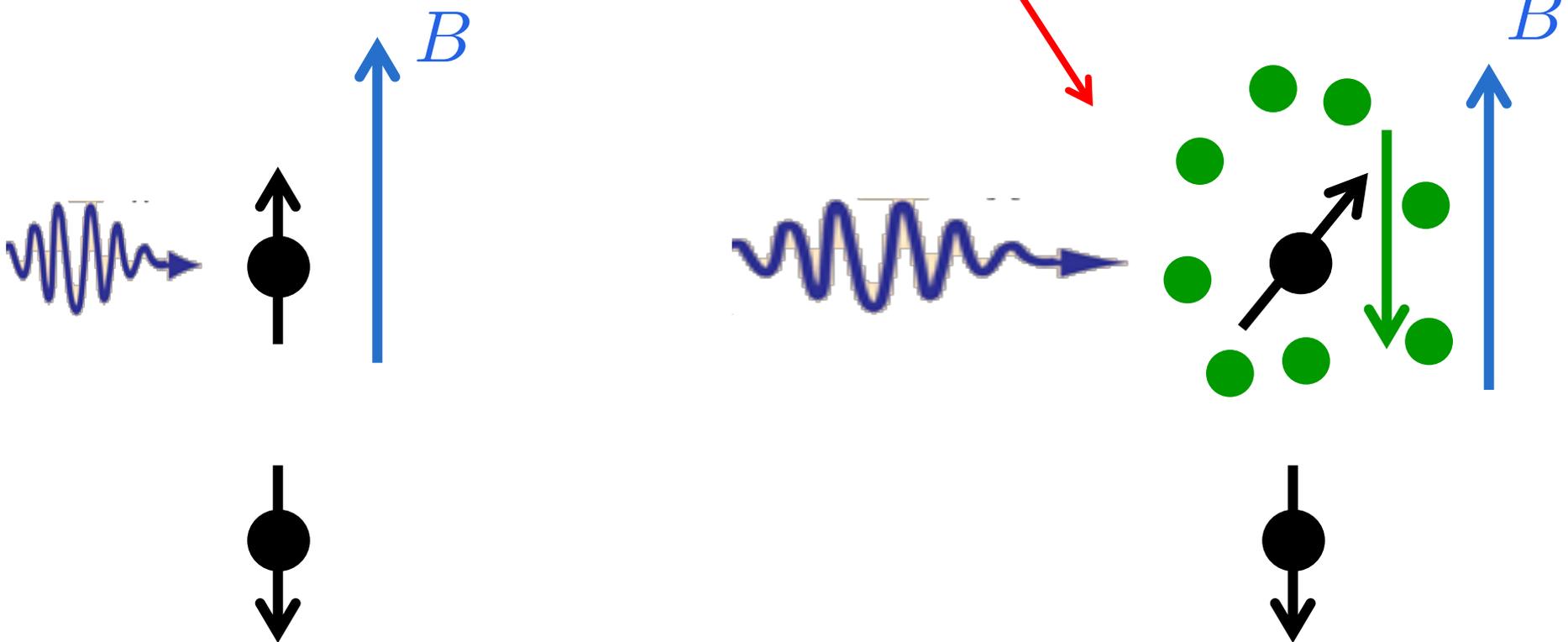
Blindagem diamagnética

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

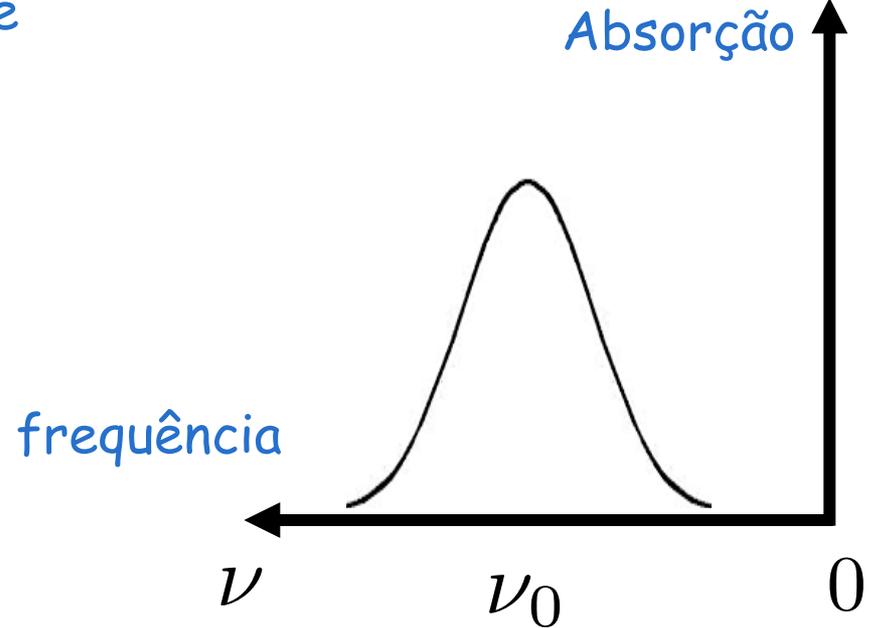
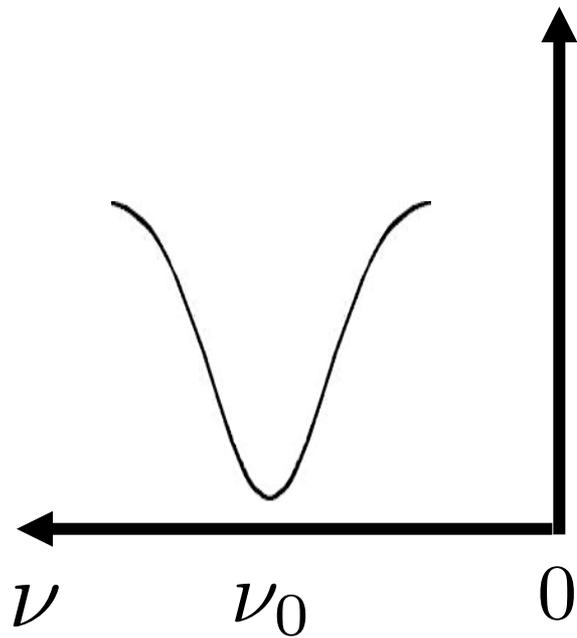
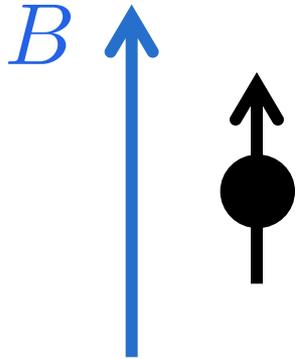


