

Física do spin

F.S. Navarra

navarra@if.usp.br

Richard Terra (monitor)

richard.terra@usp.br

edisciplinas.if.usp.br

(buscar: física do spin)

Plano do curso

- 13/03 aula 1: Partículas elementares e idéias da física quântica
- 20/03 aula 2: Átomo de Bohr, quantização do momento angular
- 27/03 aula 3: Momento de dipolo magnético, Stern - Gerlach
- 10/04 aula 4: Efeito Zeeman anômalo
- 17/04 1ª Prova
- 24/04 aula 5: Equações de autovalores, matrizes de Pauli
- 08/05 aula 6: Comutadores, medidas SG sequenciais
- 15/05 aula 7: Medidas e valores médios
- 22/05 aula 8: Precessão de Larmor
- 29/05 aula 9: Adição de spins

05/06 2ª Prova

12/06 aula 10: Princípio da exclusão de Pauli

19/06 aula 11: Interação hiperfina no hidrogênio

26/06 aula 12: EPR (Raphael)

03/07 aula 13: RMN (Paulo)

10/07 3ª Prova

17/07 Sub

Três provas : P1 P2 P3

Avaliação :

Média das duas melhores : $P = (P_i + P_j)/2$

Substitutiva aberta

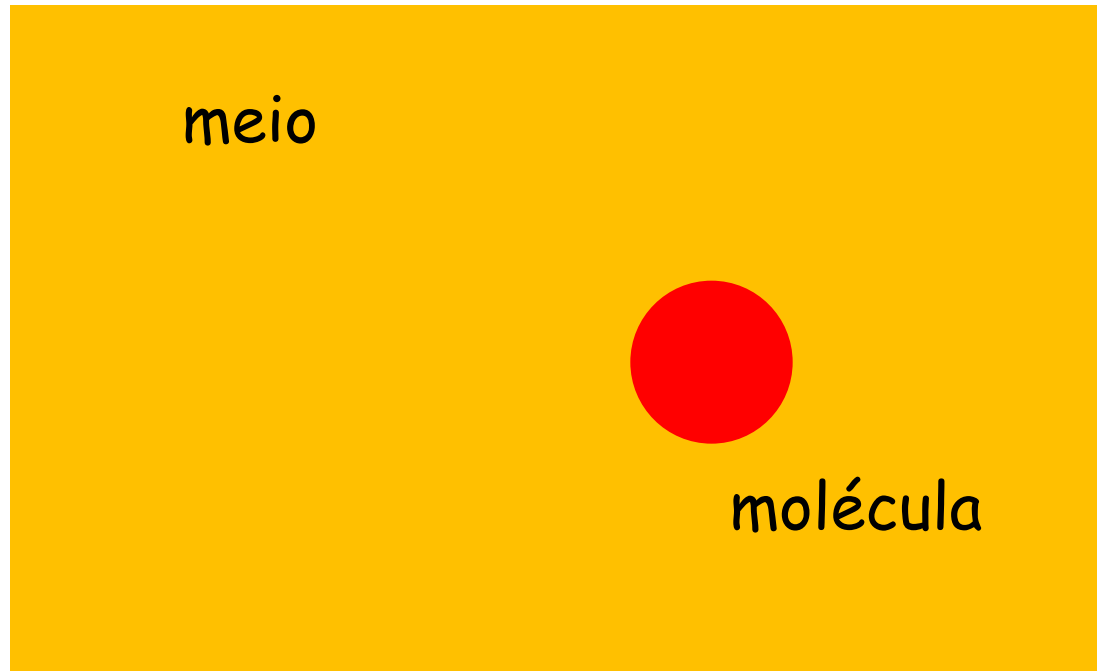
Aula 13

Resonância Magnética Nuclear (RMN)

Introdução

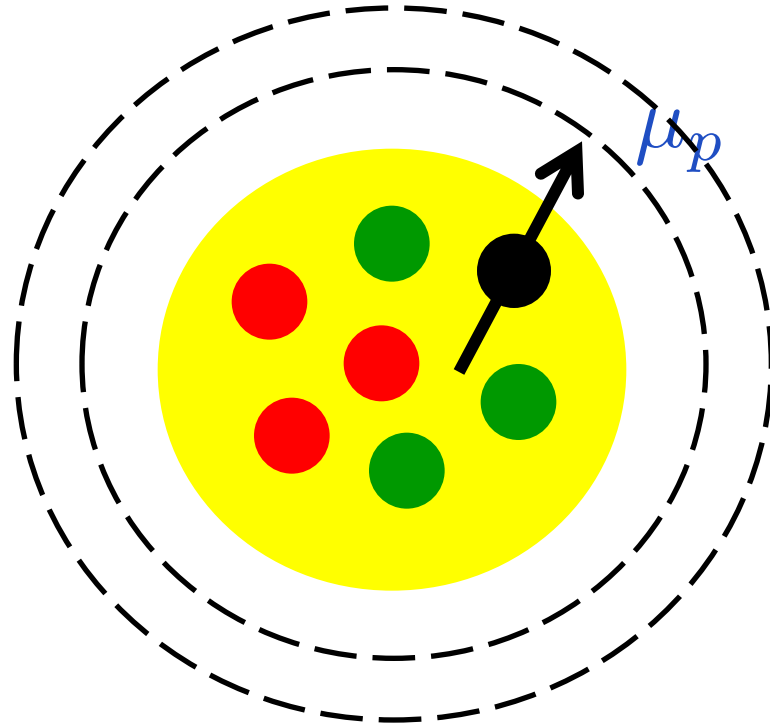
Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ou Resonância Magnética Nuclear (RMN)

Isidor Rabi (1938)



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

O que se faz no laboratório ?

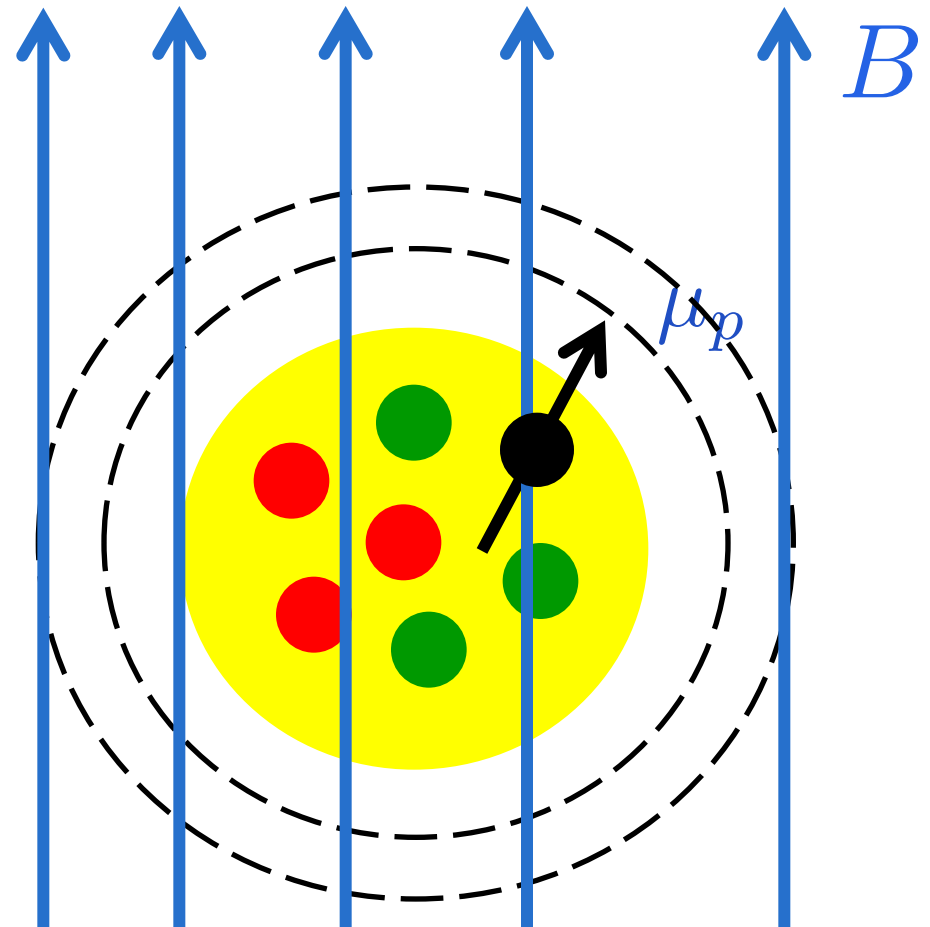


próton
desemparelhado
(hidrogênio)

O que se faz no laboratório ?



Colocamos a substância num campo magnético

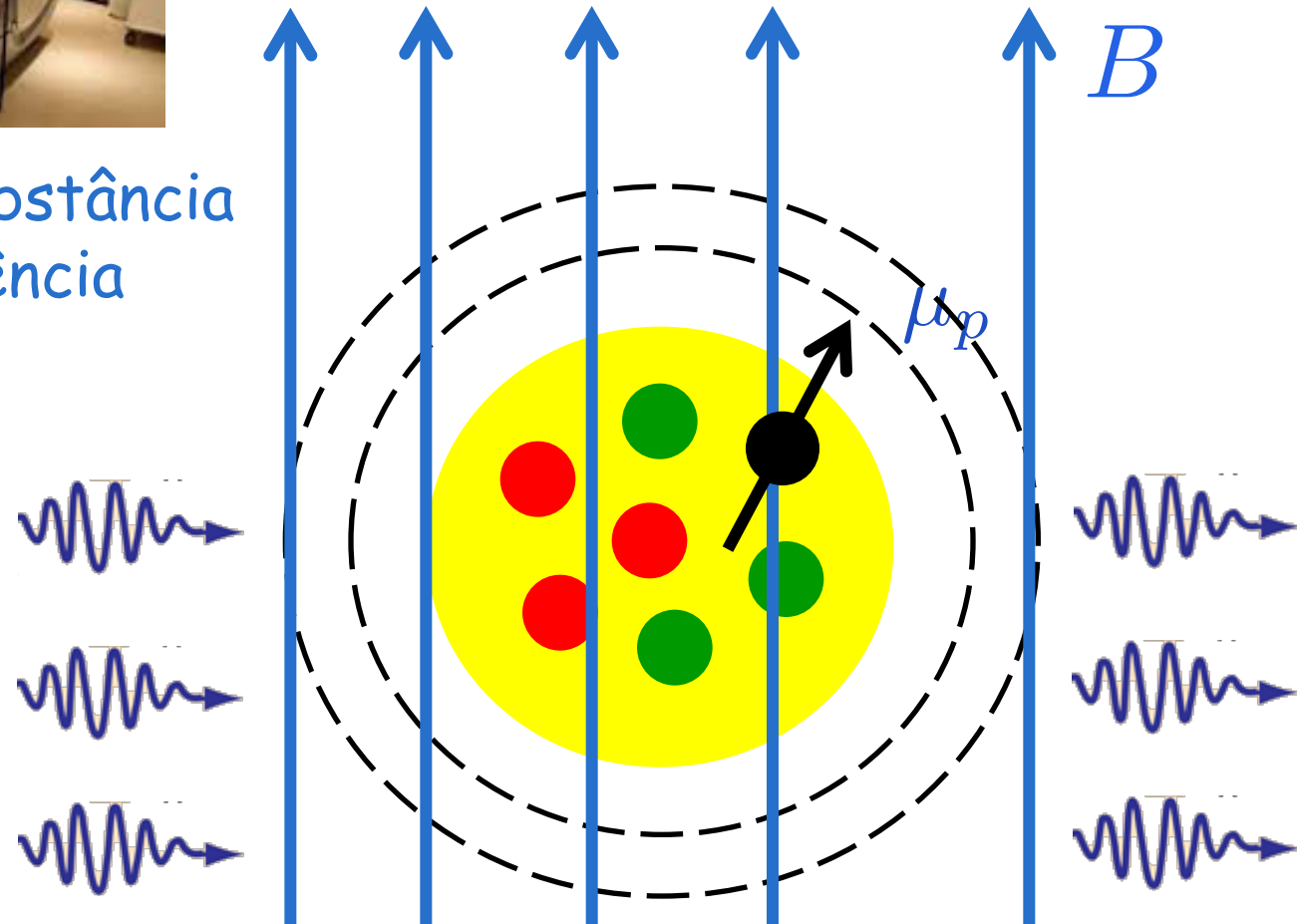


próton
desemparelhado
(hidrogênio)

O que se faz no laboratório ?

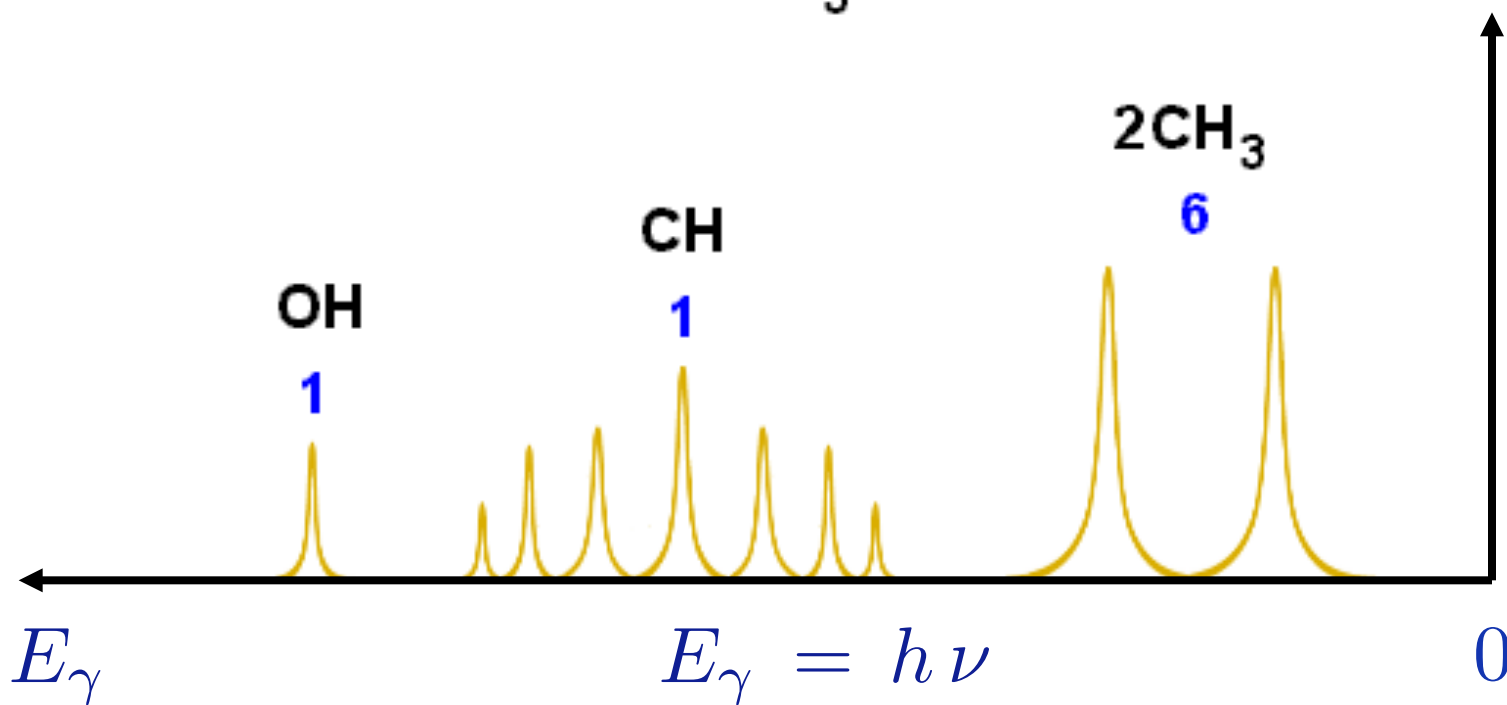
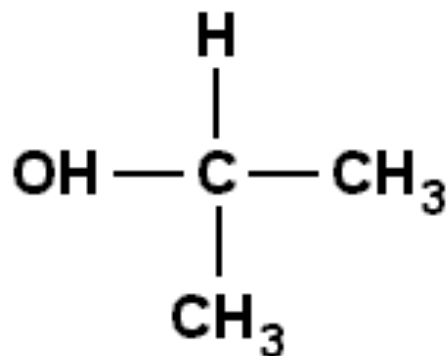


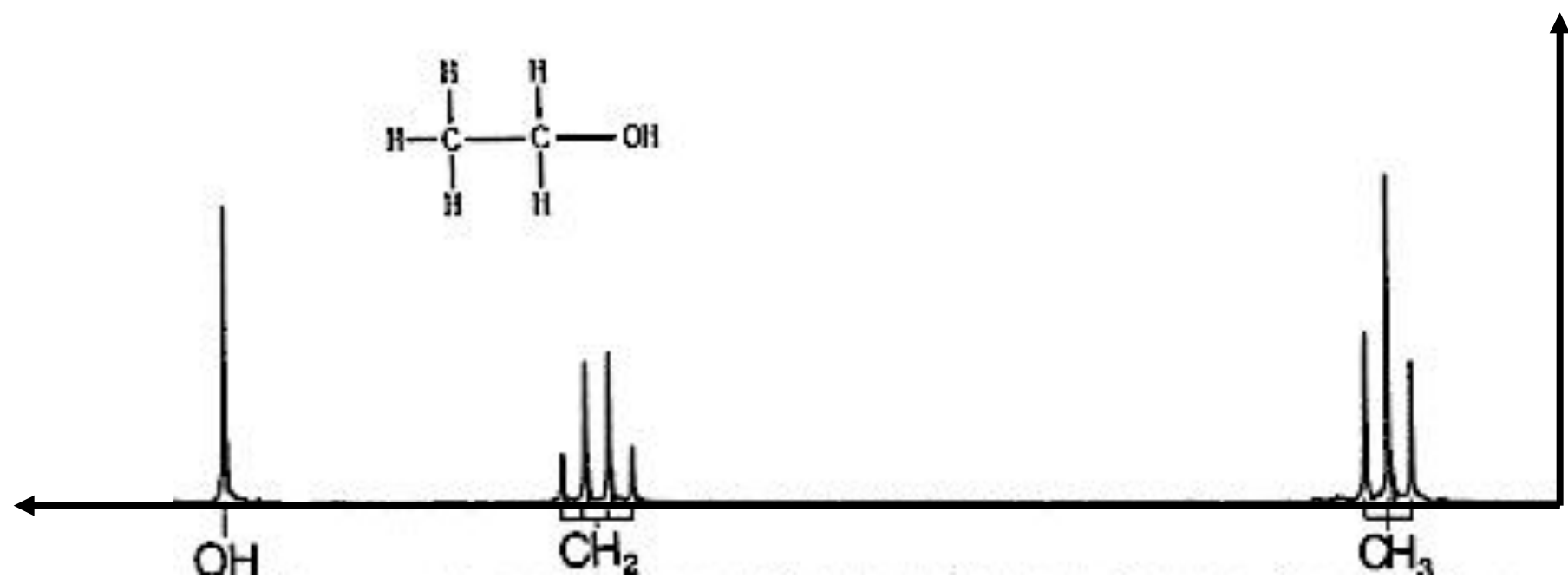
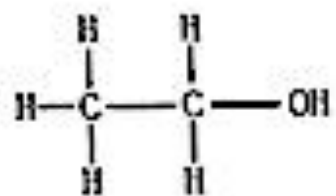
Irradiamos a substância
com radiofrequência



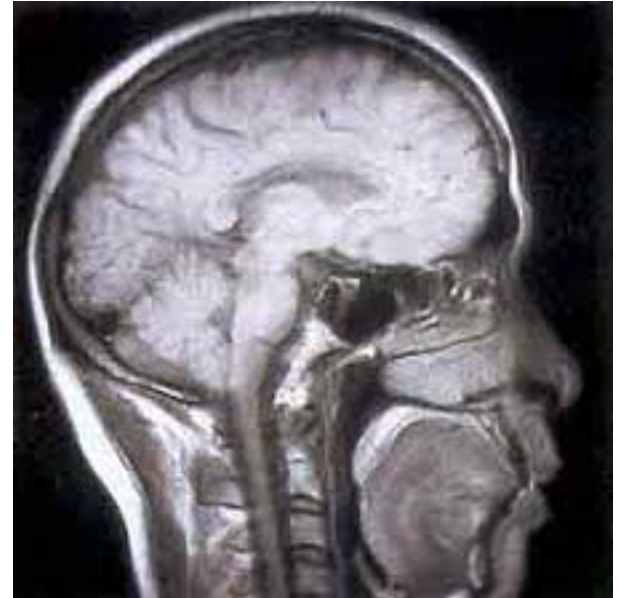
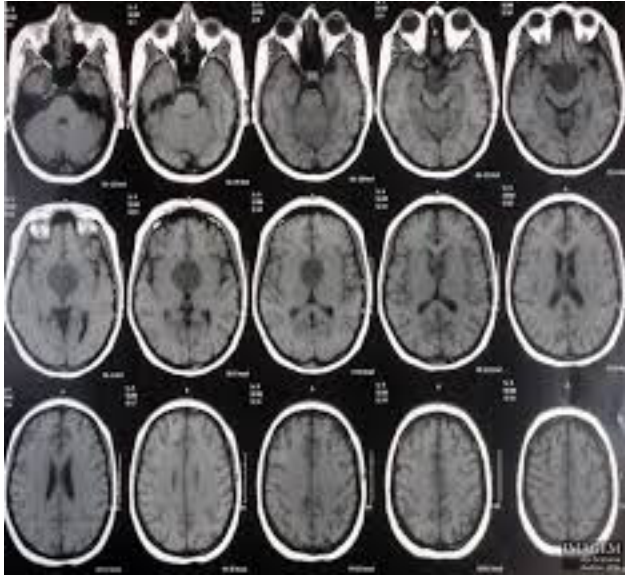
Espectroscopia

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

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

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

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

Efeito Zeeman Anômalo no Próton

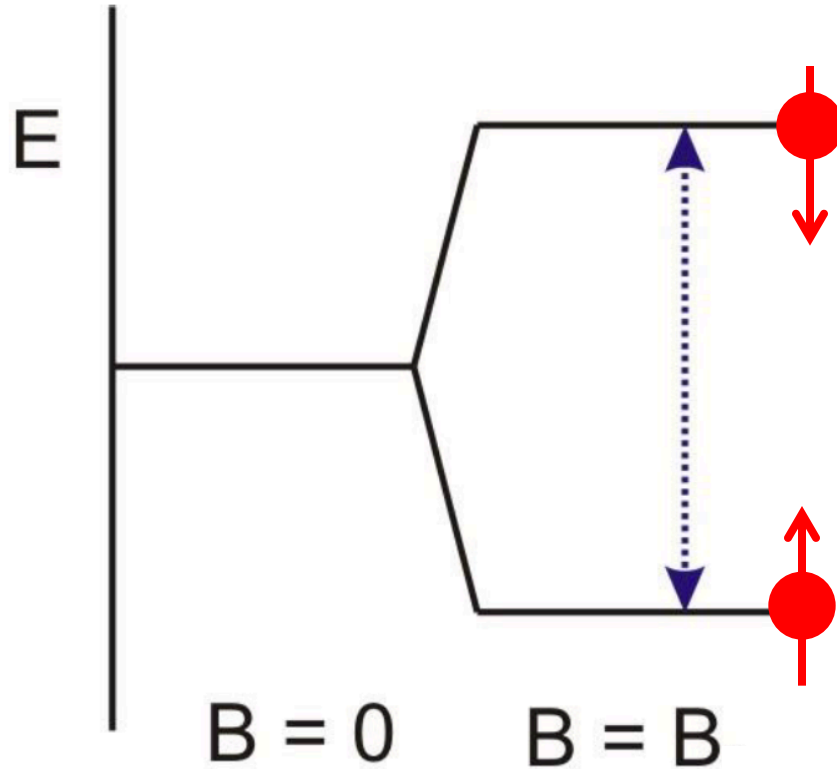
$$U = - g_s \mu_b m_s B$$

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

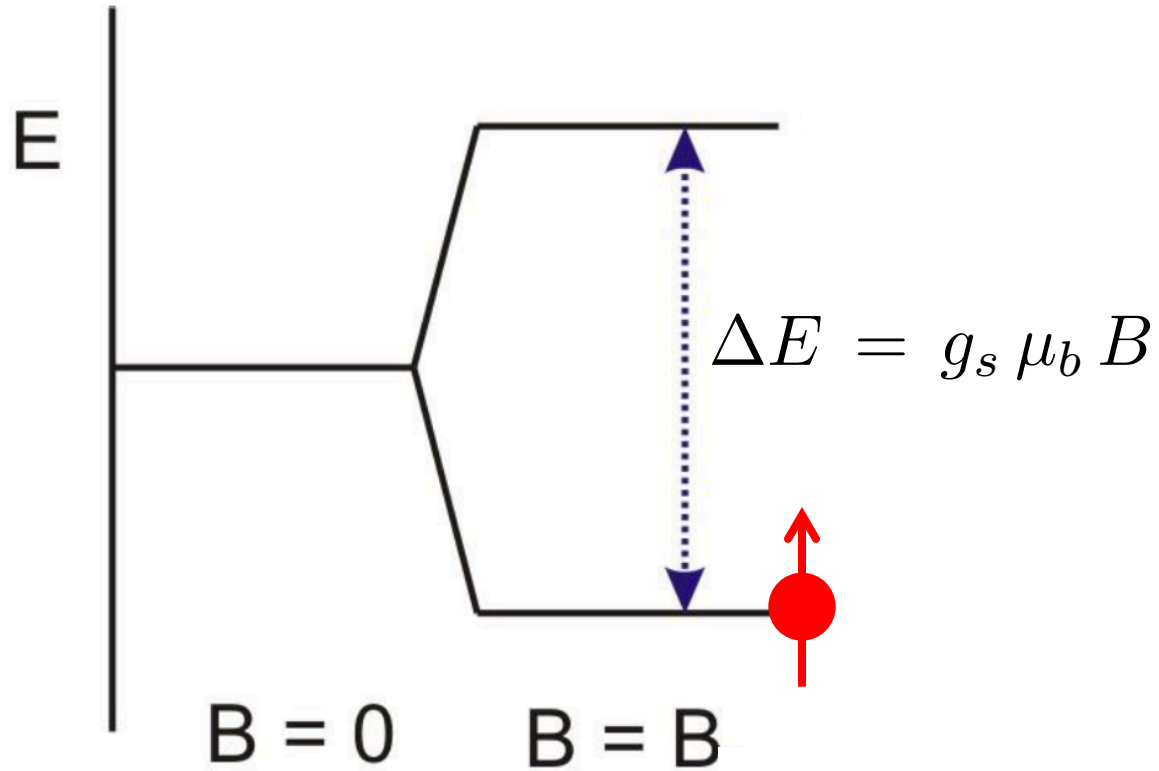


$$U = +\frac{1}{2} g_s \mu_b B$$

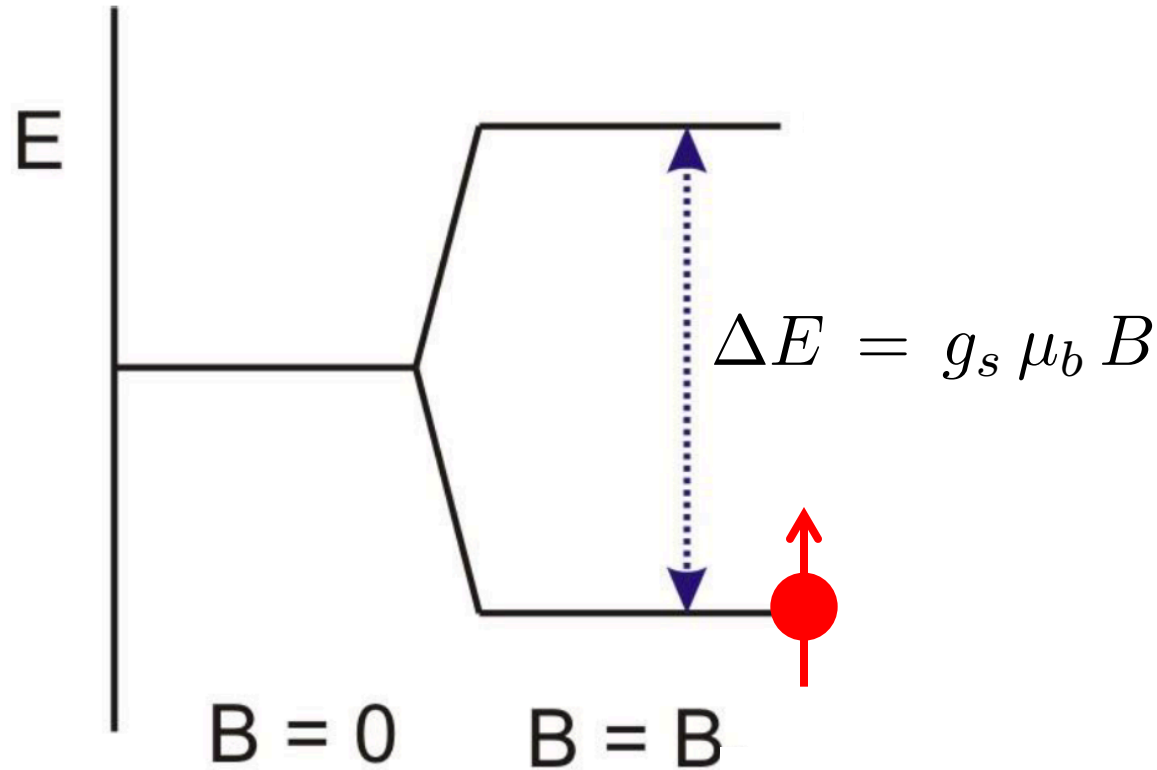
$$U = -\frac{1}{2} g_s \mu_b B$$

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

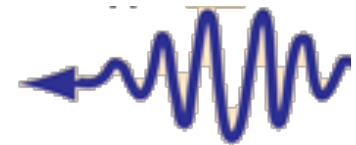
Transição de "spin-flip"



Transição de "spin-flip"



Fóton

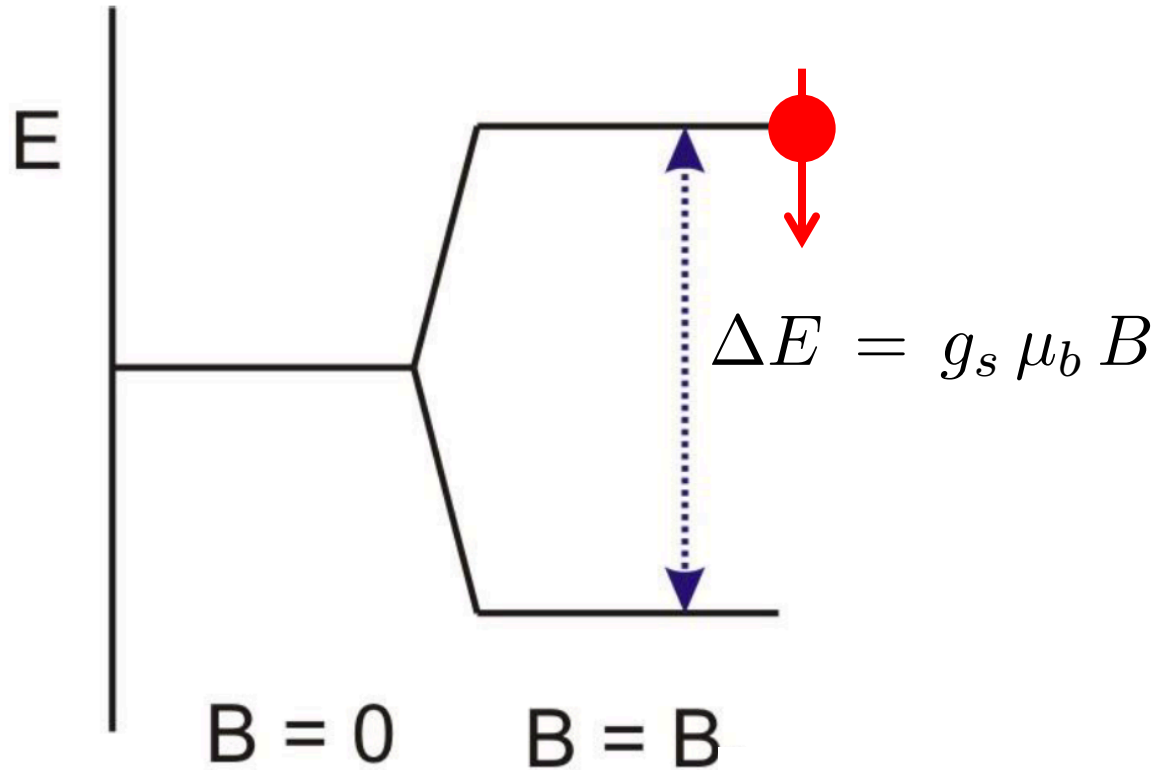


$$E_\gamma = h \nu$$

Transição:

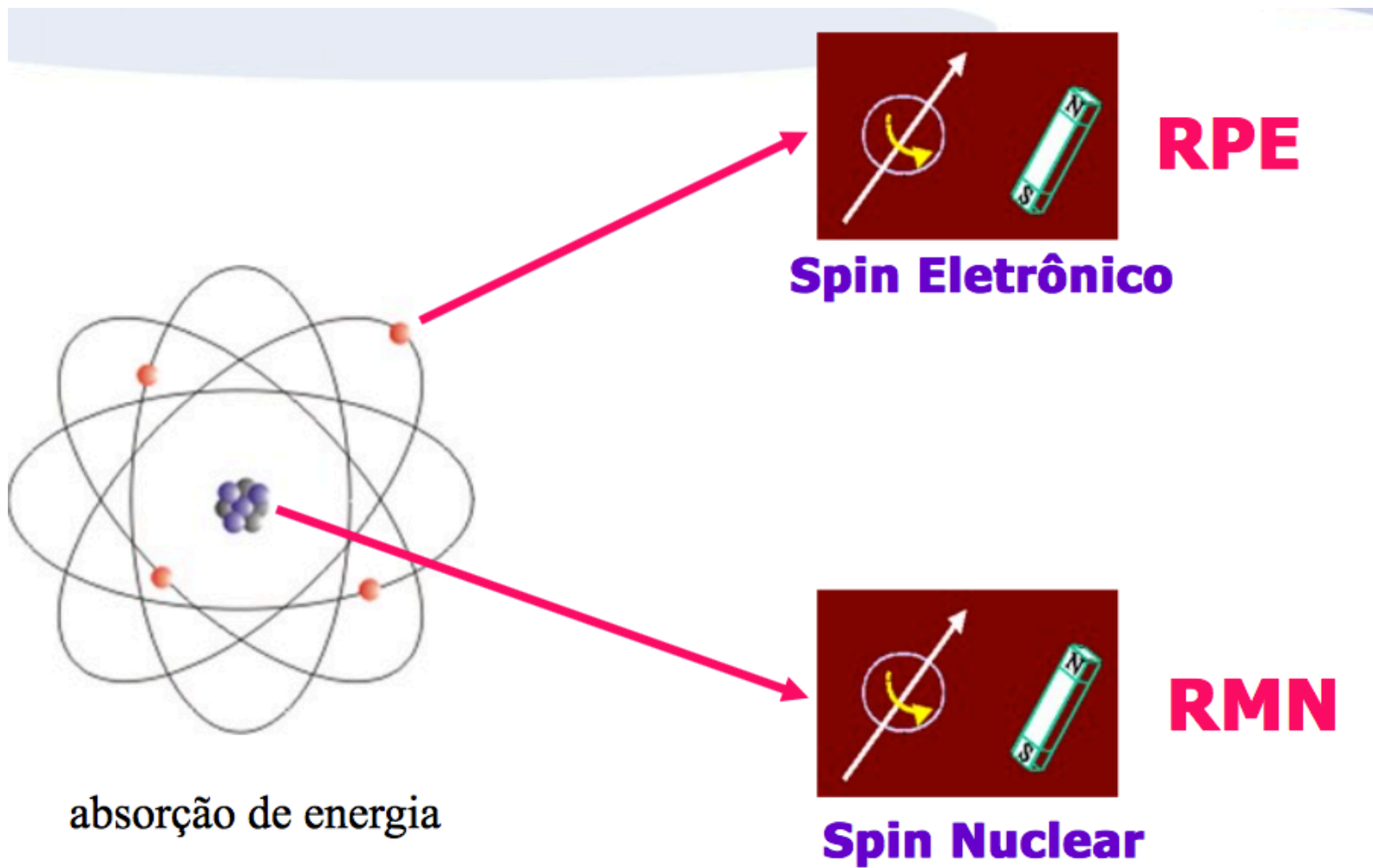
$$h \nu = g_s \mu_b B$$

Transição de "spin-flip"



Transição:

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



$$\mu_{eletron} \gg \mu_{proton}$$

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

EPR

elétron
desemparelhado

campo magnético
externo fraco

radiação externa
de microondas

frequência fixa
campo B varia

NMR

próton ou nêutron
desemparelhado
(hidrogênio)