$$h\nu = g_p \mu_b (B - B_{mol})$$

Menos energia para flipar este próton



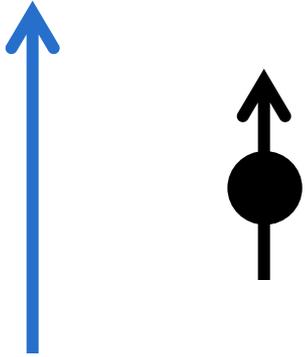
Espectro de absorção



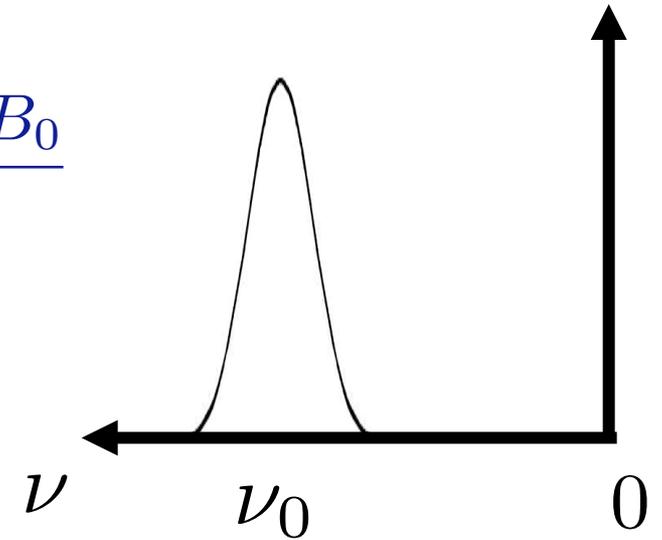
frequência

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

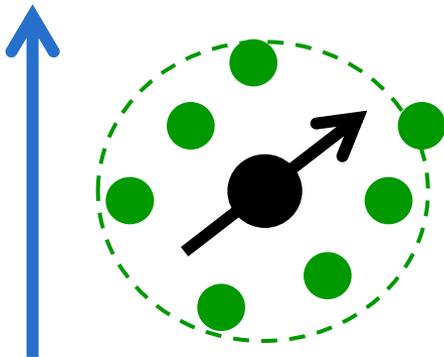
Espectro de absorção



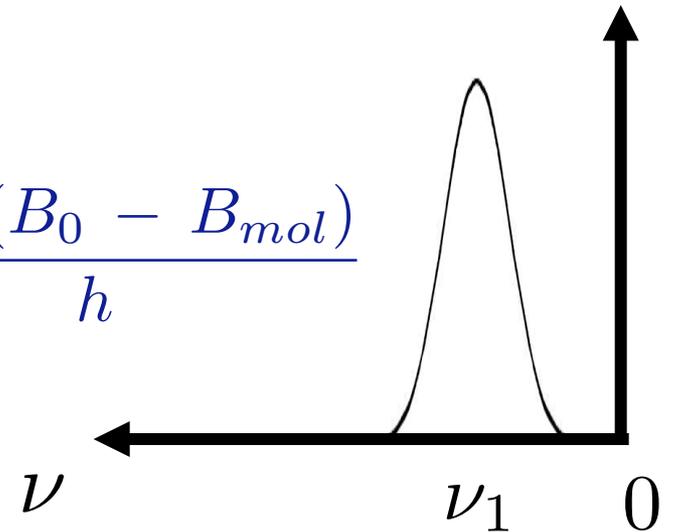
$$\nu_0 = \frac{g_p \mu_b B_0}{h}$$



núvem de eletrons
"bindagem"



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



Espectro de absorção

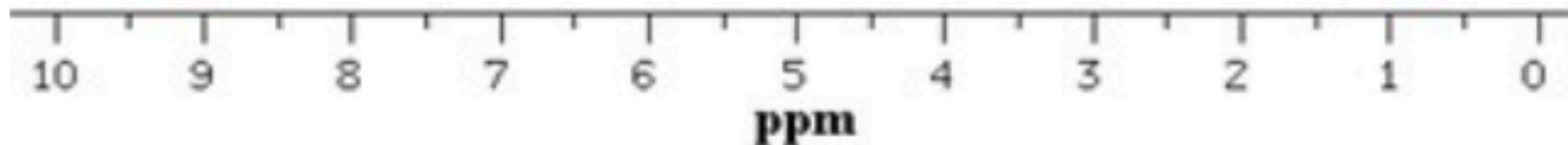
Frequência é dada em termos do "deslocamento químico" δ

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



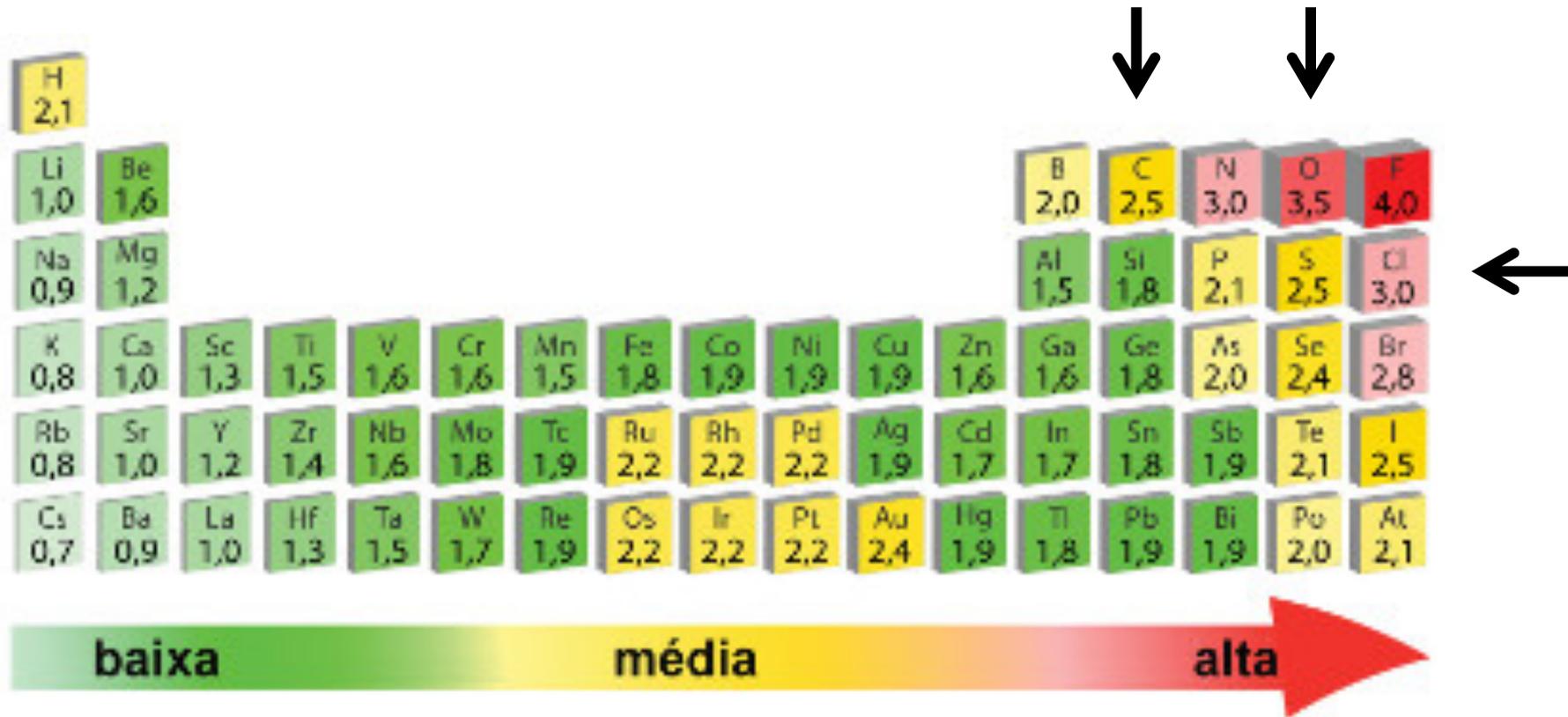
"desblindado" (livre)

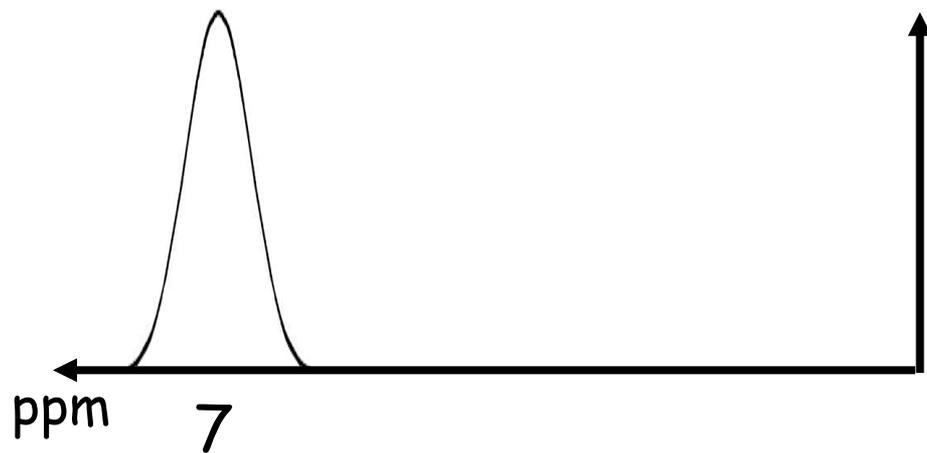
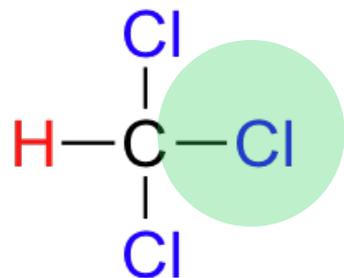
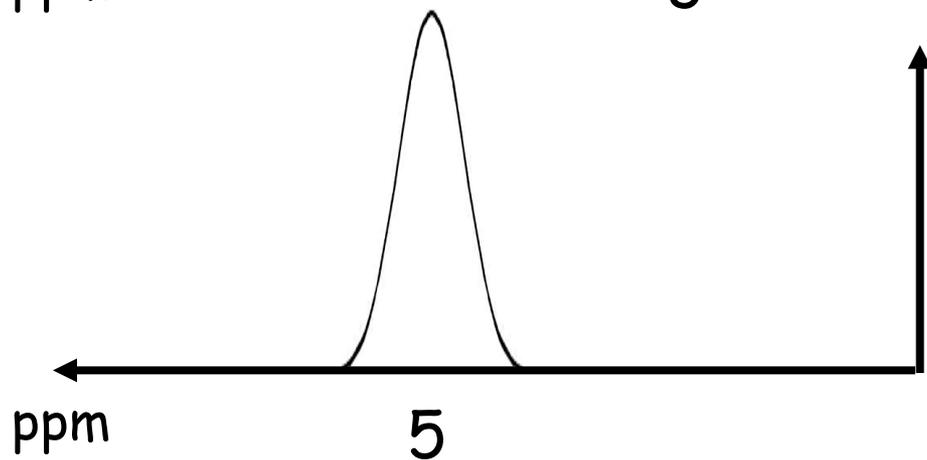
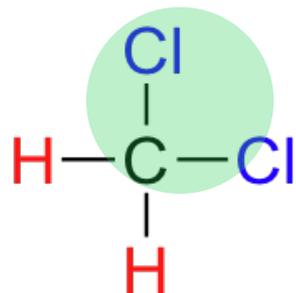
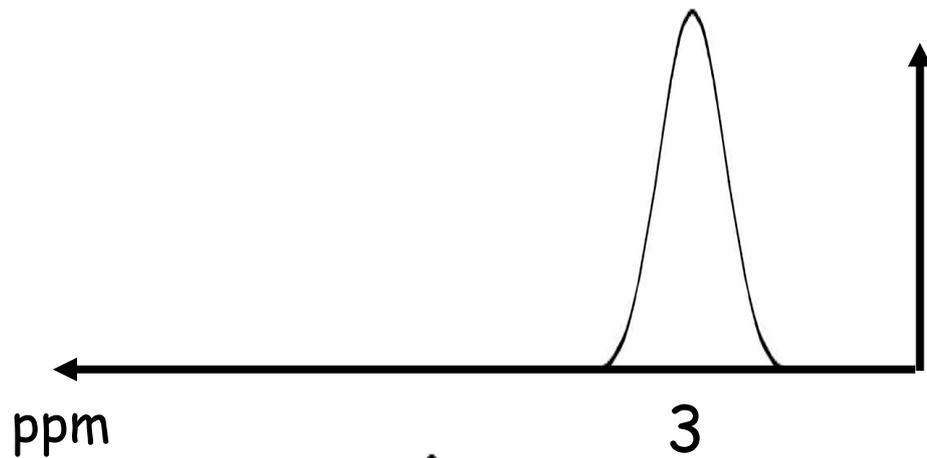
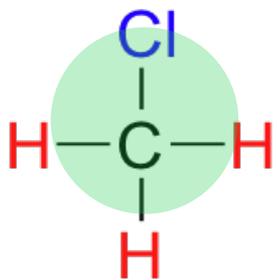
blindado



Blindagem e Eletonegatividade

(capacidade de atrair eletrons e formar "nuvens")

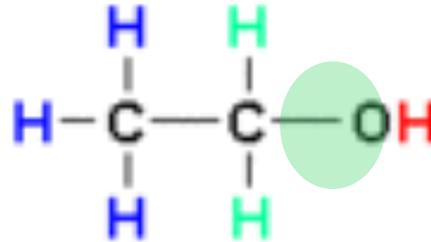




Exemplos de Resultados

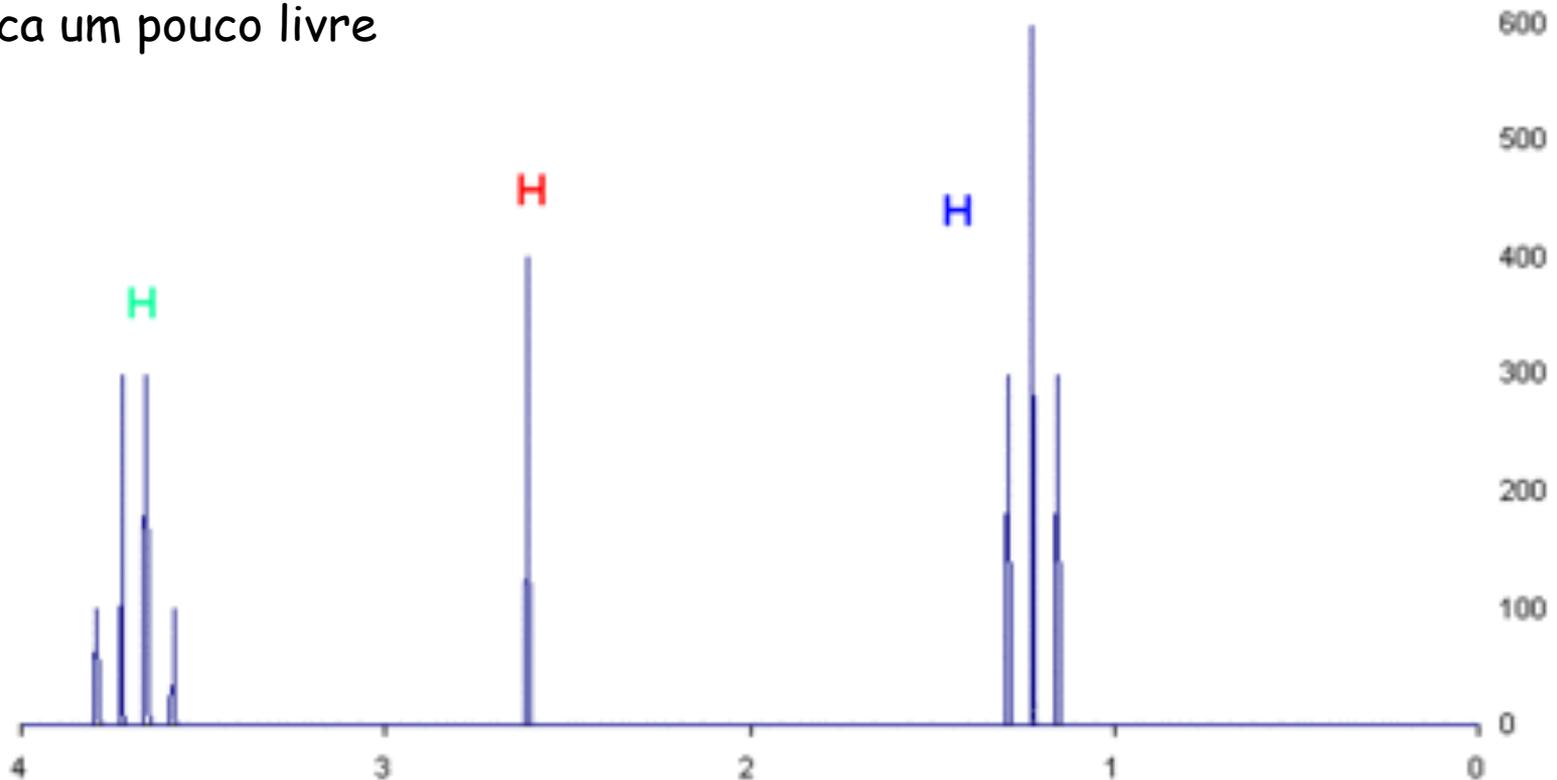
Ethanol