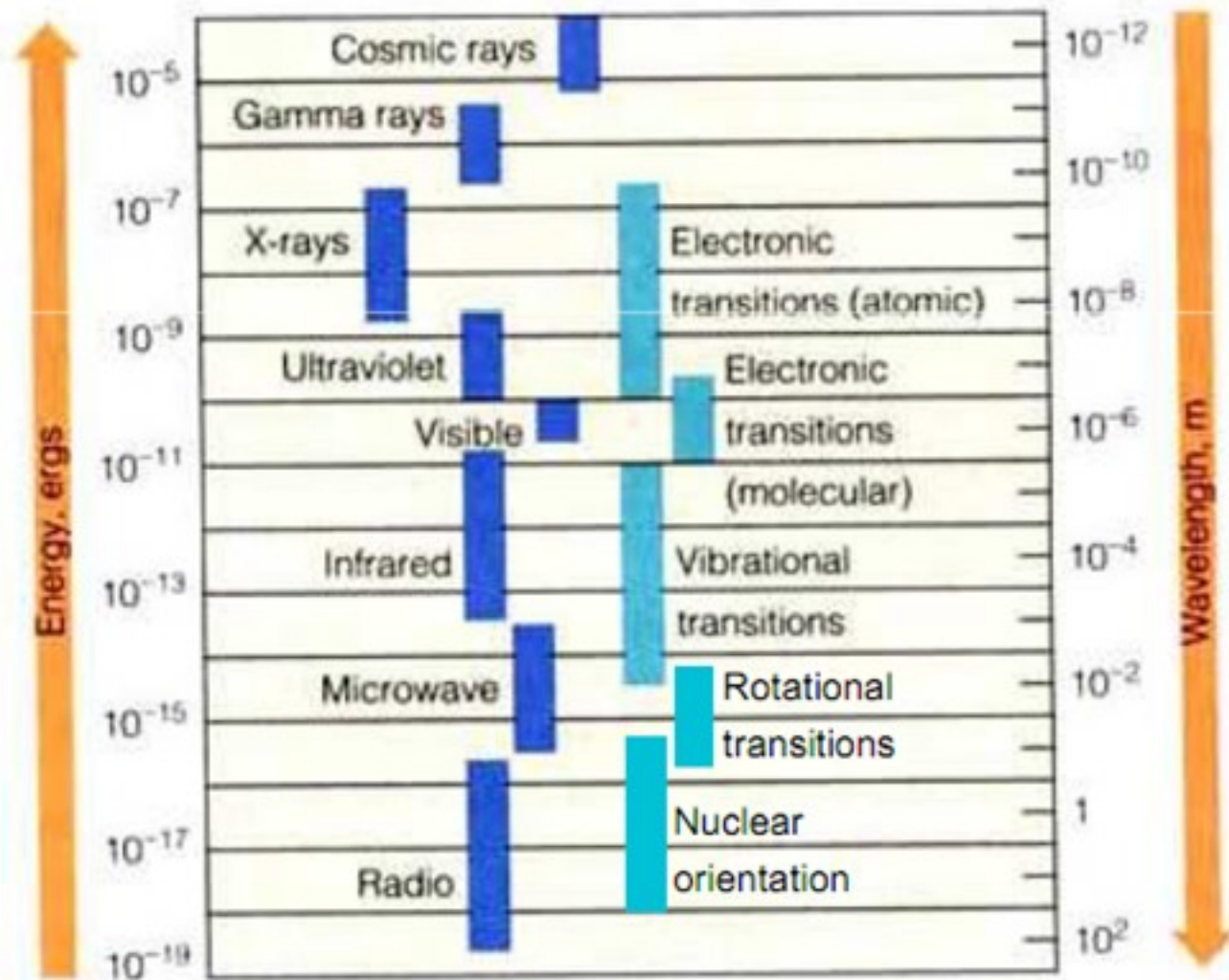
campo magnético
externo forte

radiação externa
de radiofrequência

campo B fixo
frequência varia

EPR

NMR



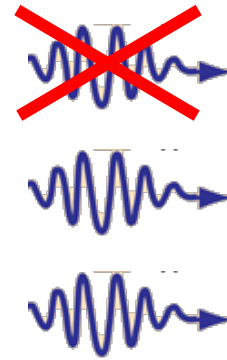
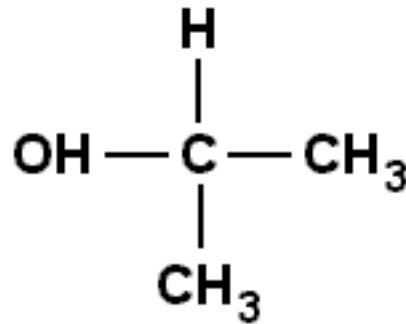
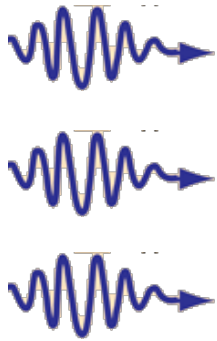
Cada hidrogênio absorve exatamente $\Delta E = g_s \mu_b B$

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

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

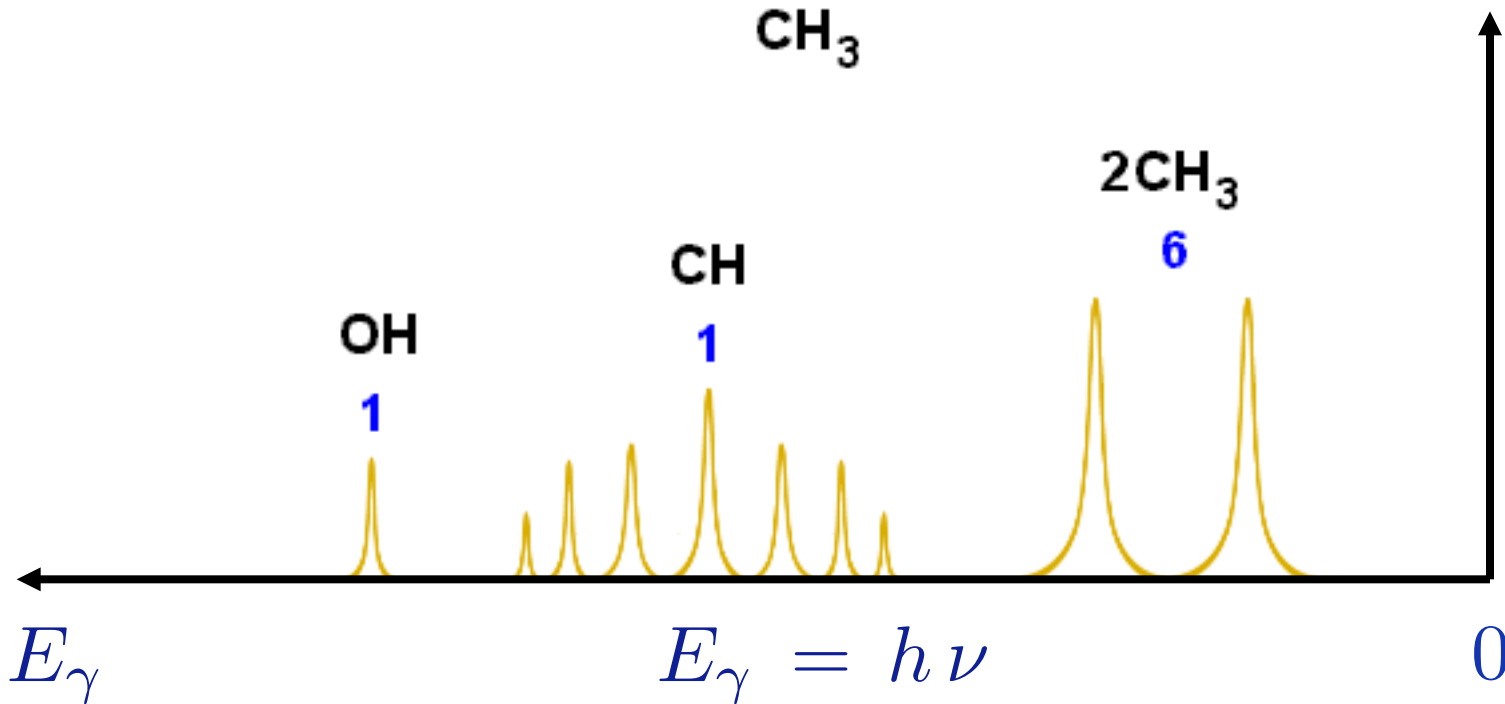
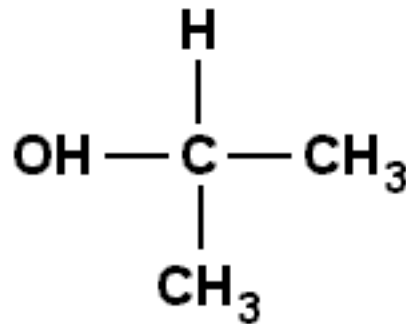
Cada hidrogênio absorve exatamente $\Delta E = g_s \mu_b B$

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



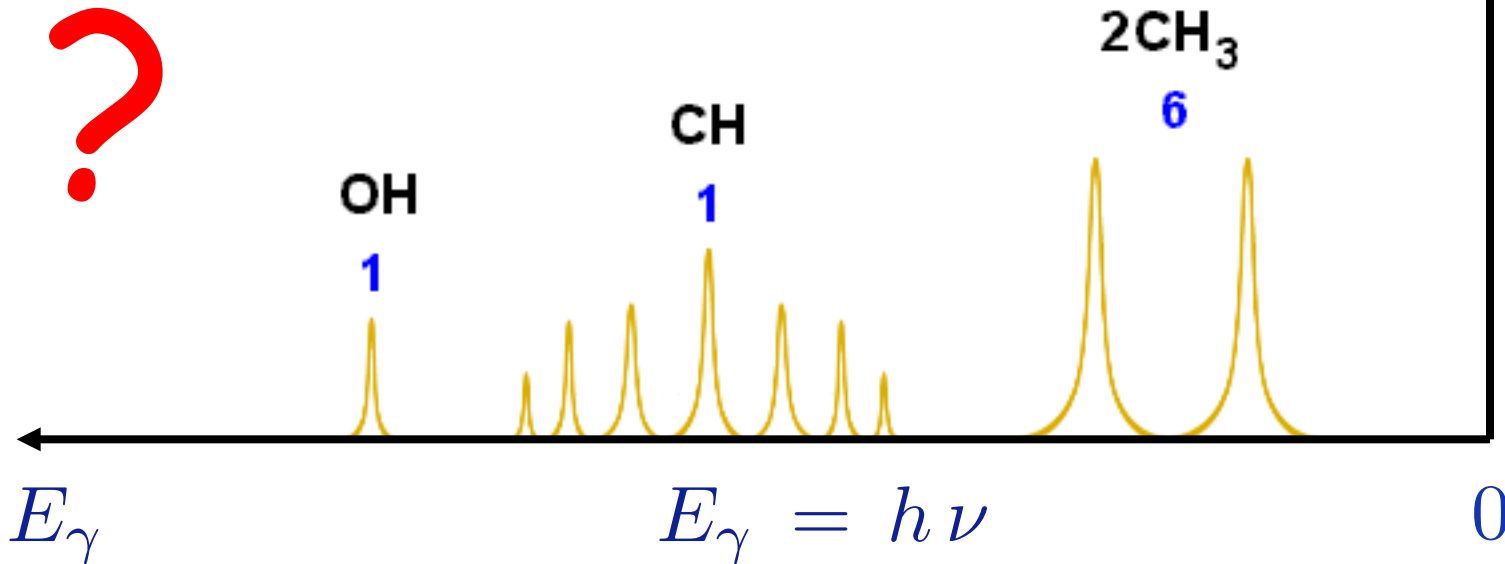
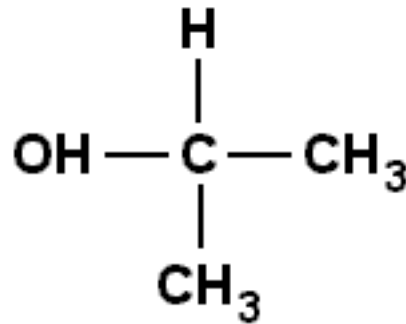
Cada hidrogênio absorve exatamente $\Delta E = g_s \mu_b B$

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

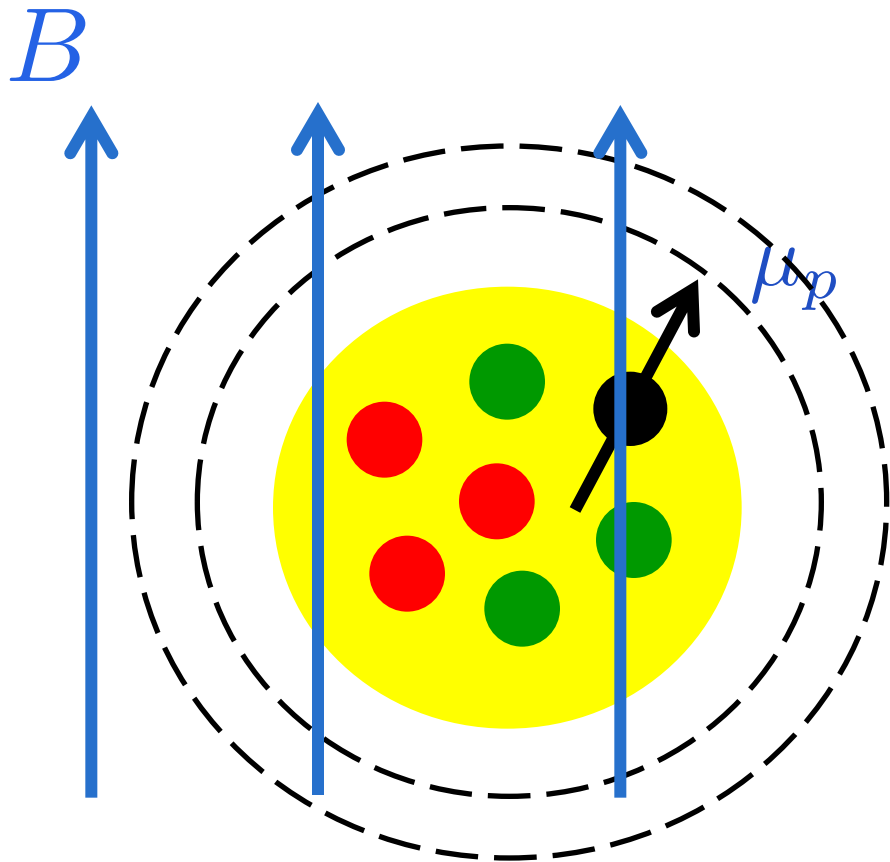


Cada hidrogênio absorve exatamente $\Delta E = g_s \mu_b B$

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



Campos Magnéticos Internos



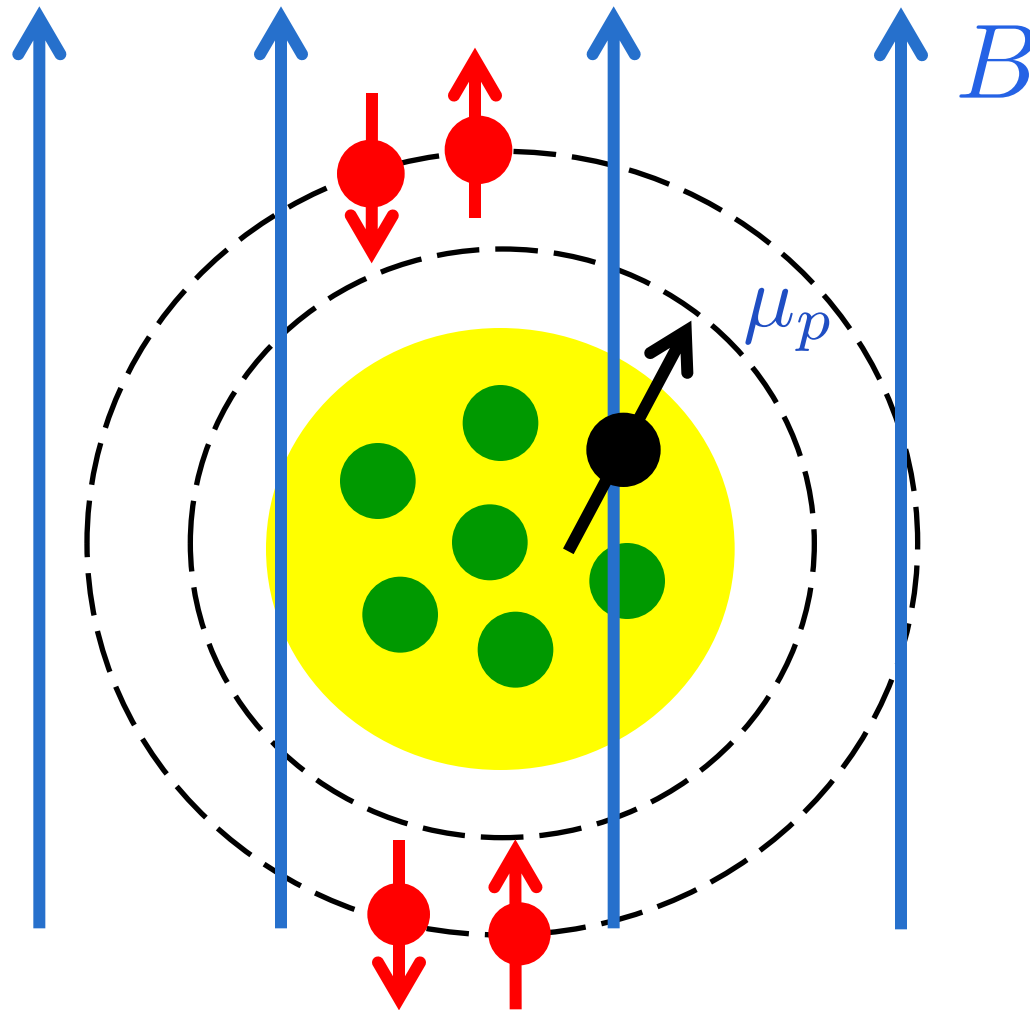
Spin dos nucleons

Momento angular dos nucleons

Spin dos eletrons

Momento angular dos eletrons

Momento angular dos eletrons

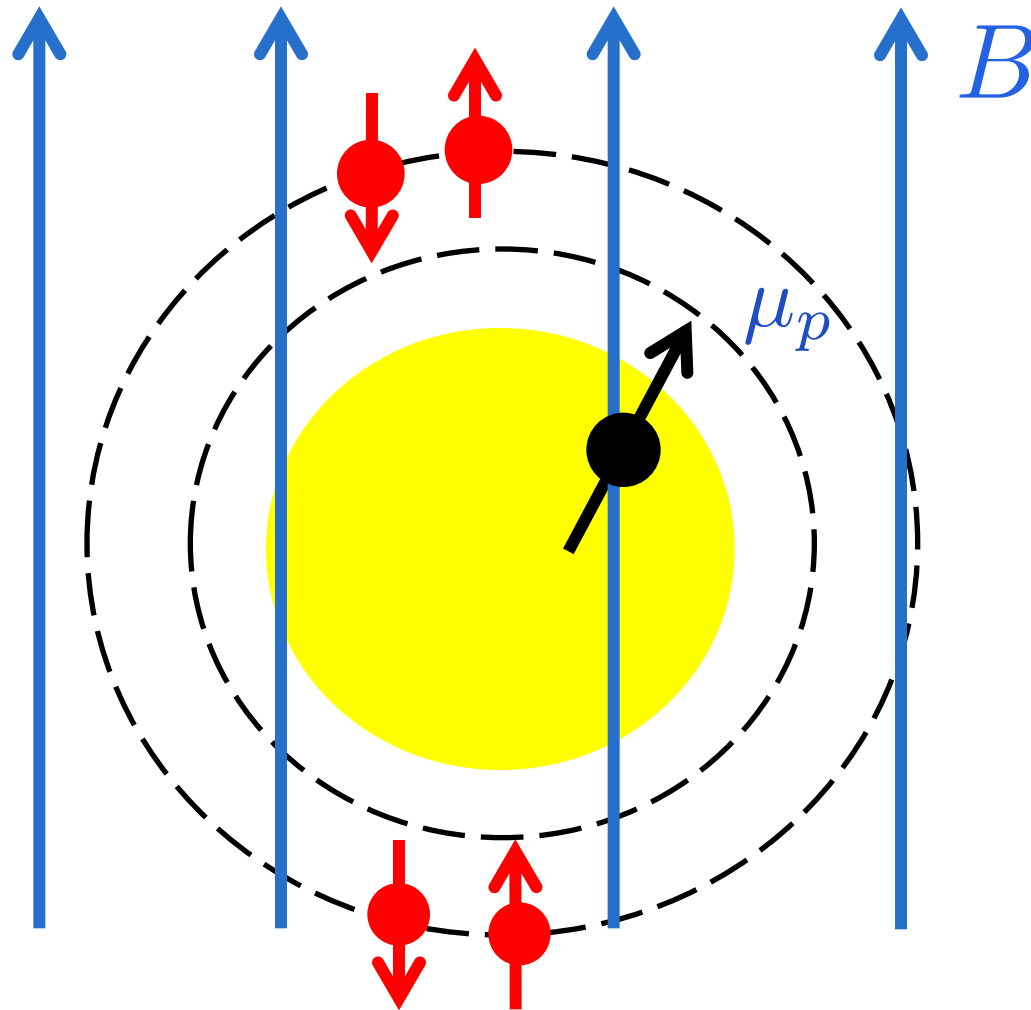


● Spin total = 0

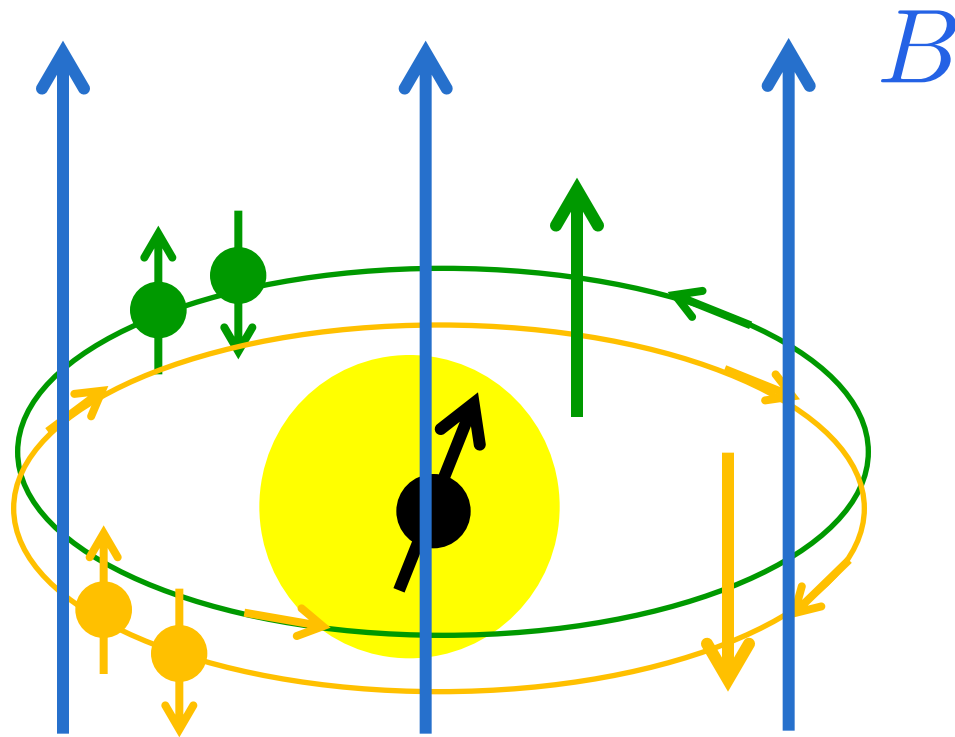
● Spin total = 0

Momento angular total = 0

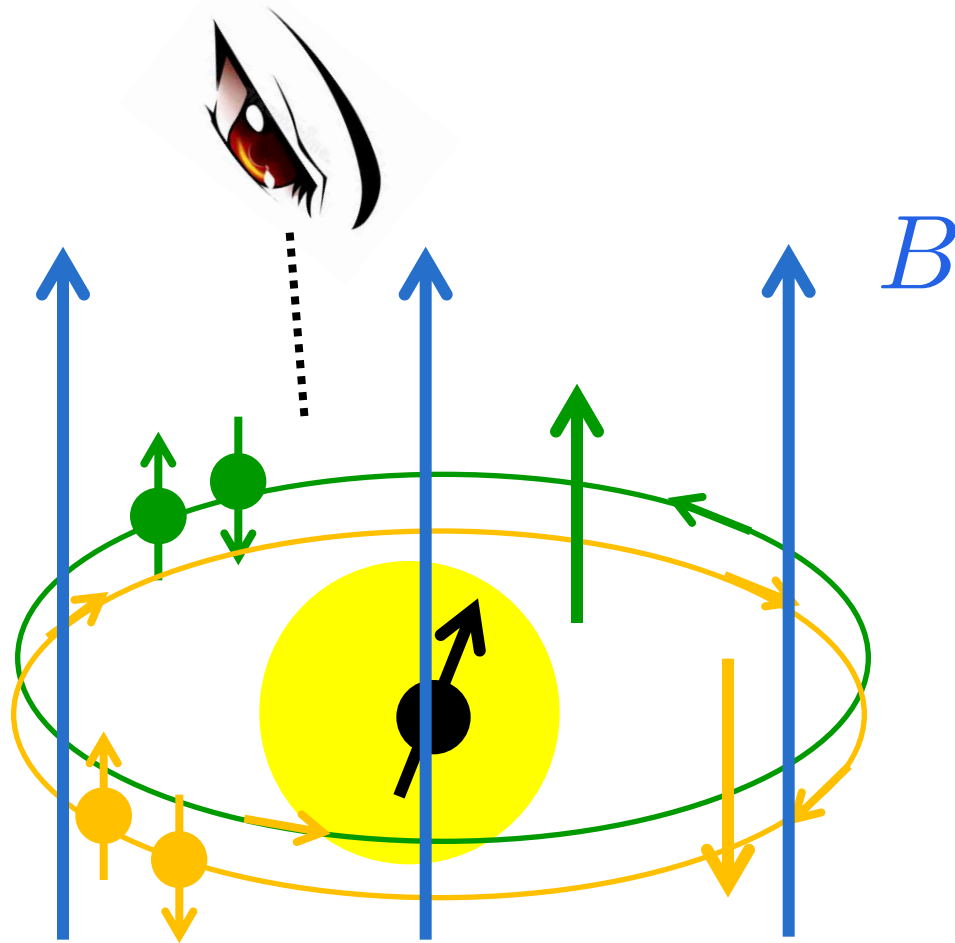
Momento angular dos eletrons



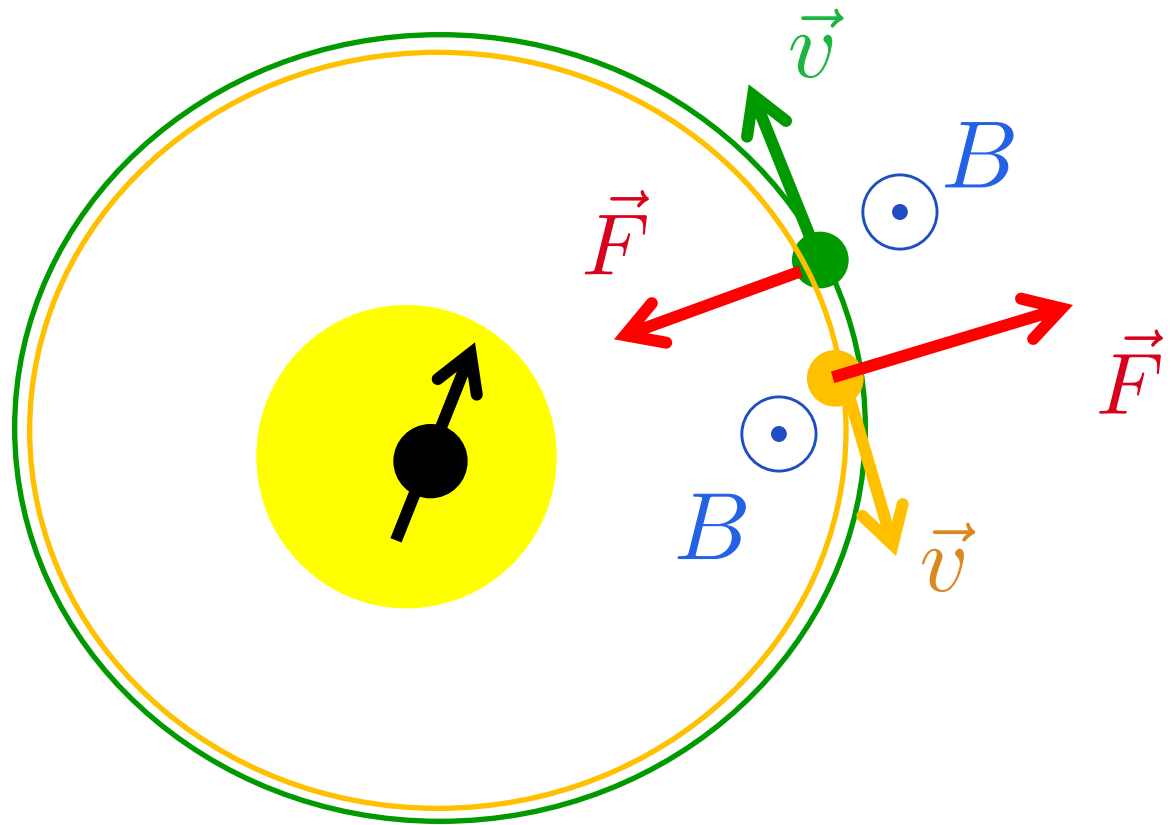
Blindagem diamagnética



Blindagem diamagnética

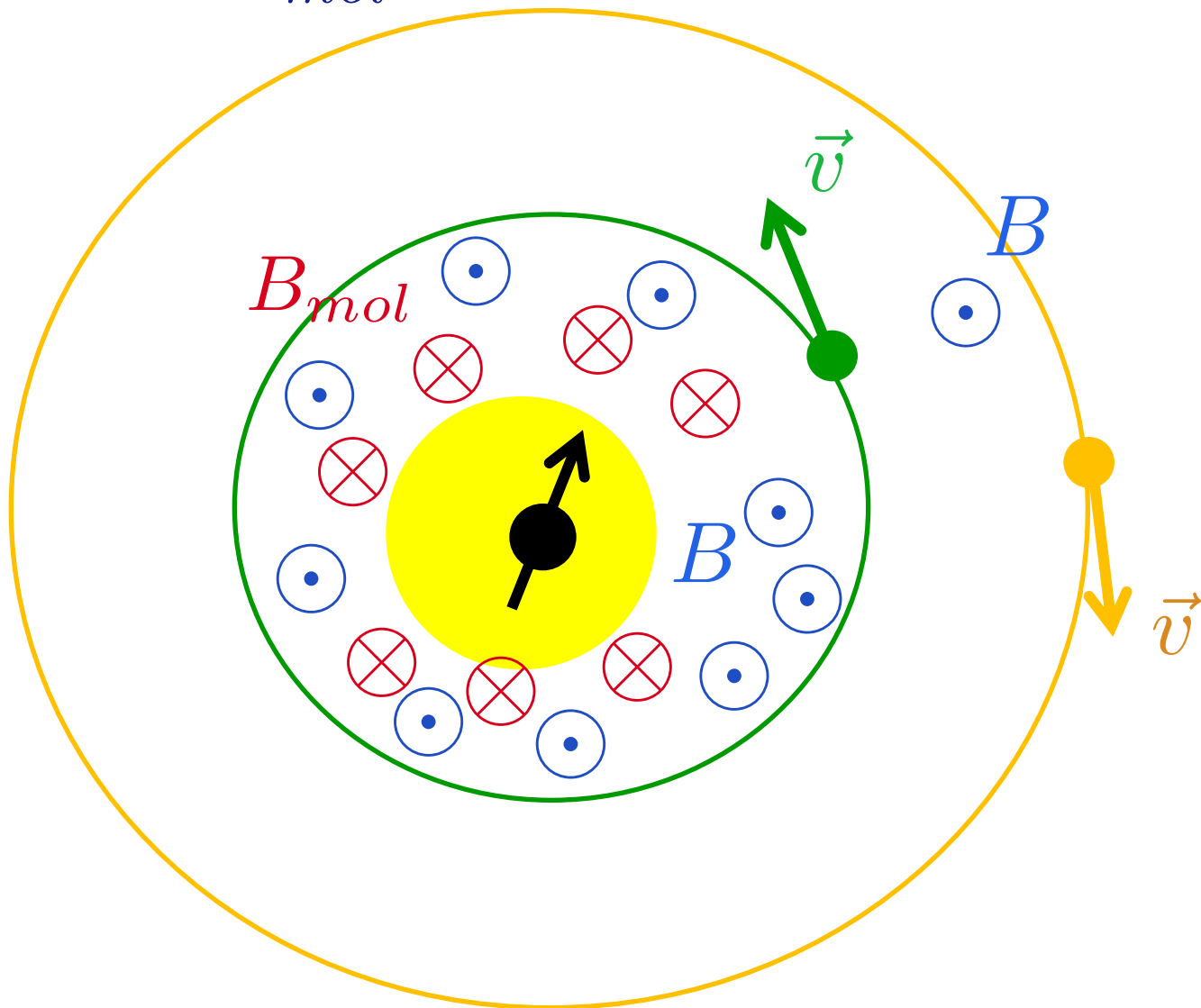


Blindagem diamagnética



Blindagem diamagnética

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

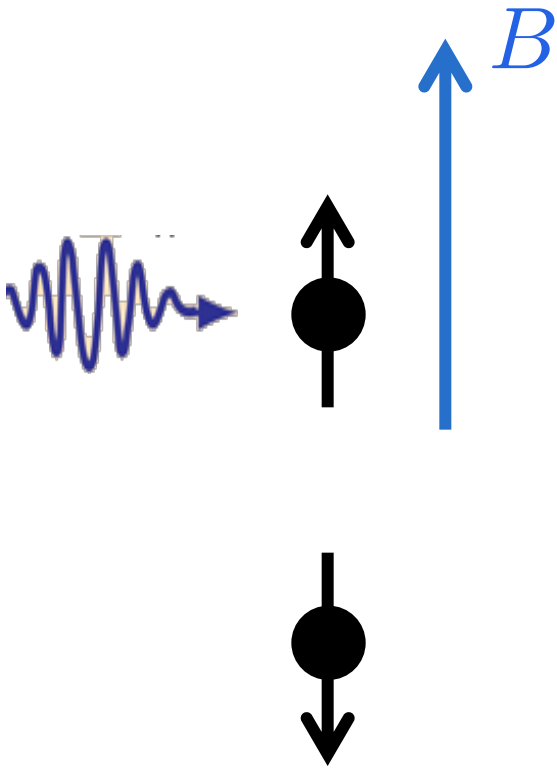


Blindagem diamagnética

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



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



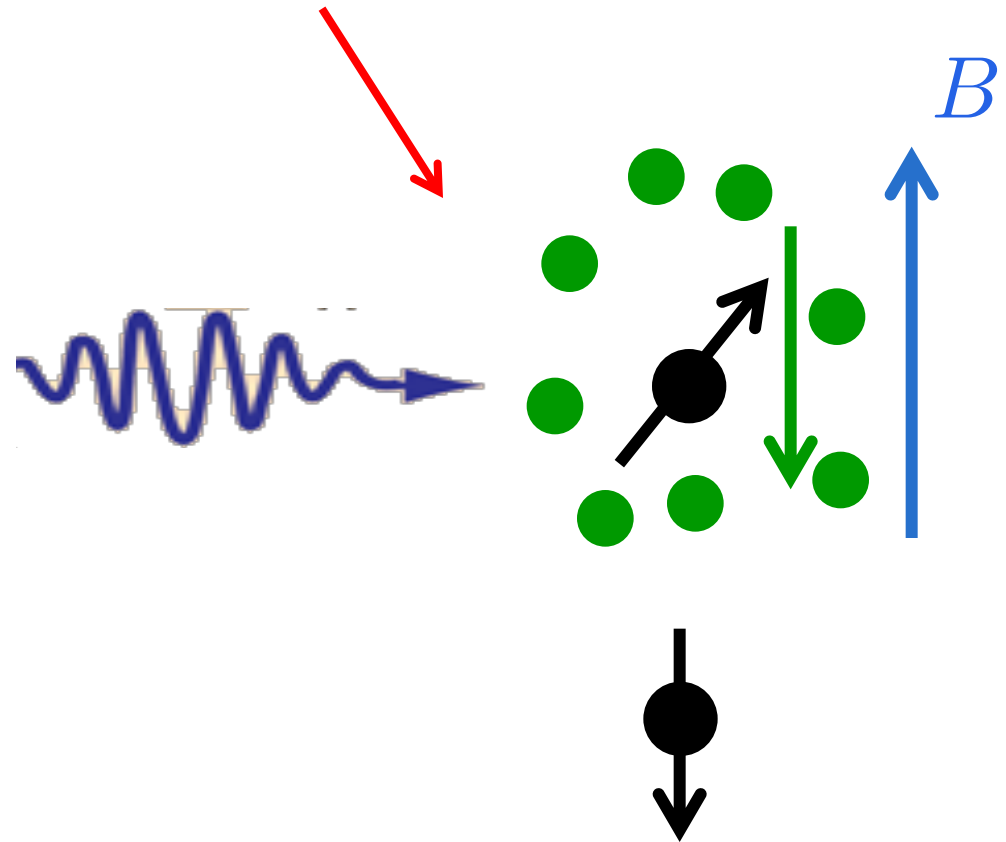
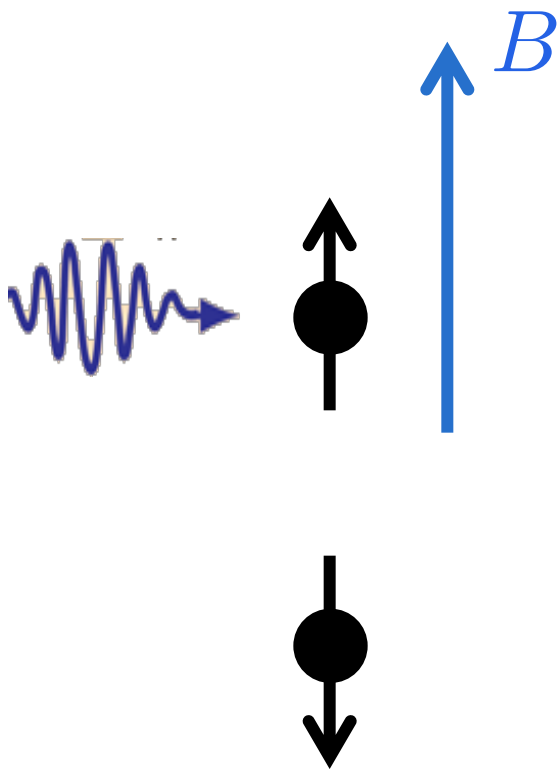
Blindagem diamagnética