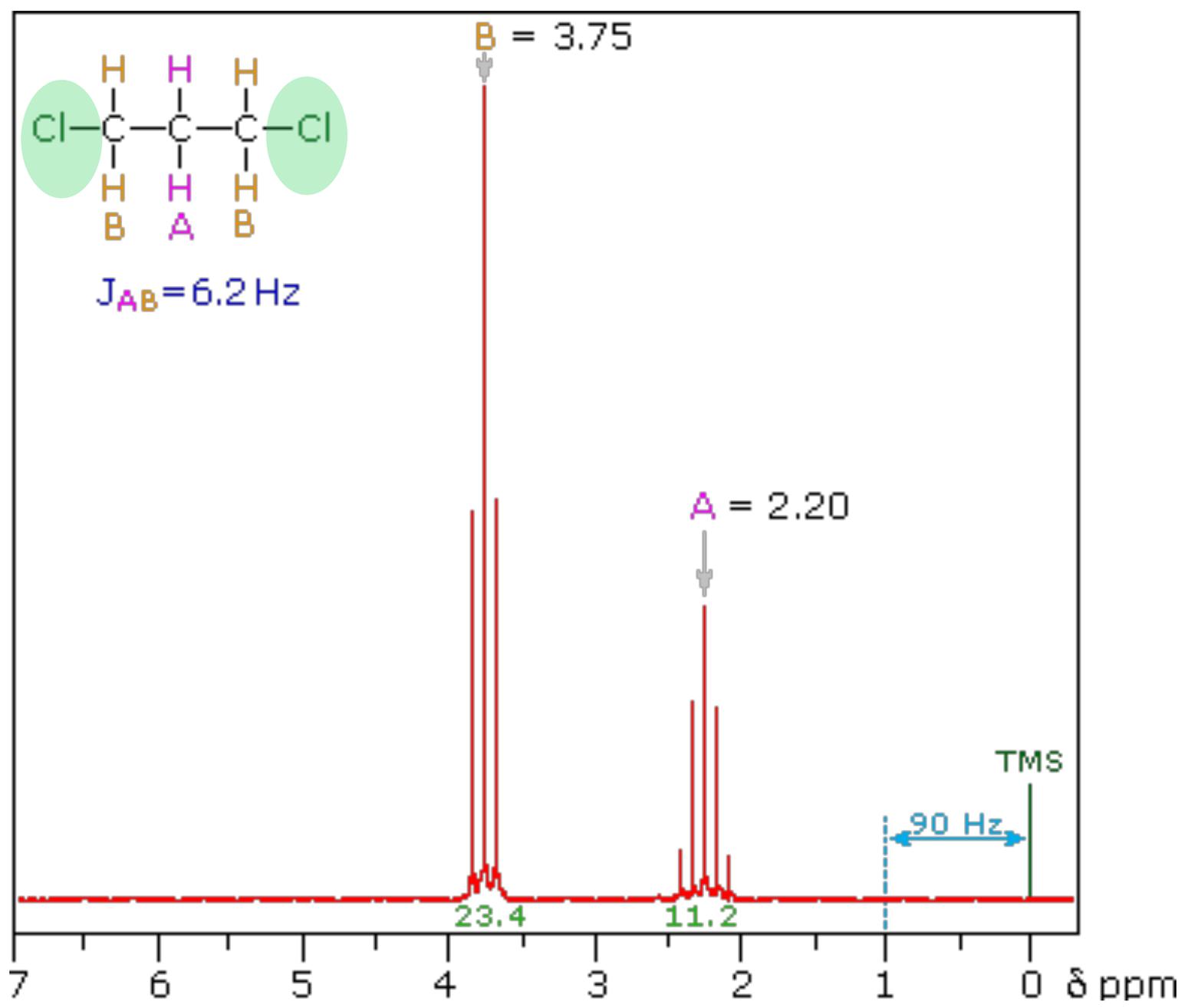
oxigênio atrai
os eletrons
vizinhos

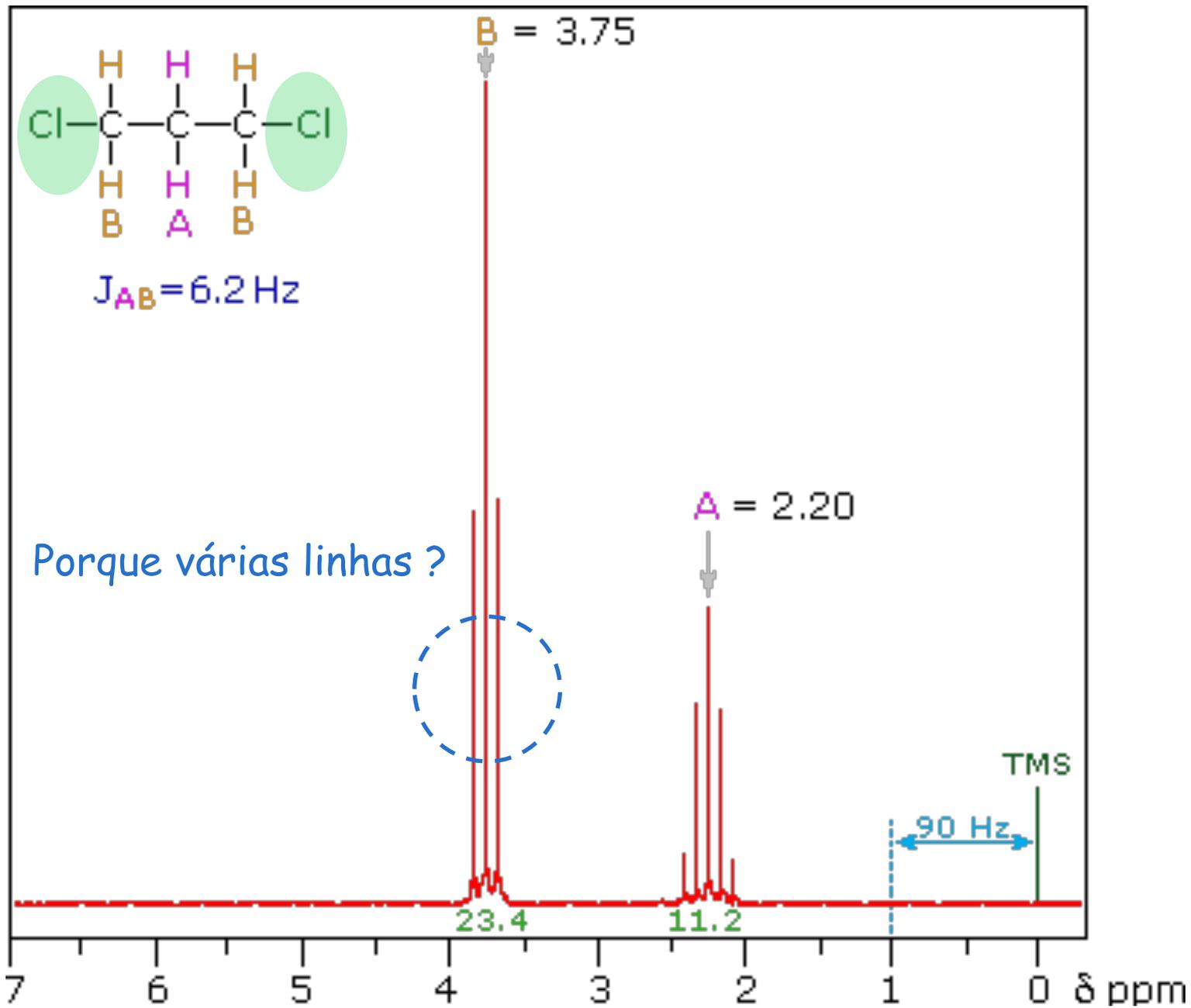


H fica mais livre

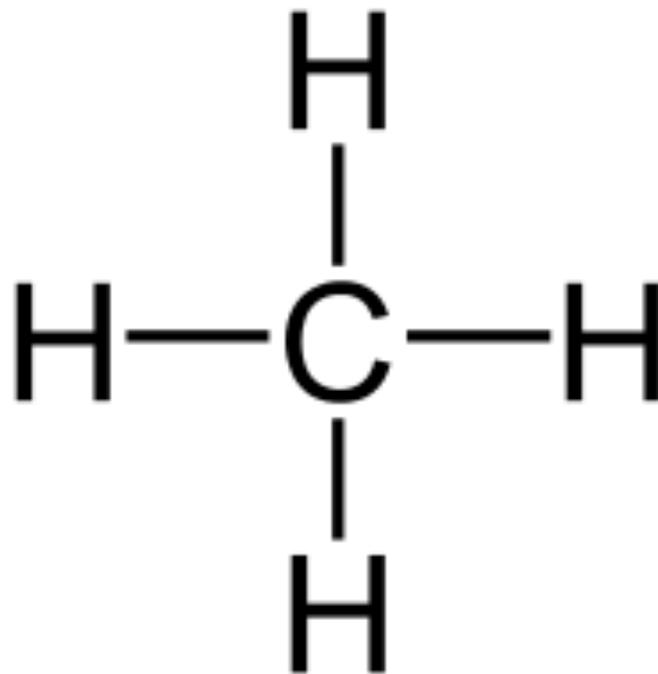
H fica um pouco livre



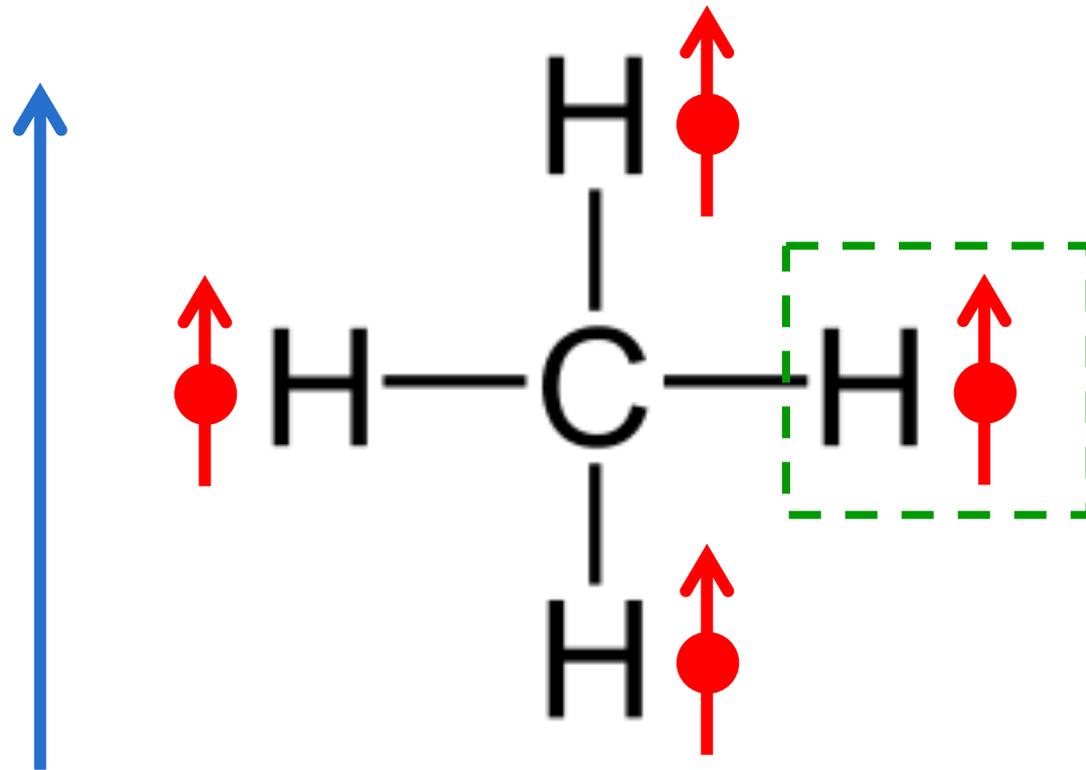