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

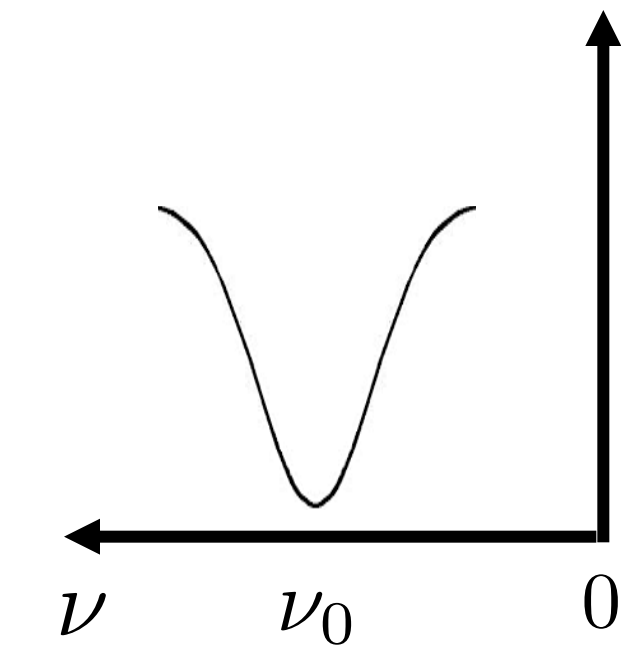
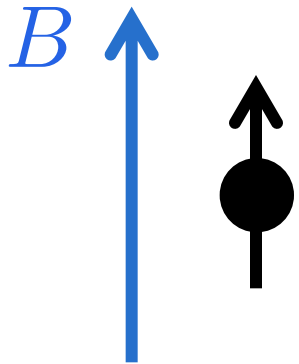


$$h\nu = g_p \mu_b (B - B_{mol})$$

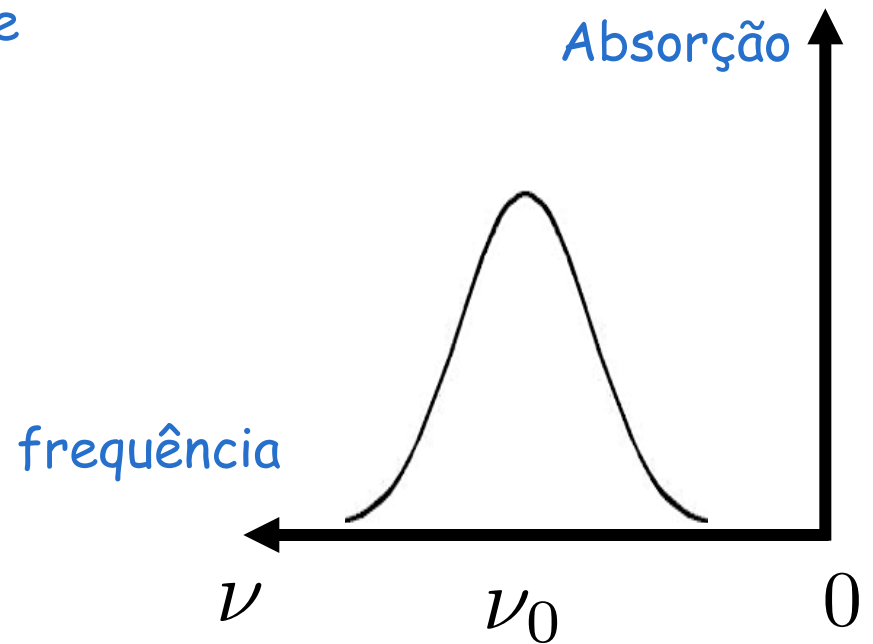
Menos energia para flipar este próton



Espectro de absorção

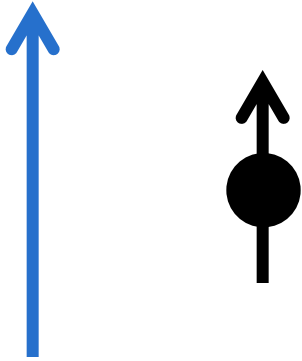


frequência

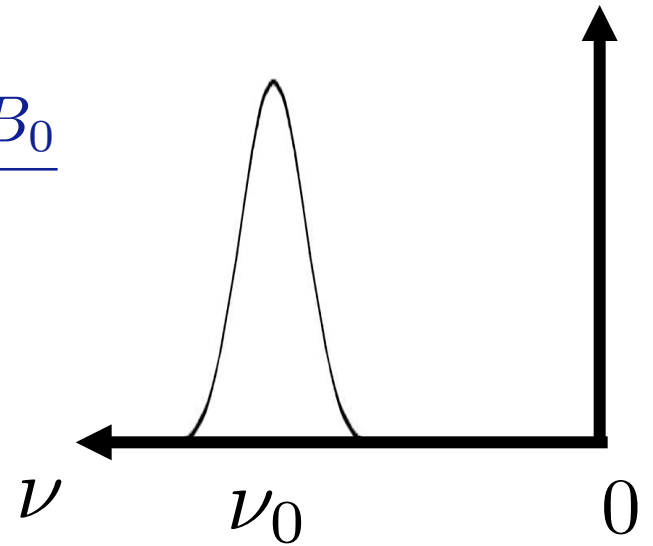


$$\nu_0 = \frac{g_s \mu_b B_0}{h}$$

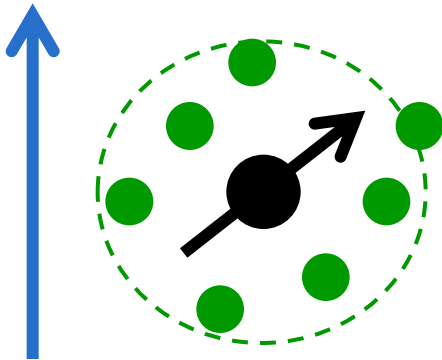
Espectro de absorção



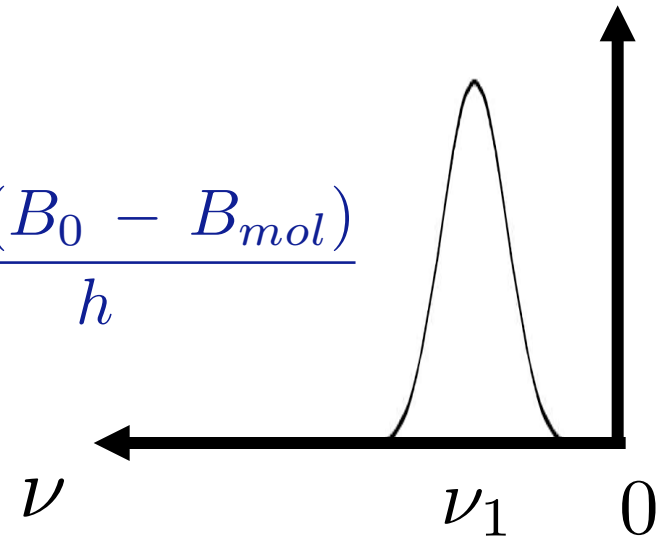
$$\nu_0 = \frac{g_p \mu_b B_0}{h}$$



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

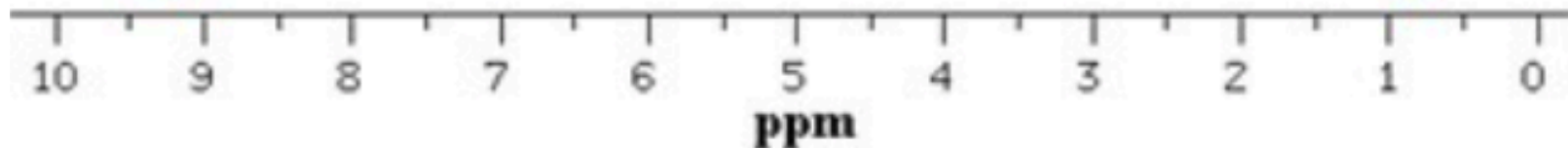
$$\delta = \frac{\nu_{\text{signal}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \quad (\text{unidade : ppm})$$



"desblindado" (livre)

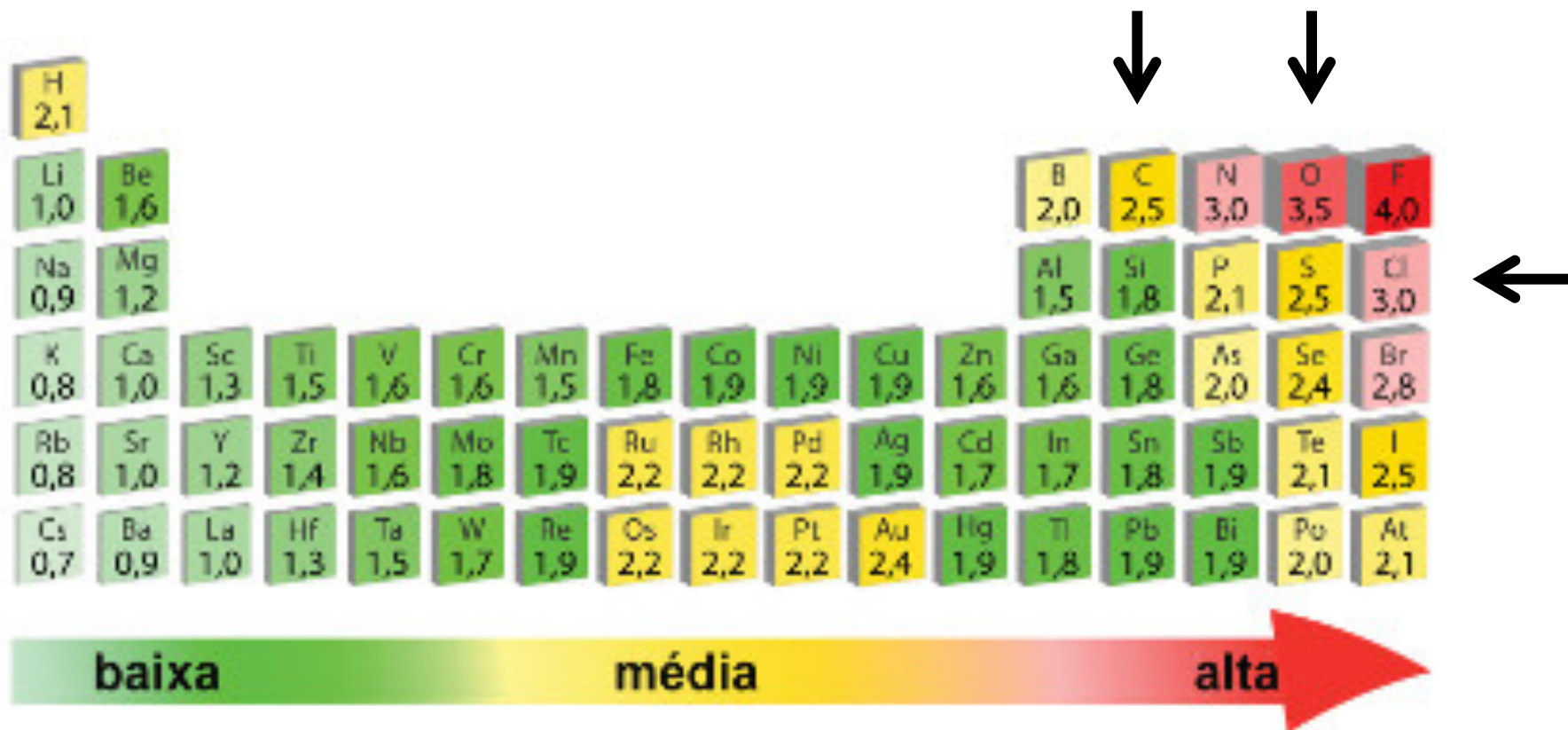


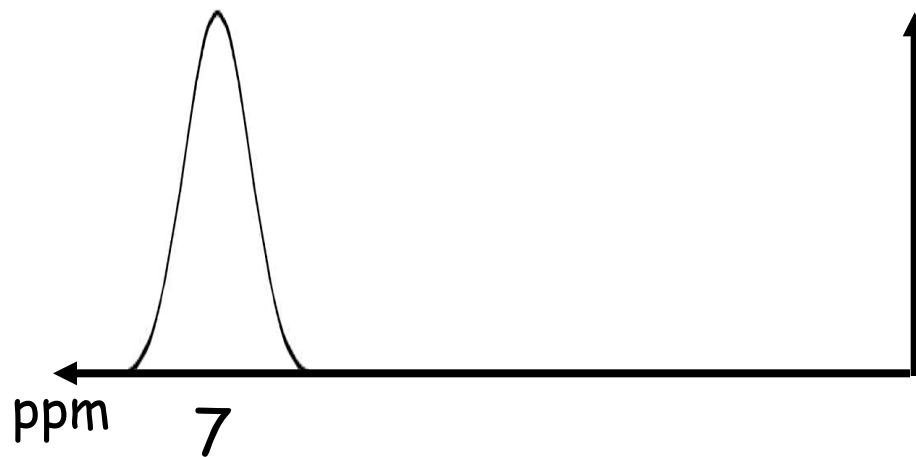
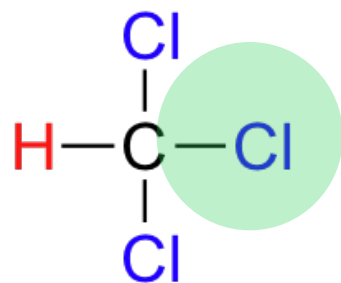
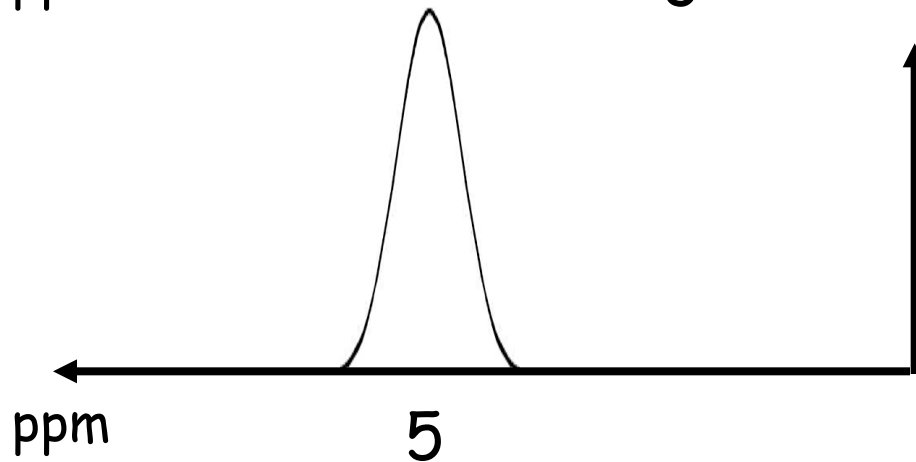
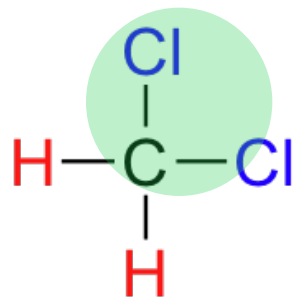
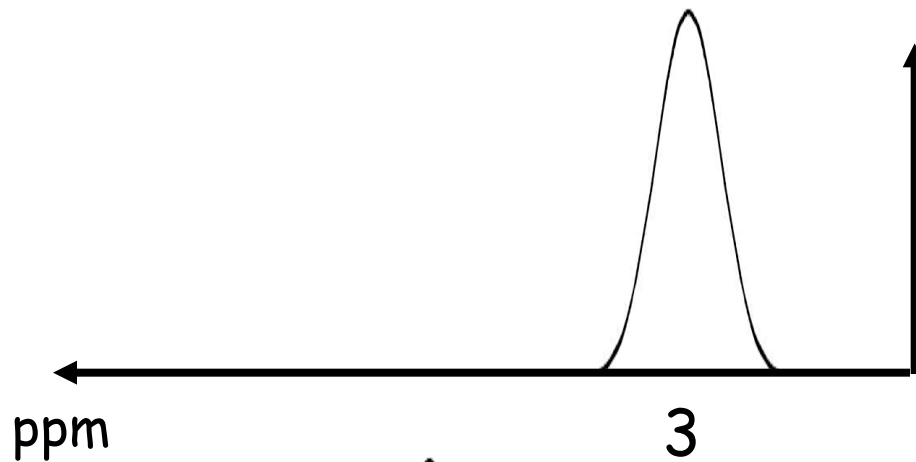
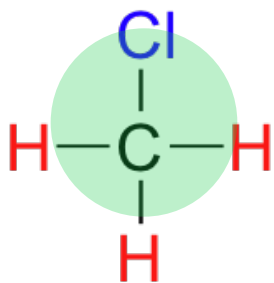
blindado



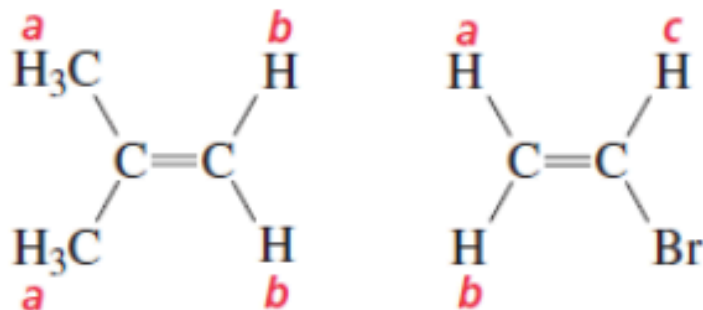
Blindagem e Eletonegatividade

(capacidade de atrair eletrons e formar "nuvens")

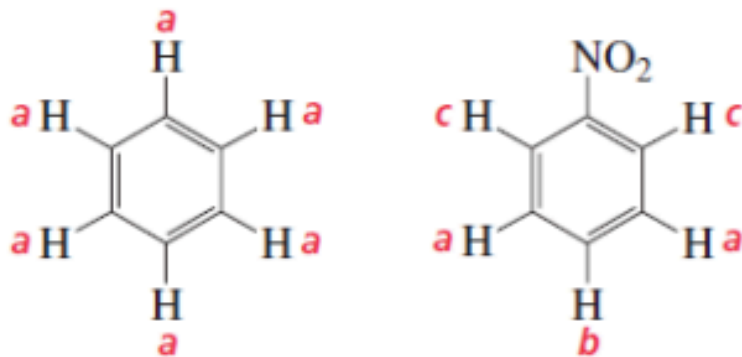




Simetria da molécula



Dois sinais



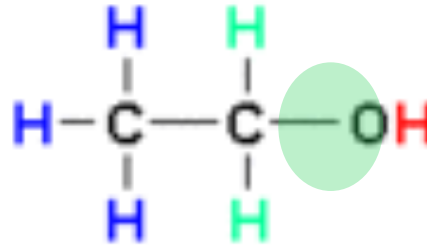
Um sinal

Três sinais

Exemplos de Resultados

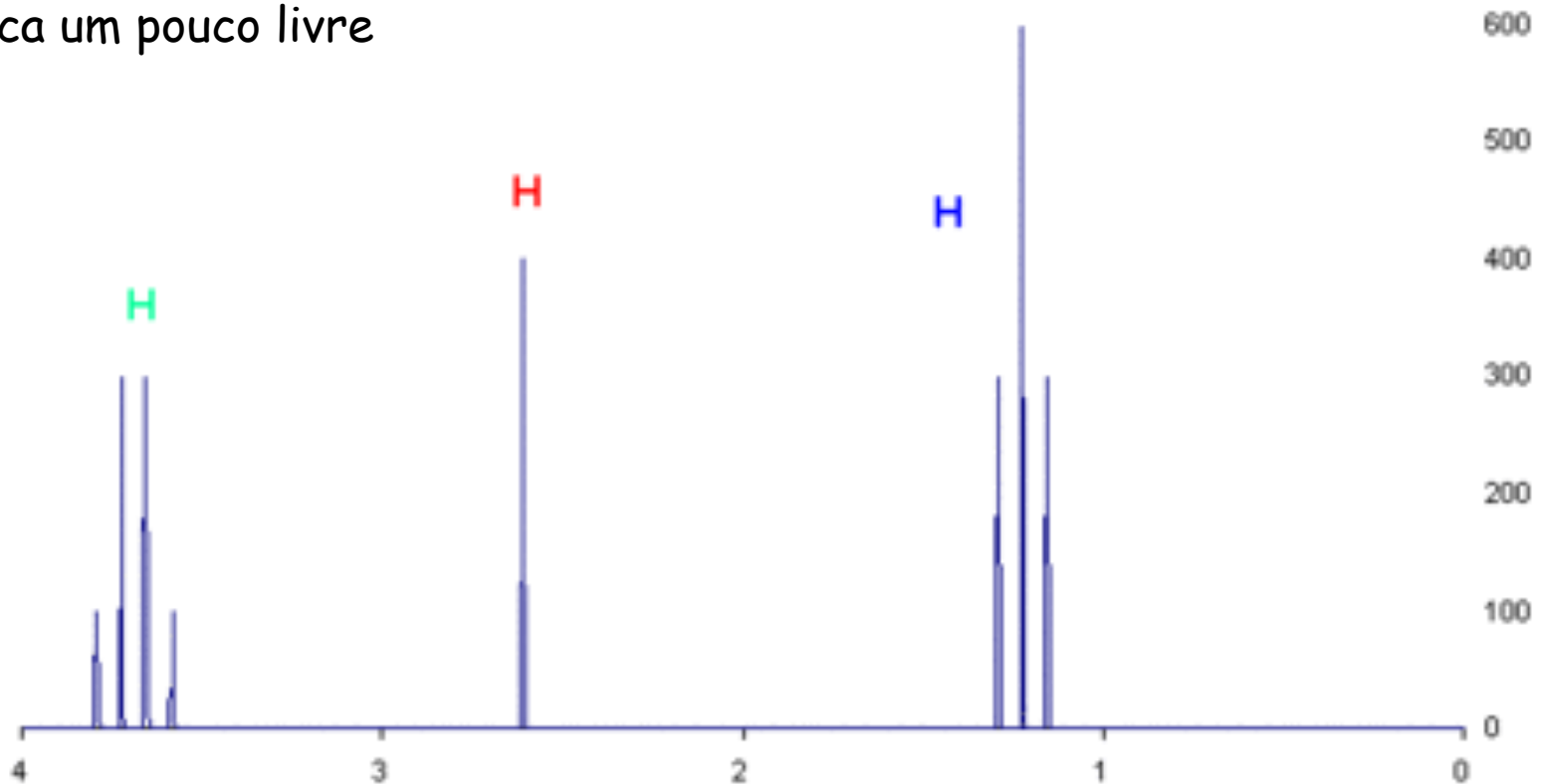
Ethanol

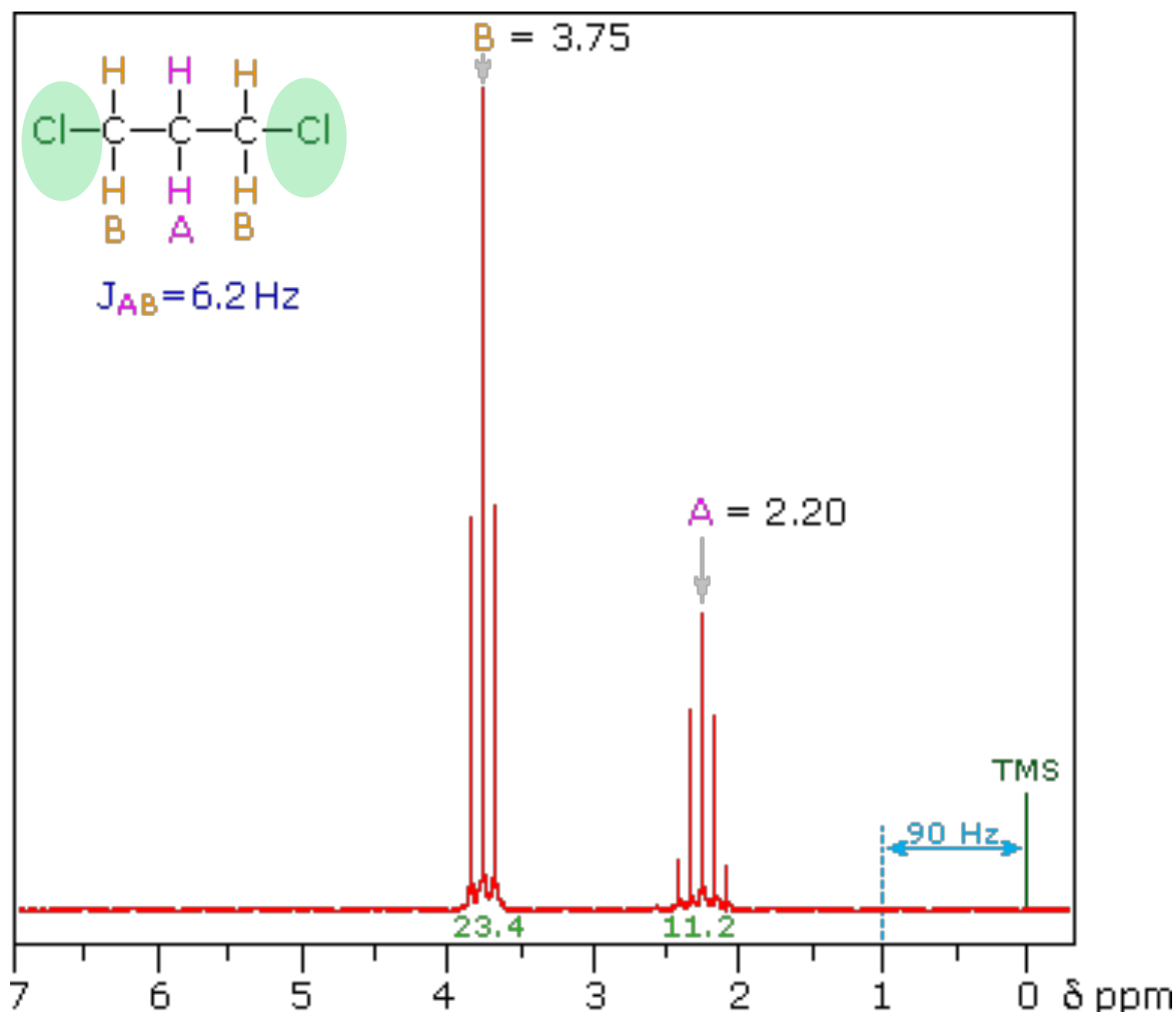
oxigênio atrai
os eletrons
vizinhos

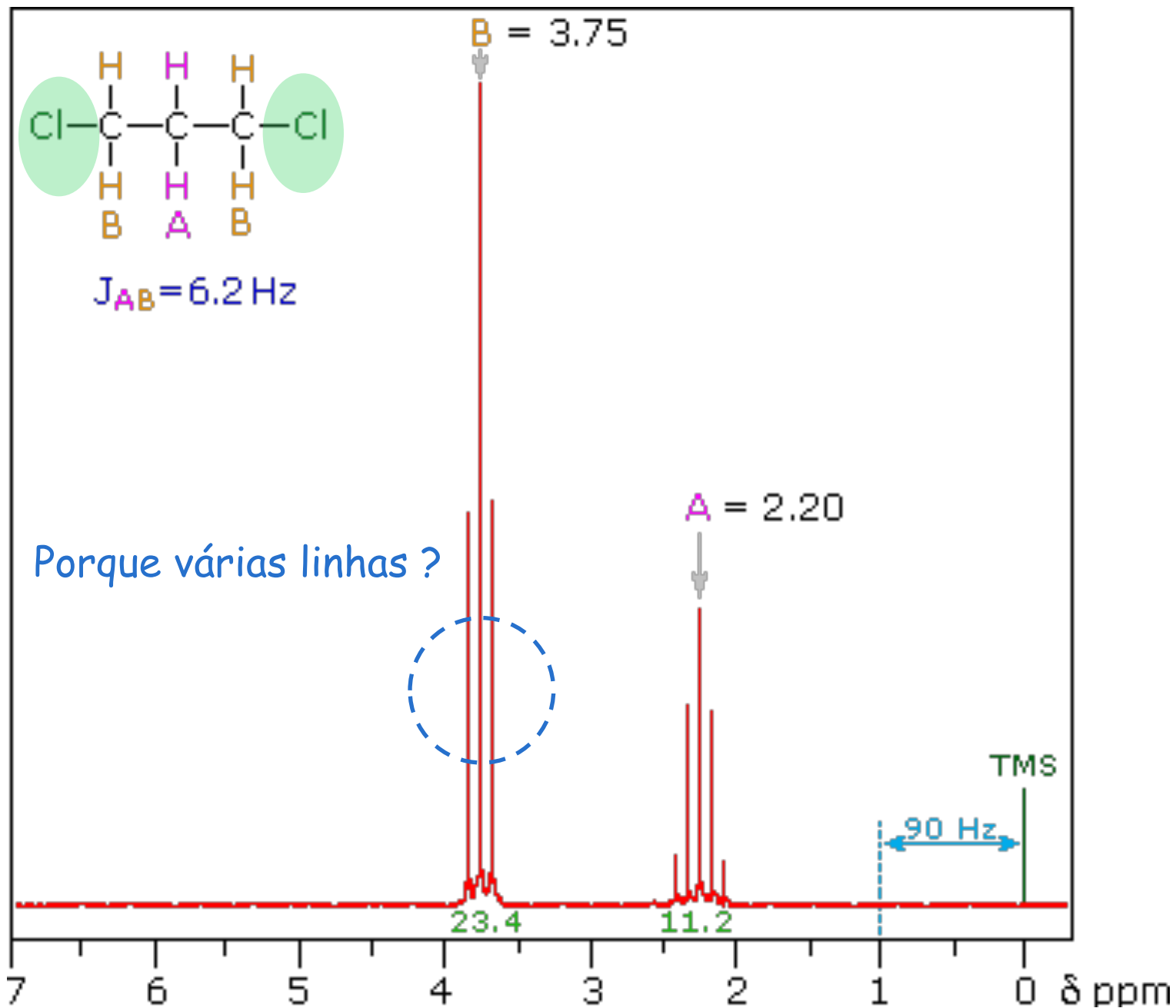


H fica mais livre

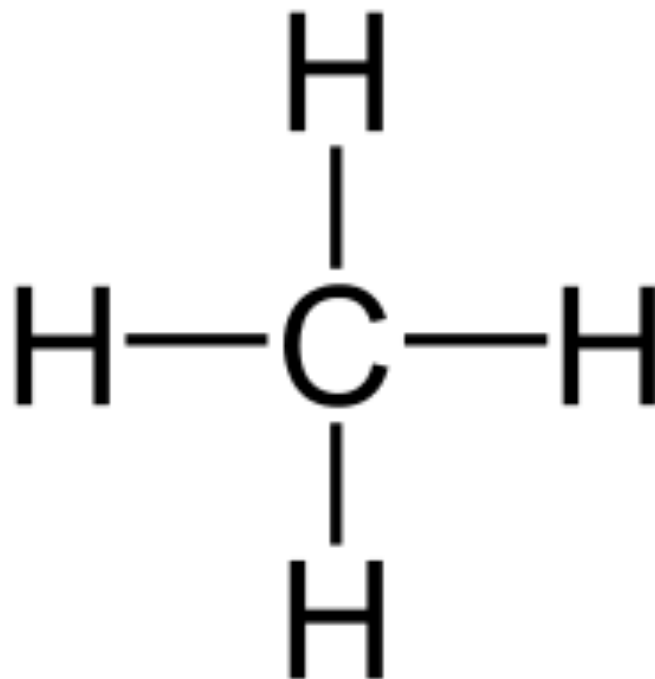
H fica um pouco livre



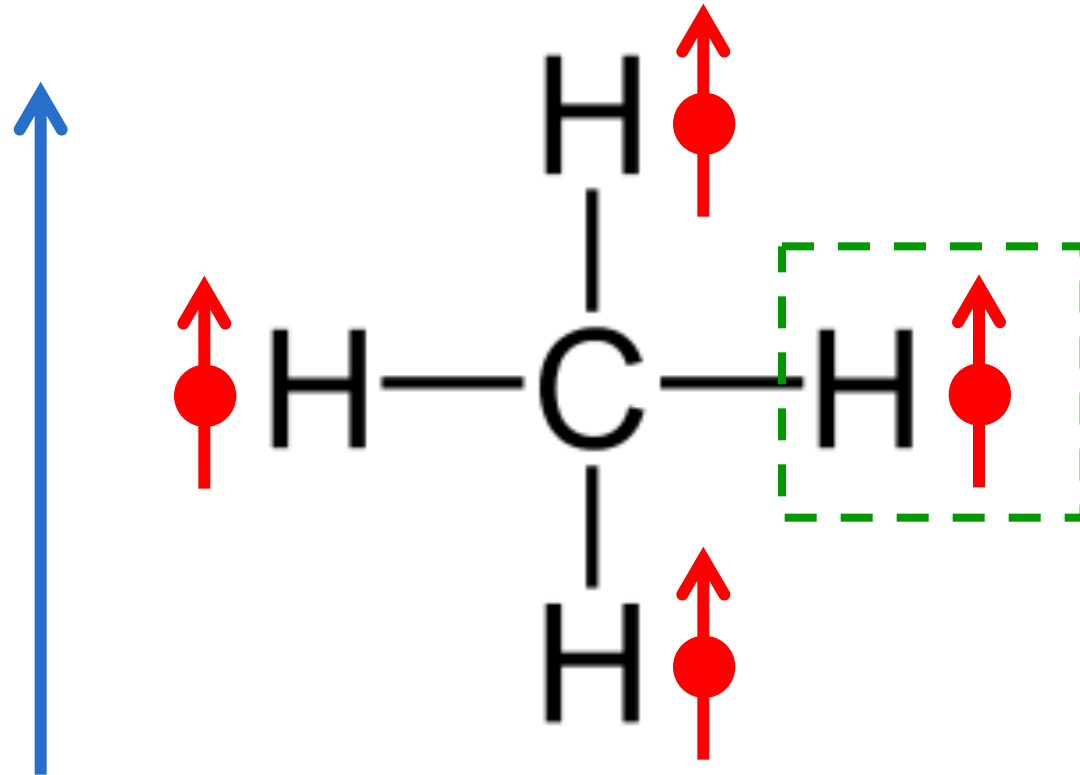




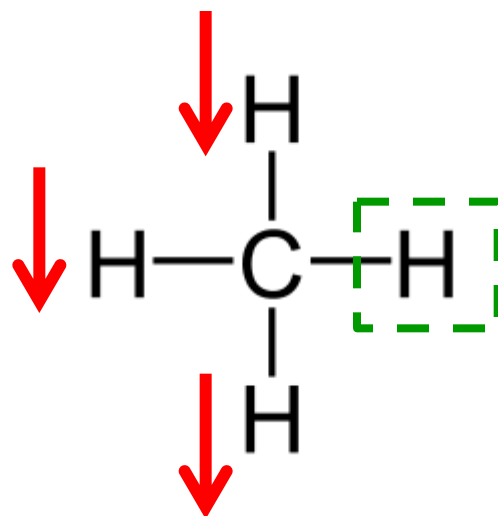
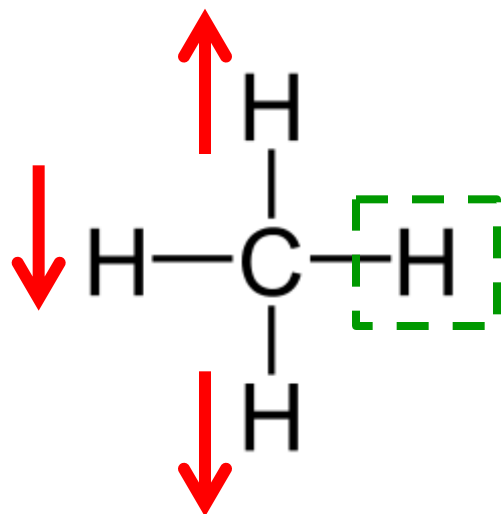
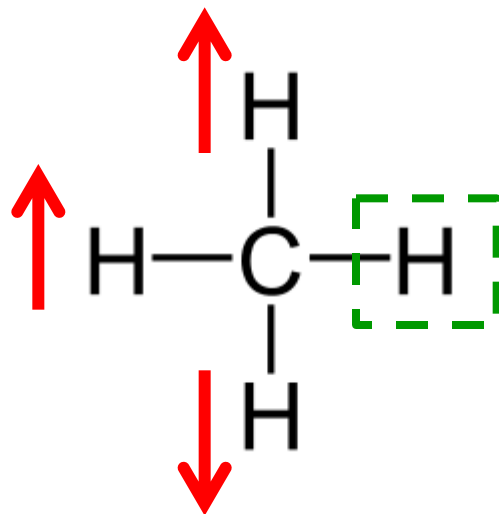
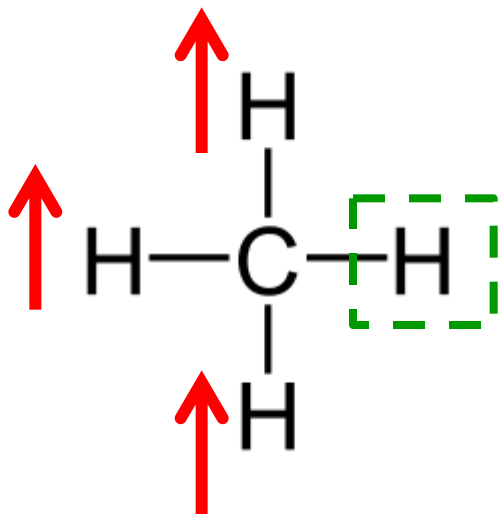
Spin dos nucleons desemparelhados vizinhos