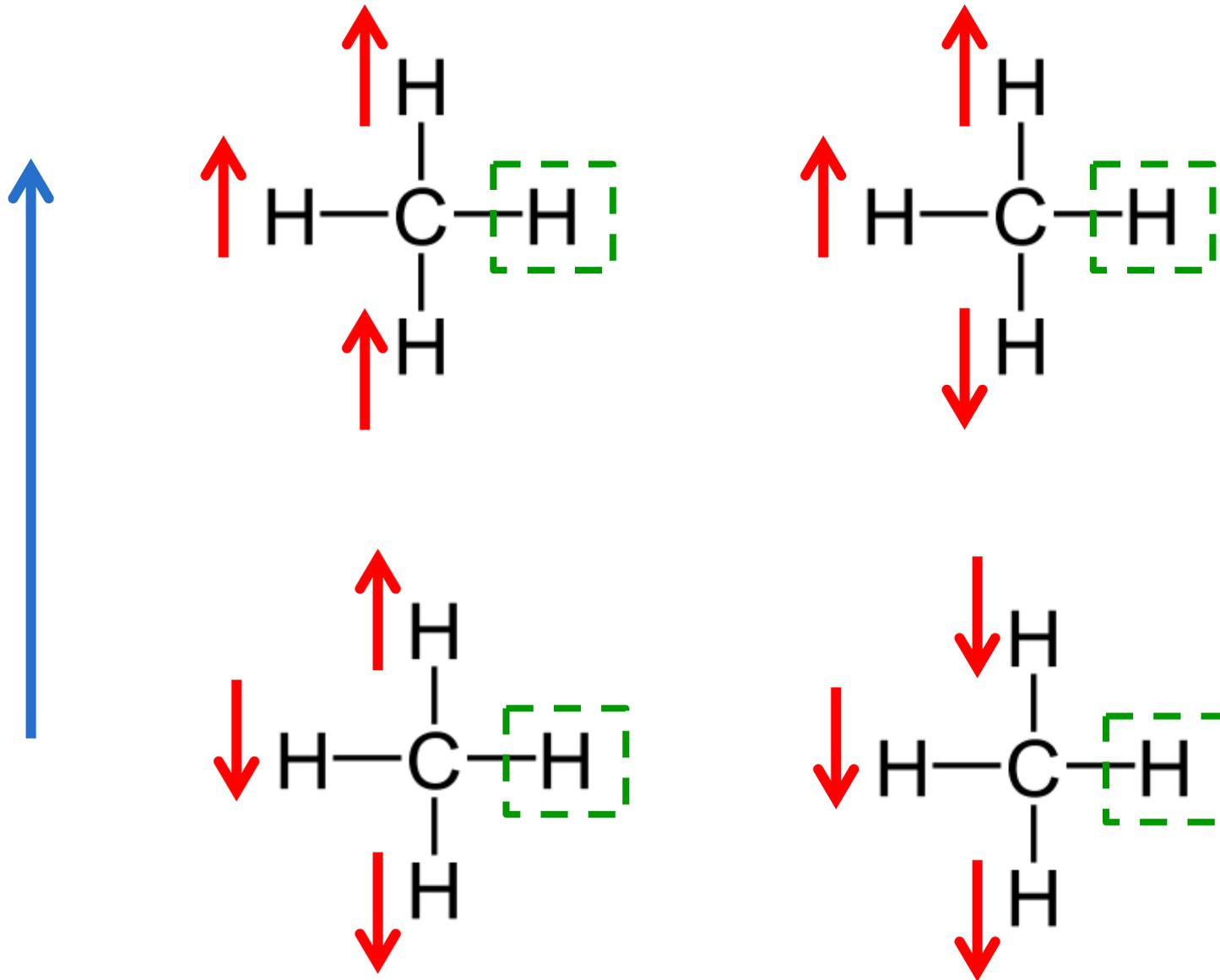
Spin dos nucleons desemparelhados vizinhos



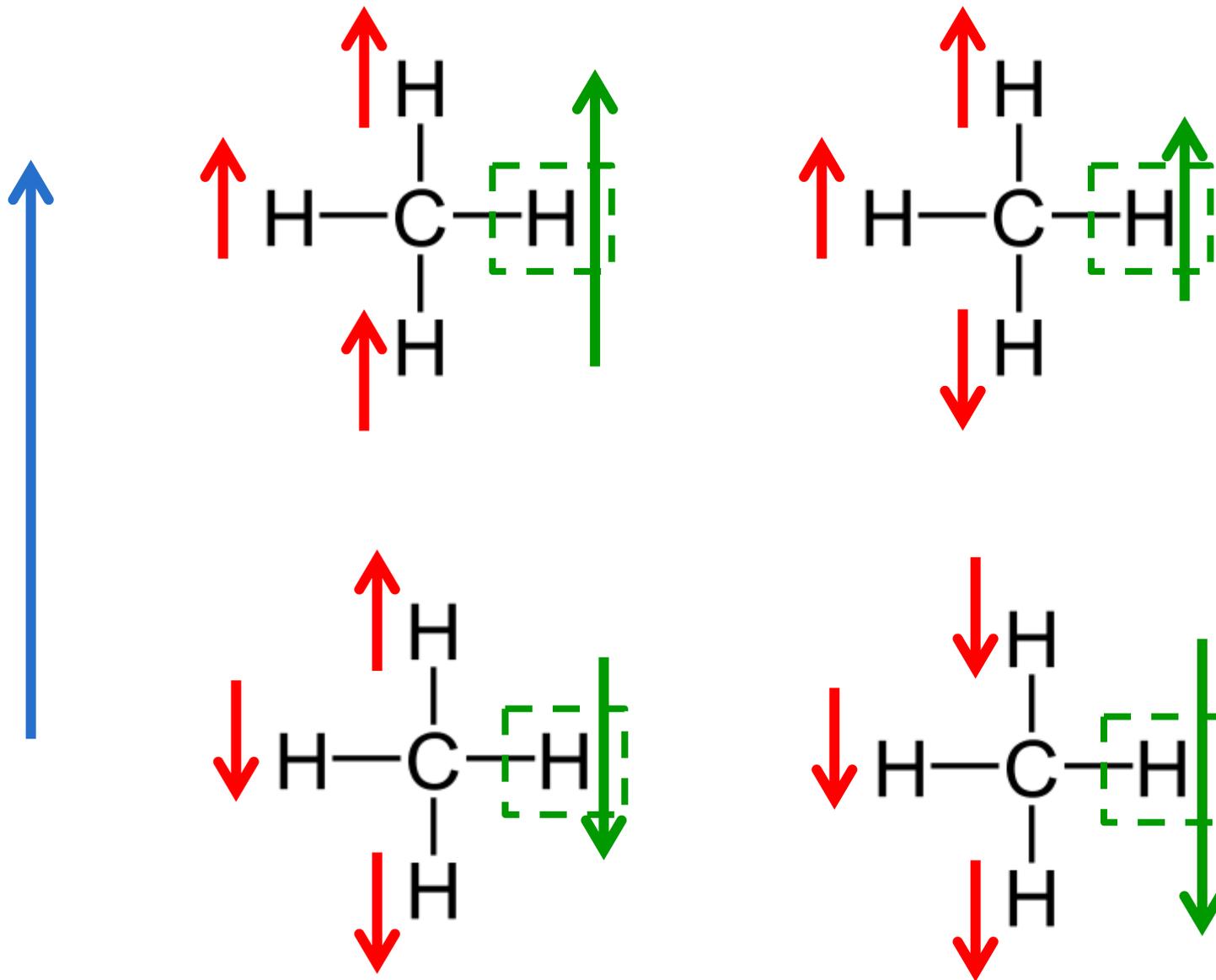
Spin dos nucleons desemparelhados vizinhos



O alinhamento não é perfeito...



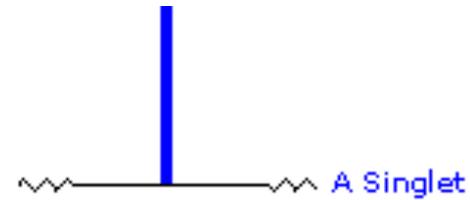
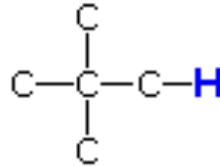
Alguns átomos não "colaboram"...



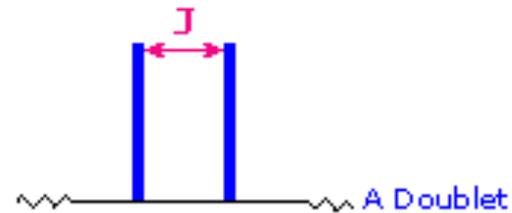
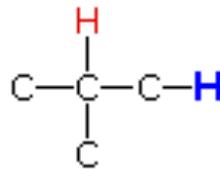
Quatro campo magnéticos efetivos agindo sobre H

Desdobramento das linhas espectrais

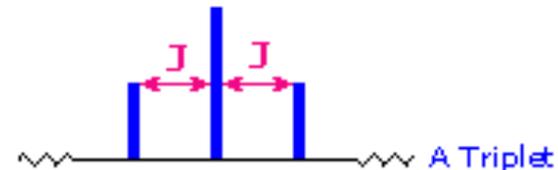
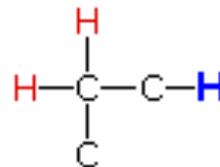
No Coupled
Hydrogens



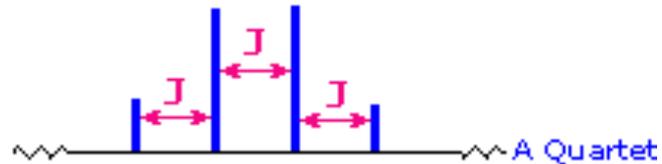
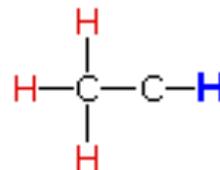
One Coupled
Hydrogen



Two Coupled
Hydrogens

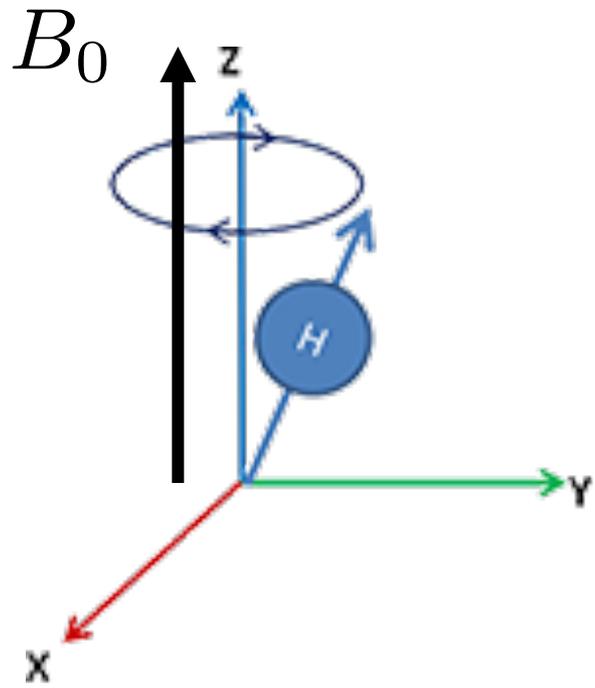


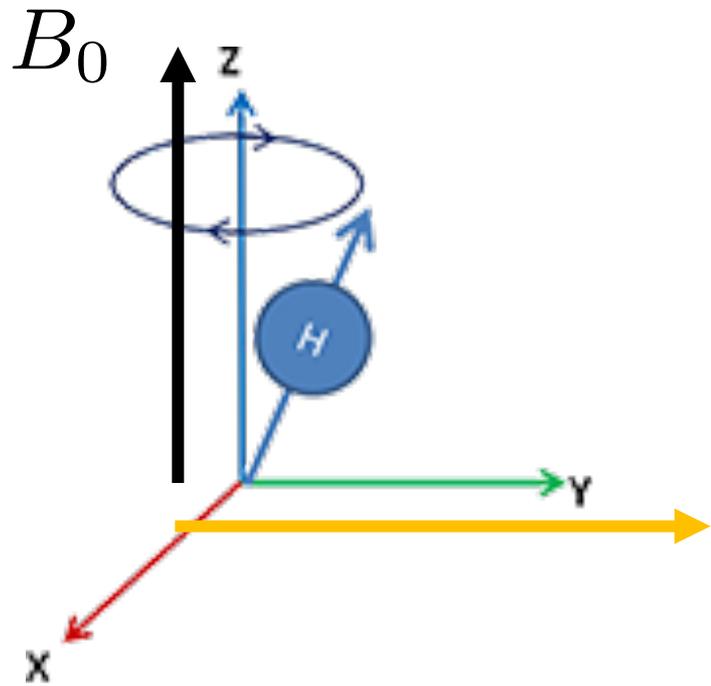
Three Coupled
Hydrogens

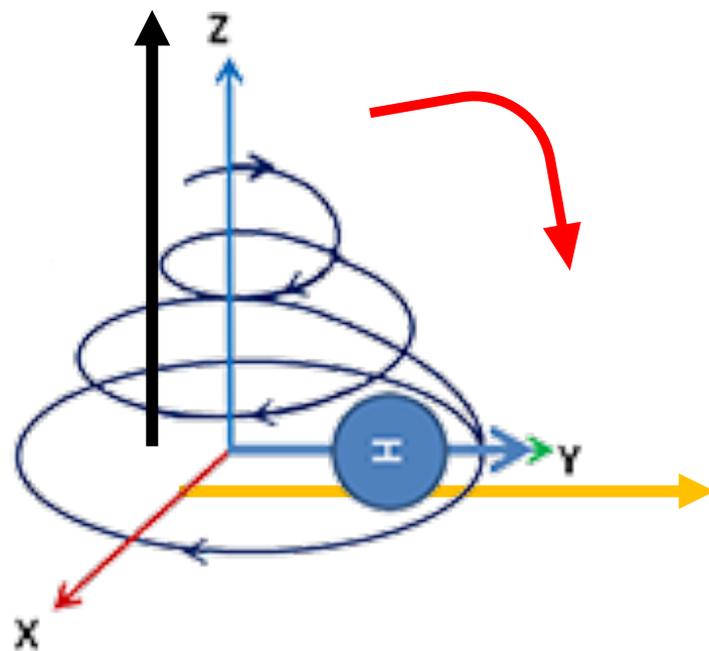
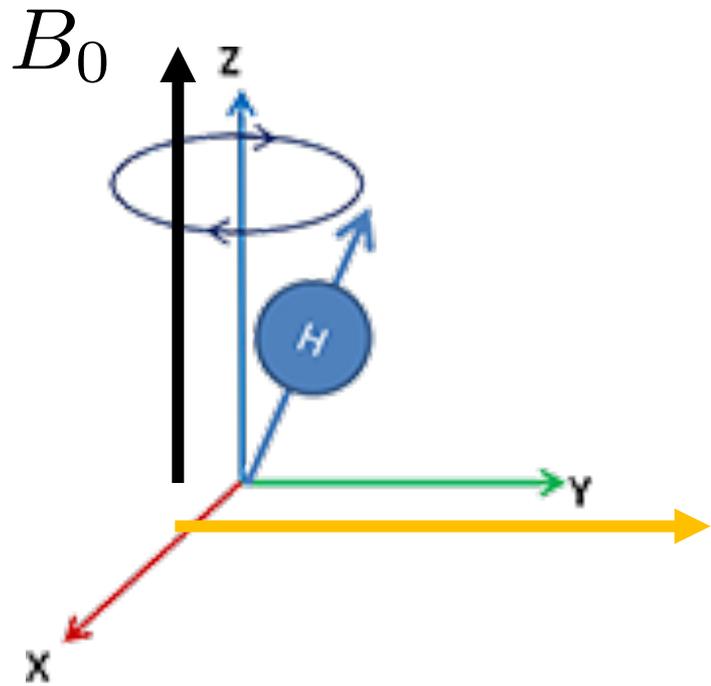