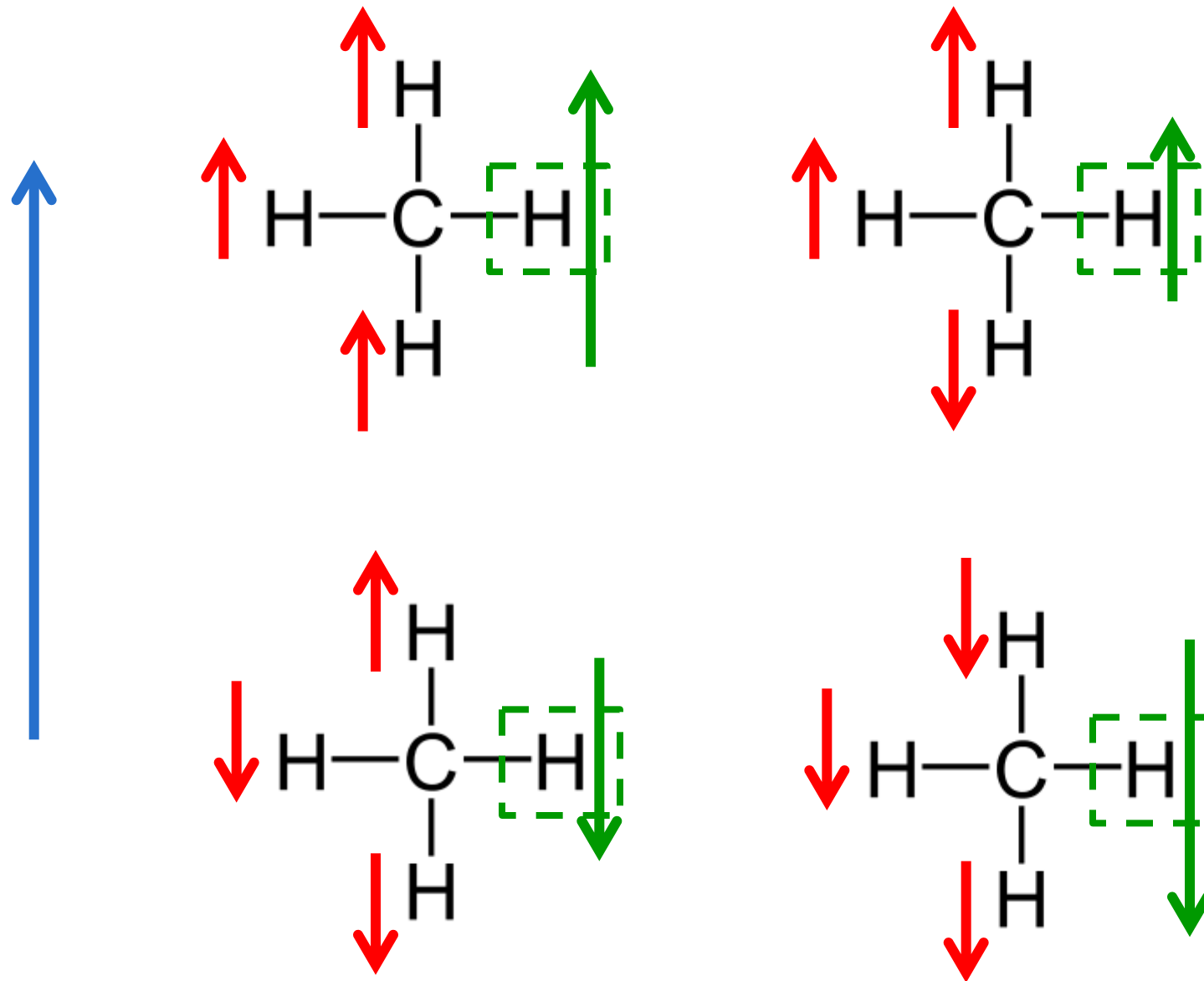
Spin dos nucleons desemparelhados vizinhos



O alinhamento não é perfeito...

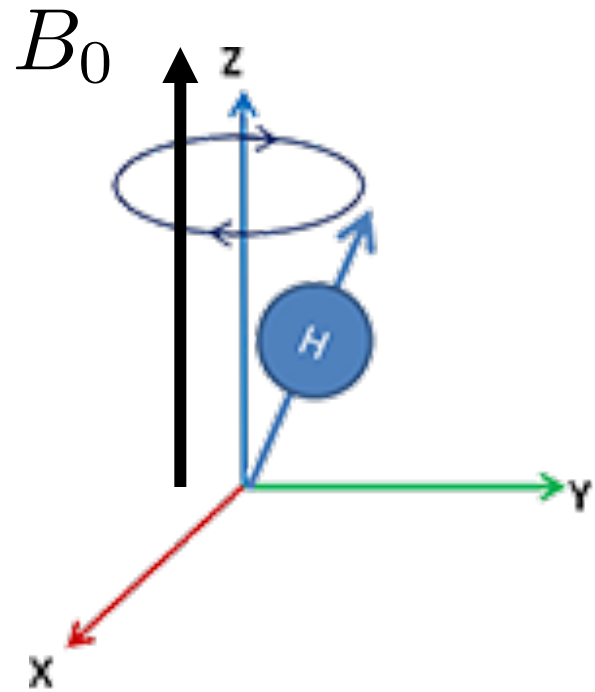


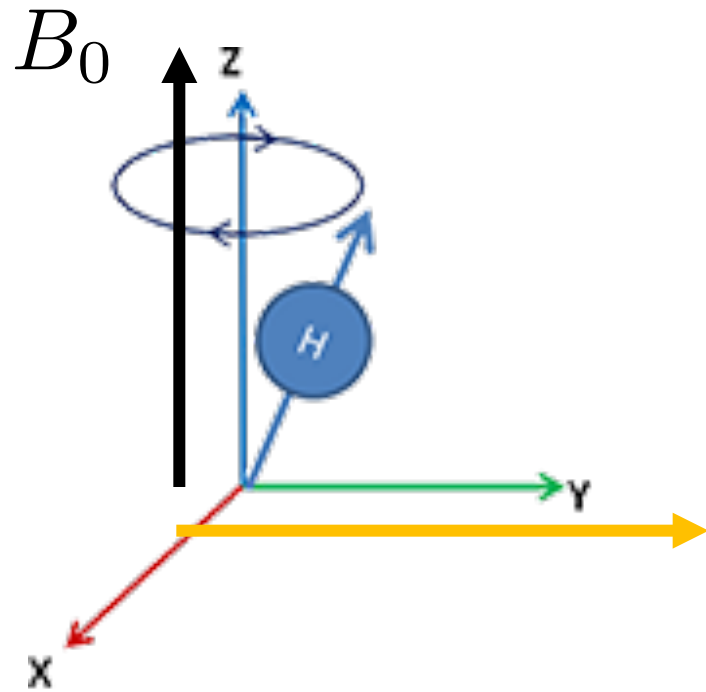
Alguns átomos não "colaboram"...

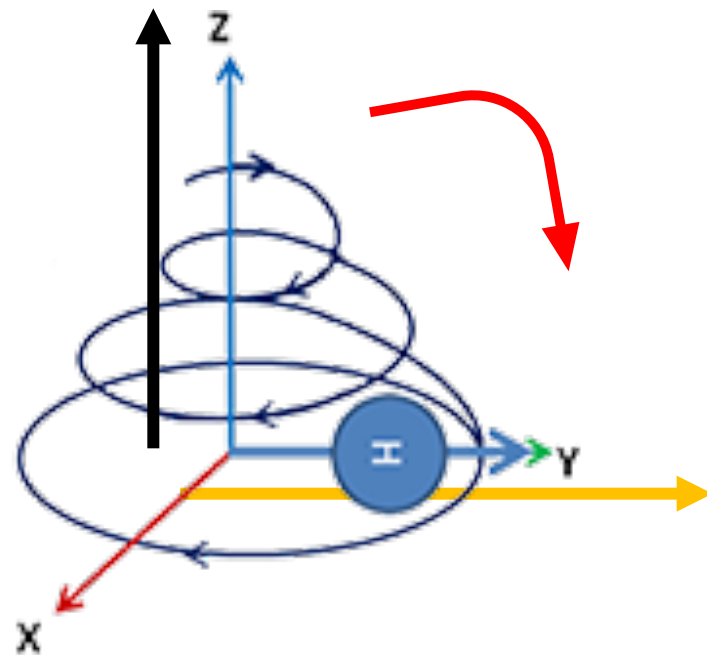
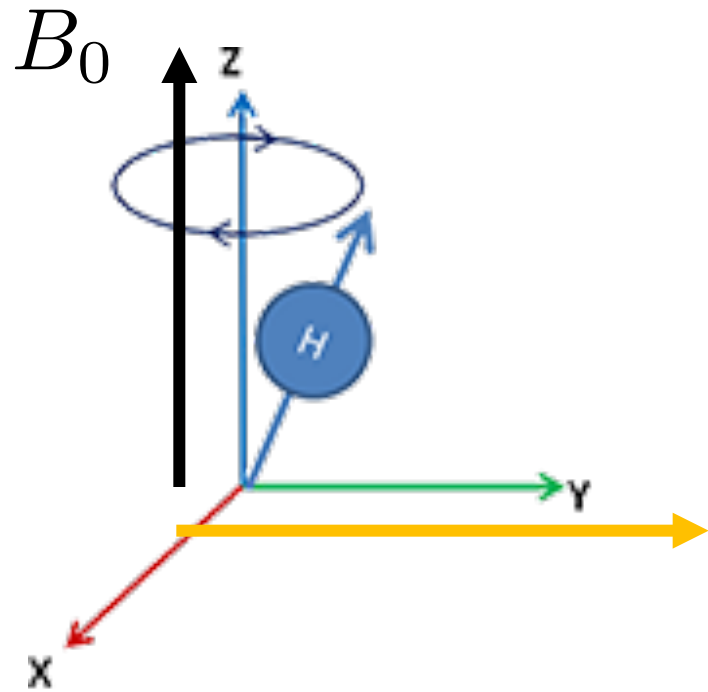


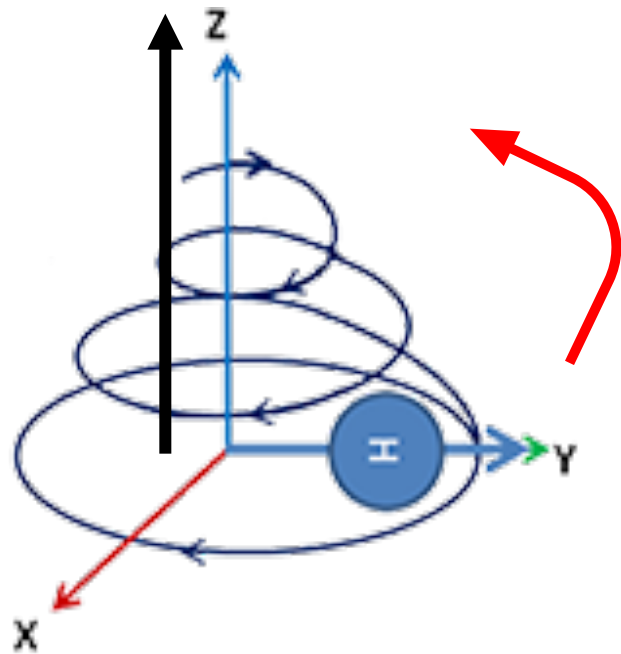
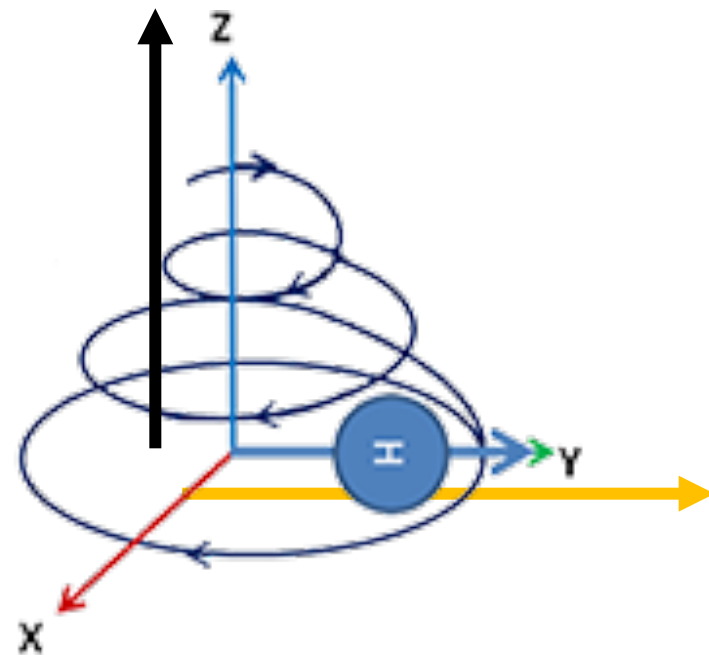
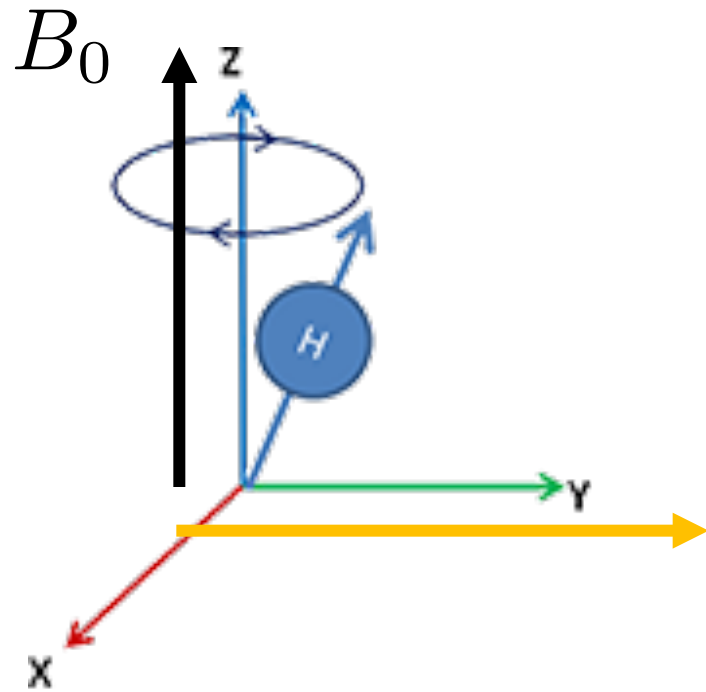
Quatro campo magnéticos efetivos agindo sobre H