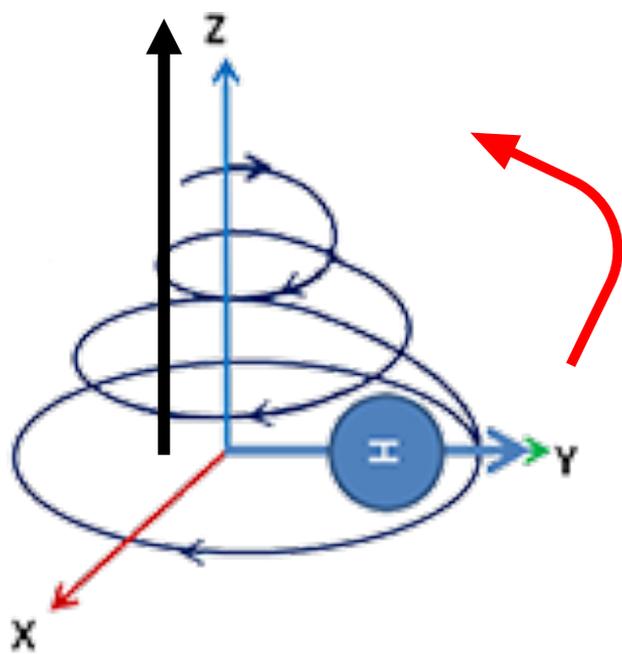
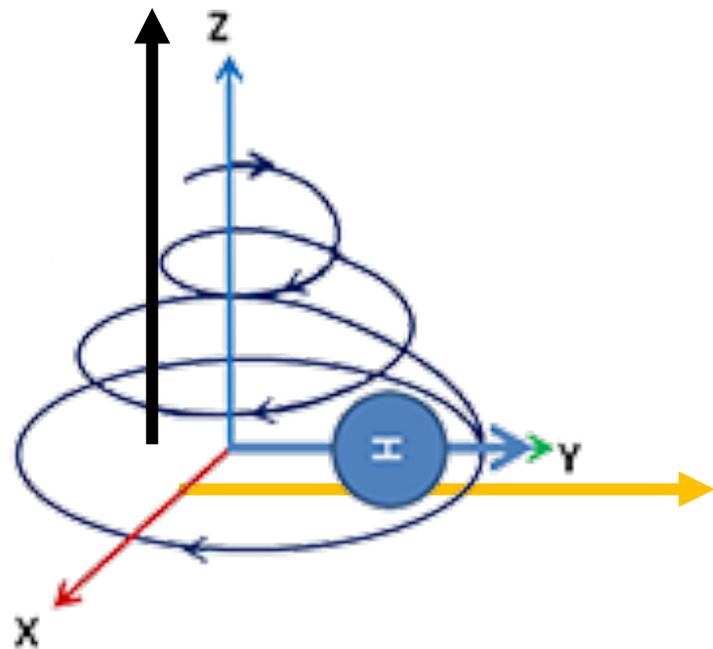
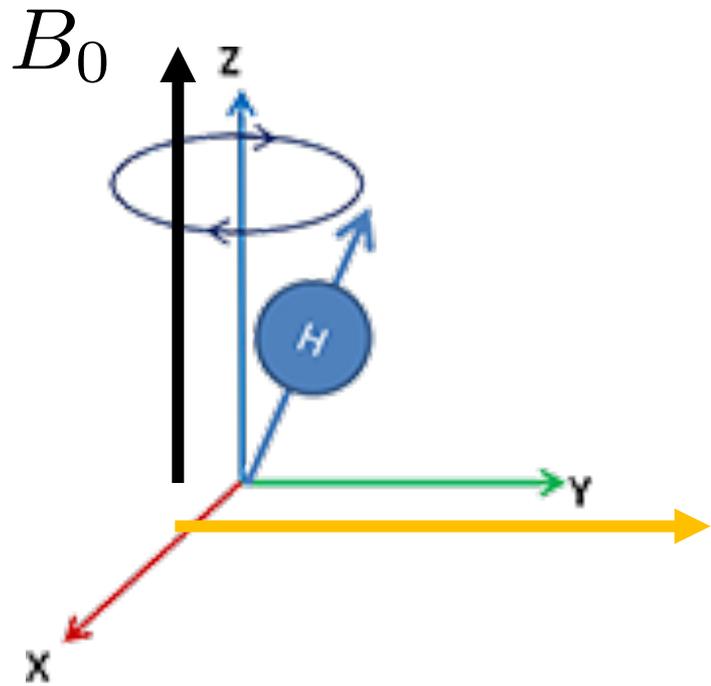
Quatro campos, quatro energias, quatro linhas

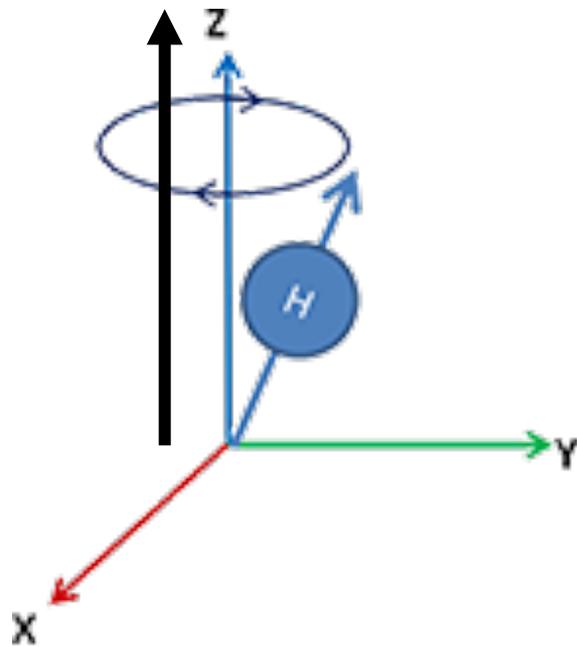
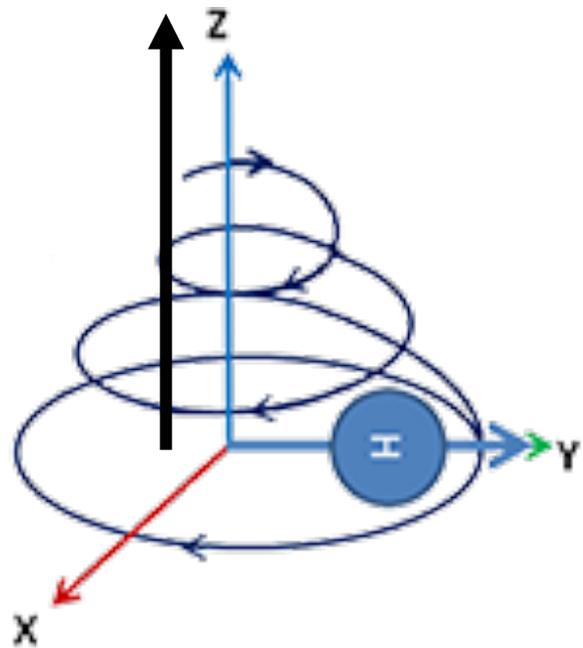
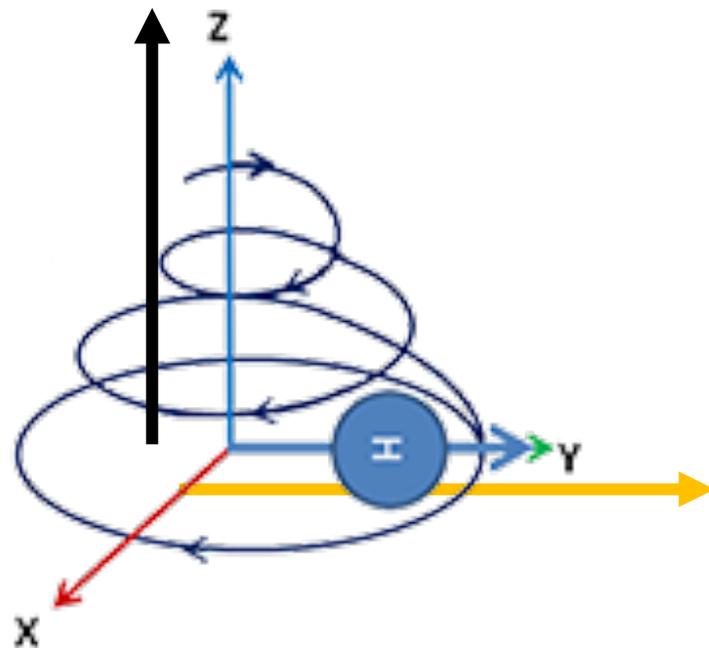
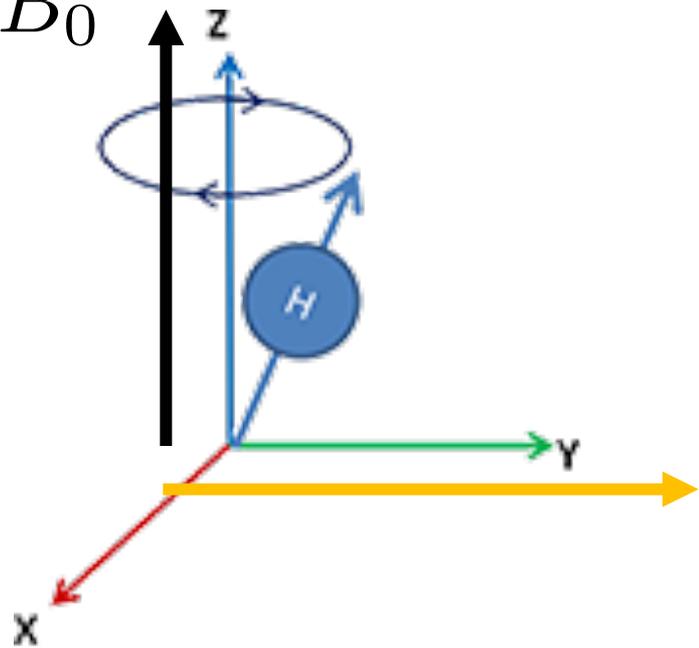
Campos Magnéticos Transversais

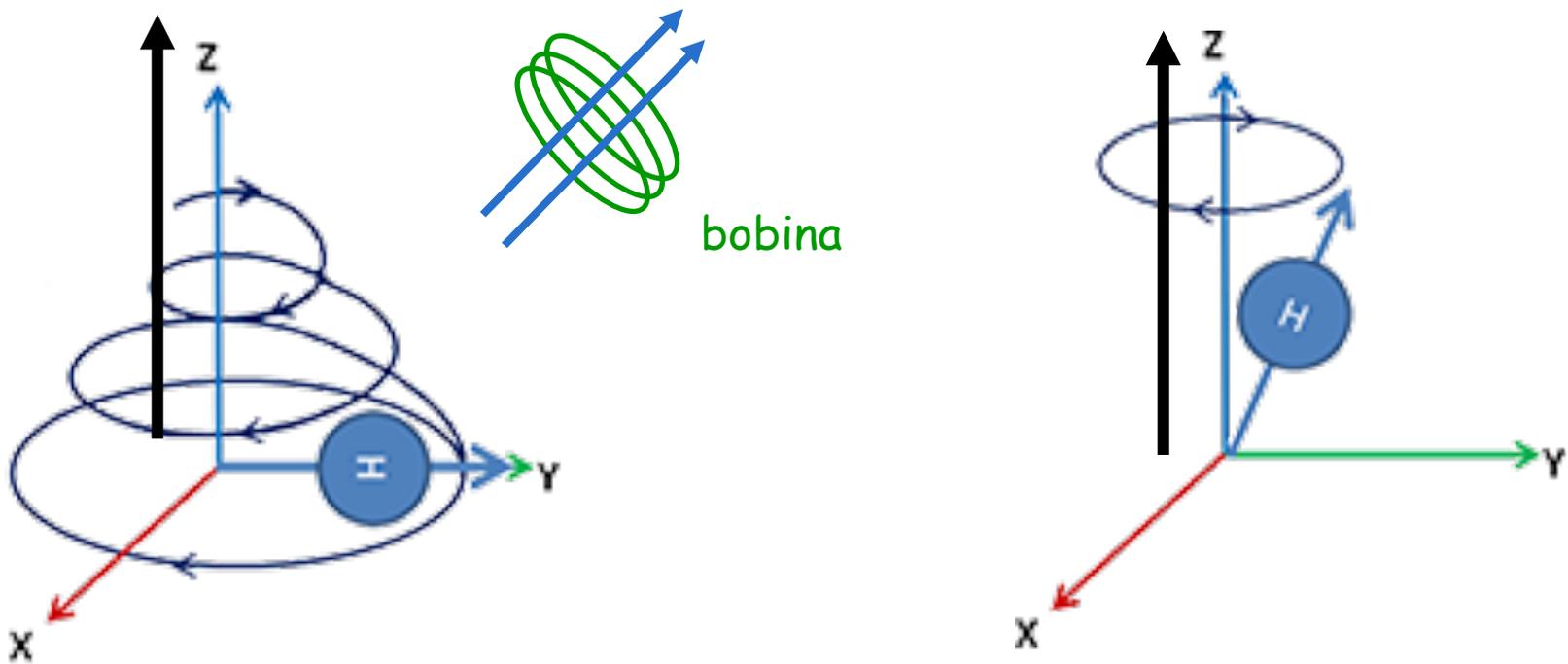








B_0 



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

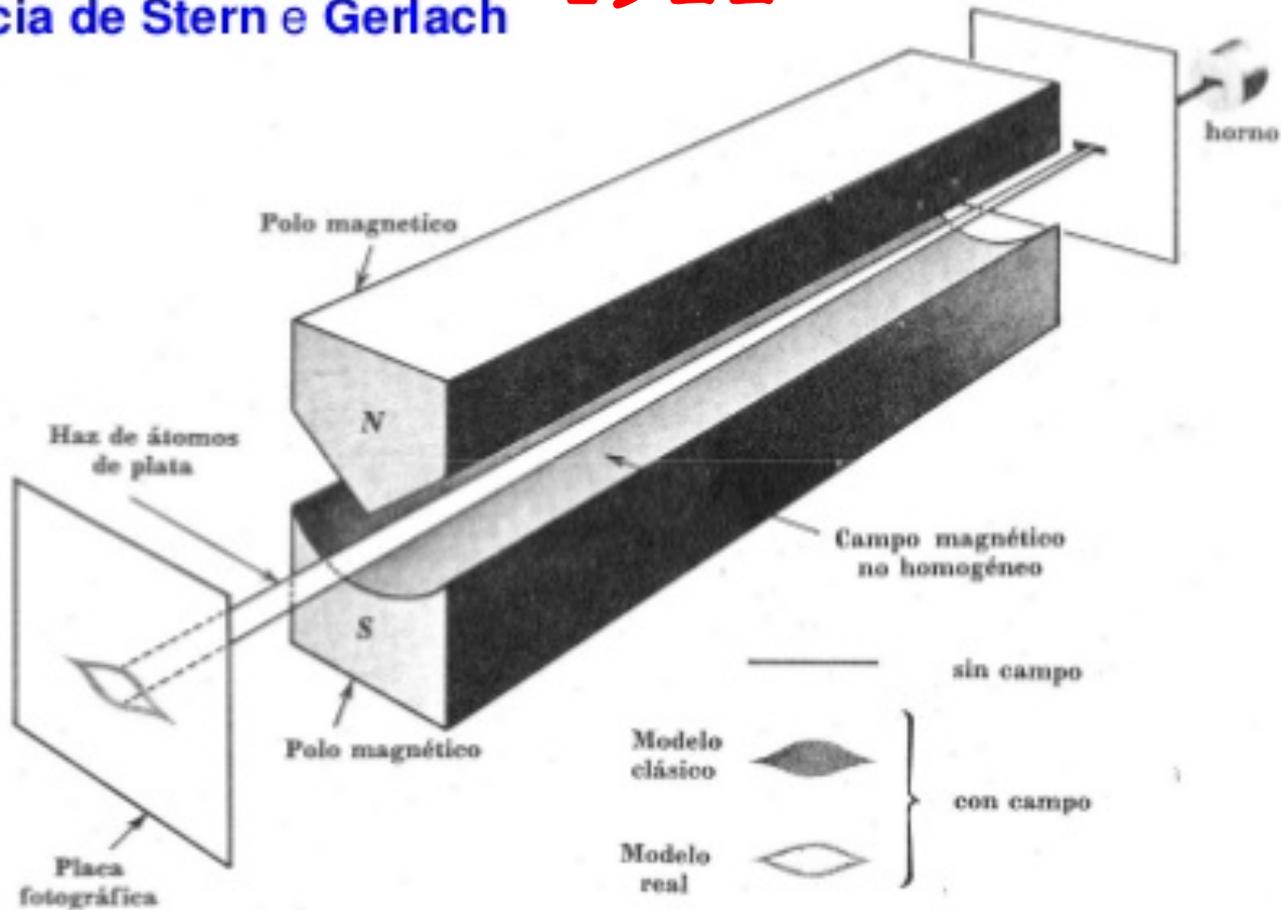
1922

A quantização espacial, isto é, a noção de que um vetor momento angular atômico \mathbf{L} ou um vetor momento magnético μ 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 !