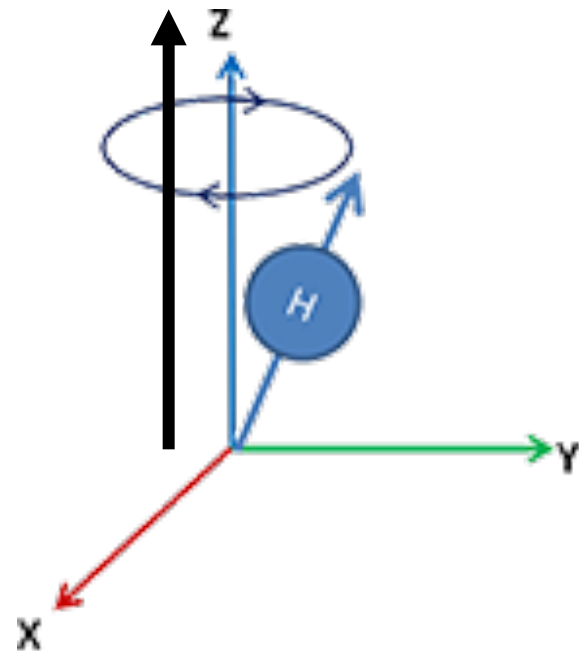
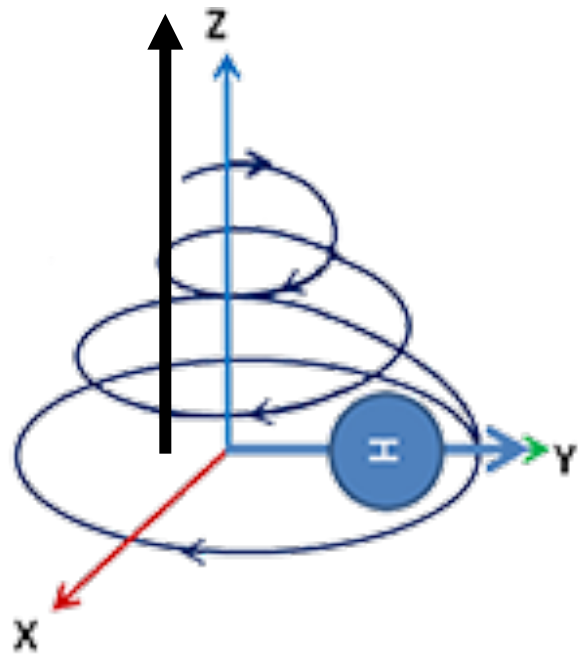
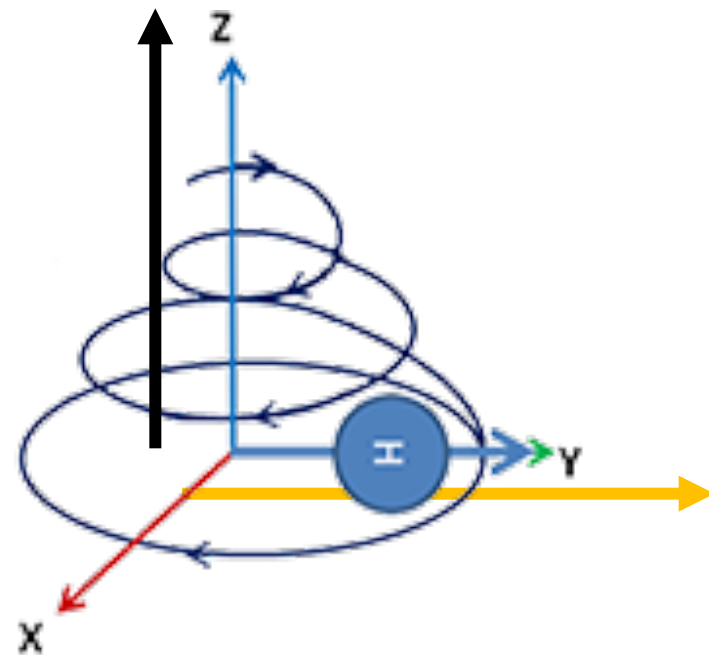
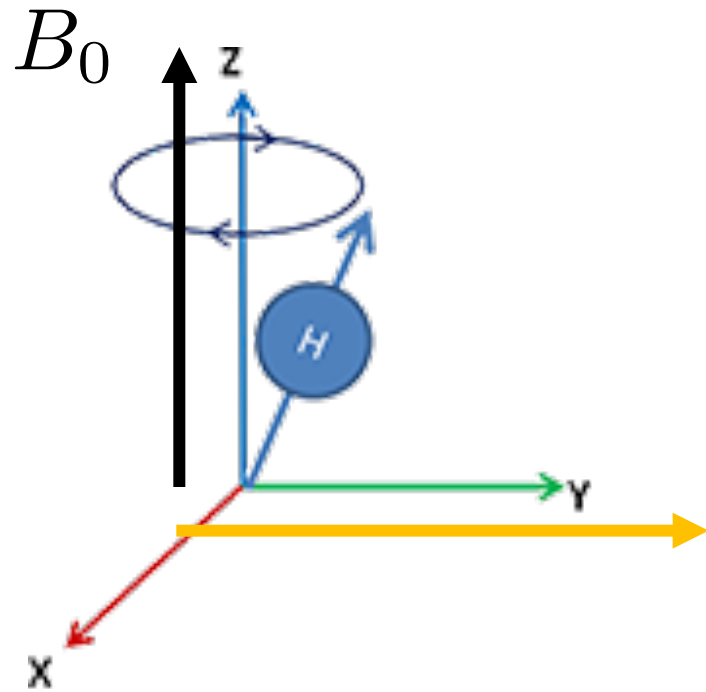
Campos Magnéticos Transversais

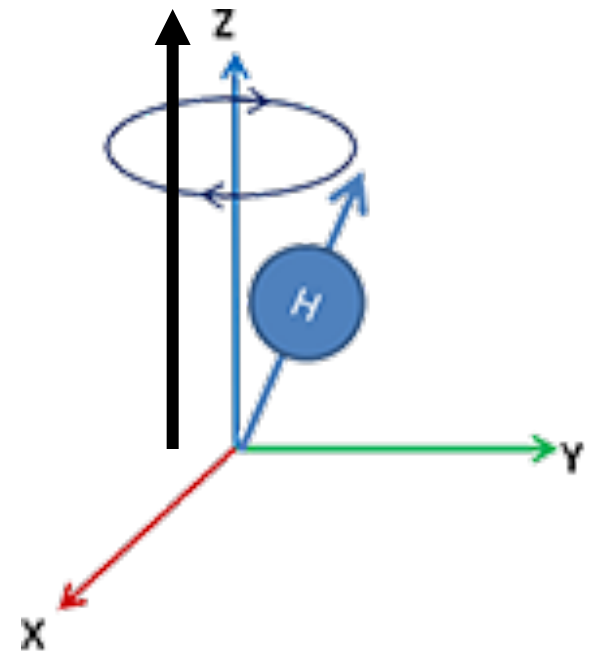
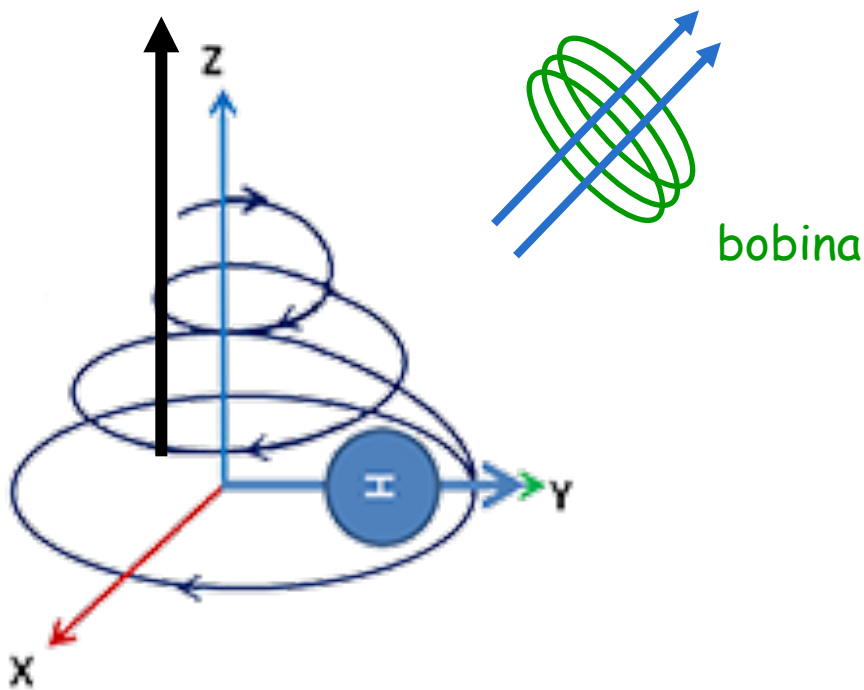












Volta à posição inicial : o **fluxo magnético** na bobina varia

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



Obrigado gente !

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, Eintein, Ehrenfest

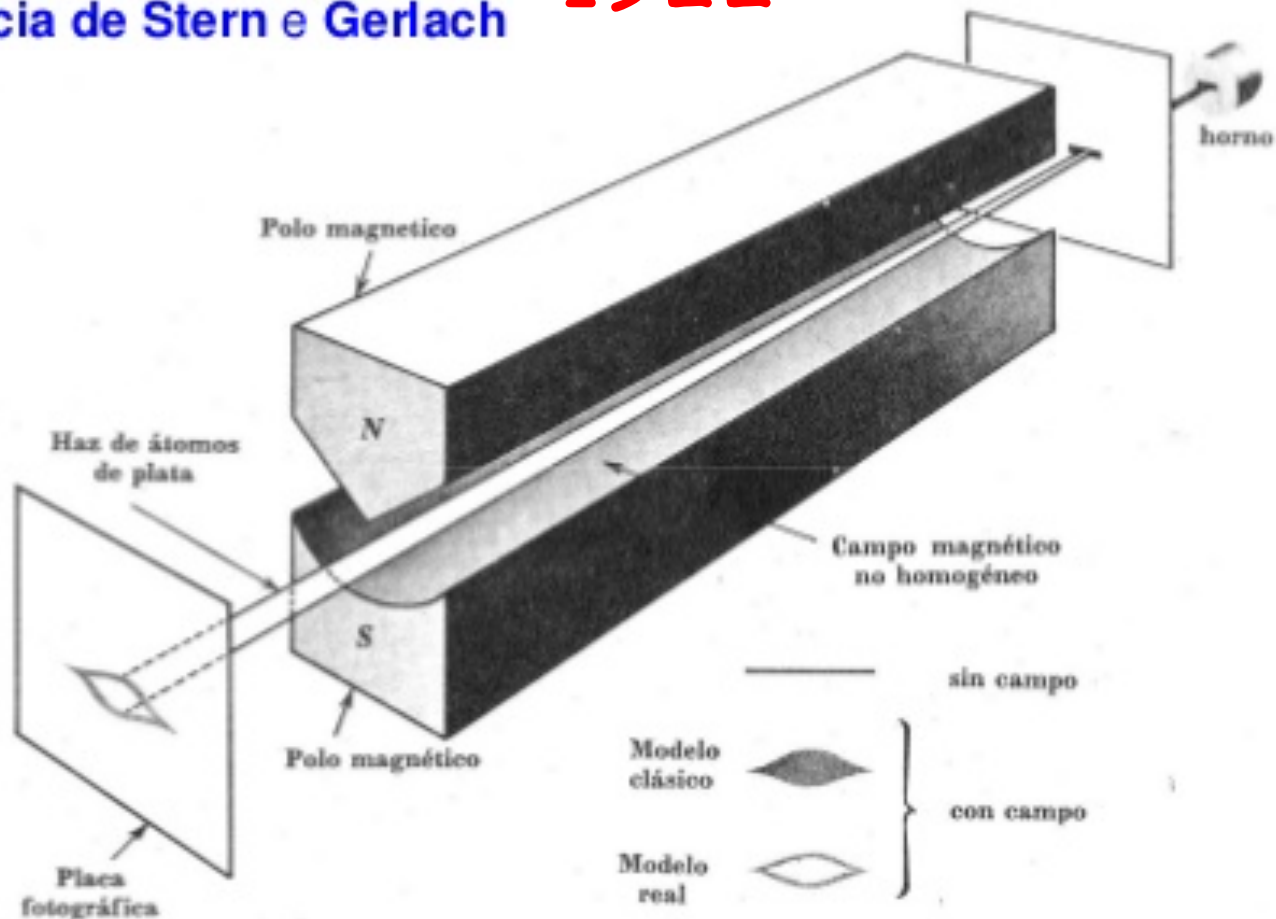
1922

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, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

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



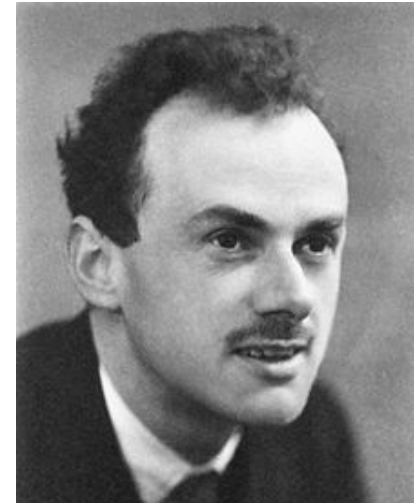
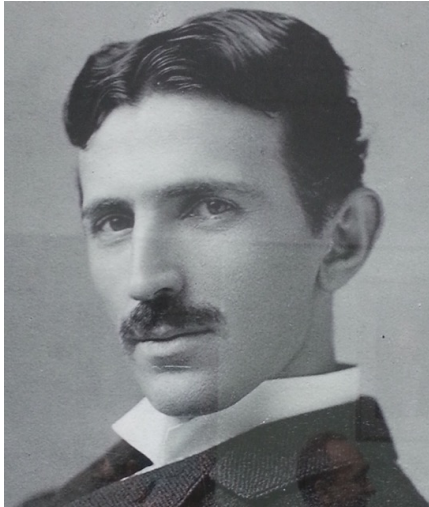
Uhlenbeck

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

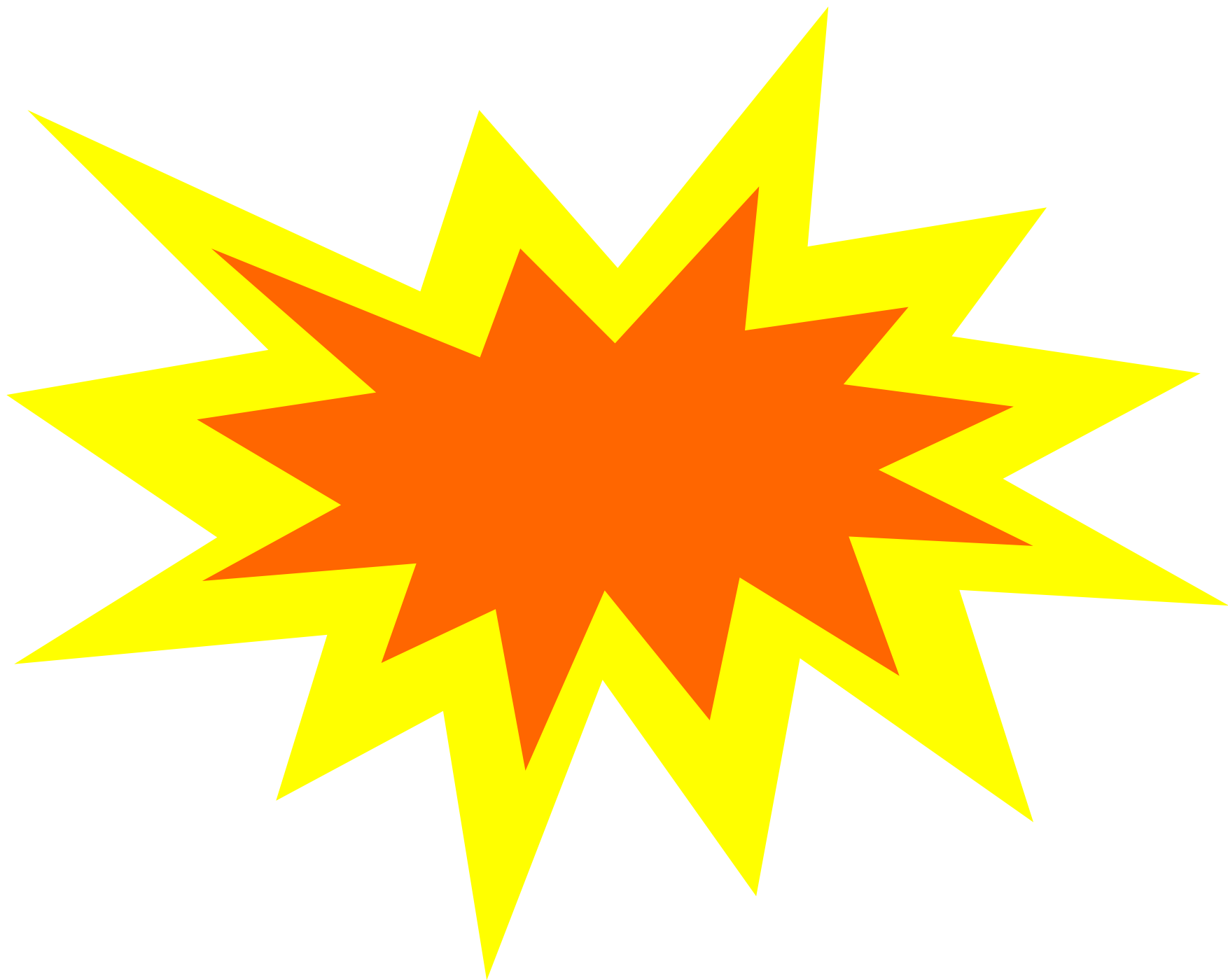


1950



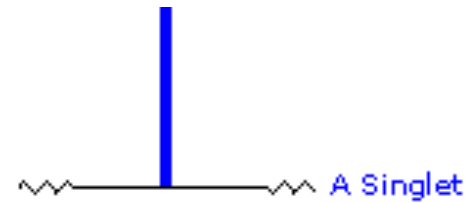
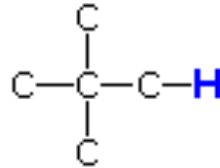
Purcell

Ewen

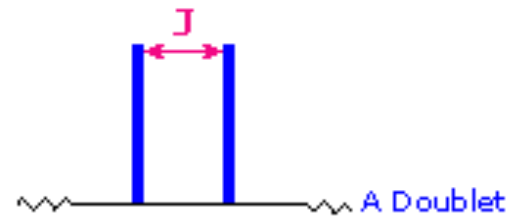
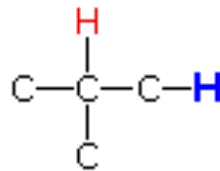


Desdobramento das linhas espectrais

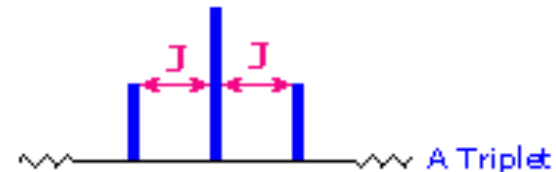
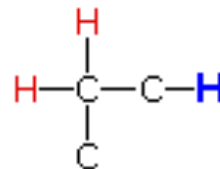
No Coupled
Hydrogens



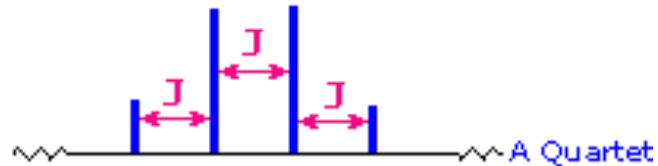
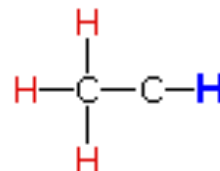
One Coupled
Hydrogen



Two Coupled
Hydrogens



Three Coupled
Hydrogens



Quatro campos, quatro energias, quatro linhas