



# ELEMENTOS HISTÓRICOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR



***Bathista\*, A.L.B.S. & Nogueira, J. S.***

Departamento de Física – Universidade Federal de Mato Grosso  
Av. Fernando Corrêa S/N CEP 78960-900, Cuiabá – MT, Brasil  
e-mail: andrelbbs@hotmail.com

***Keywords: Spectroscopy; History, didactic material***

## **Resumo**

Com esta pesquisa, objetivou-se fazer um levantamento histórico dos fundamentos da Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Geralmente os tópicos da RMN são encontrados de forma resumida em livros e artigos científicos relacionados com a espectroscopia. As dúvidas que vão surgindo em cursos de graduação e pós-graduação estão relacionadas com os efeitos físicos da RMN e sua parte histórica, essas dúvidas, surgem devido a heterogeneidade dos pesquisadores serem de diversas áreas do conhecimento. A RMN é uma das espectroscopia que mais cresce em números de usuários no meio científico. Por este motivo um grande número de trabalhos científicos vem sendo publicados em eventos e revistas especializadas. A elaboração e divulgação deste trabalho será importante, não somente para os iniciantes, como também para aqueles que já possuem experiência em RMN. O conteúdo deste trabalho trata de maneira mais possível a organização de informações sobre a descoberta de cada elemento físico que compõe os fundamentos da RMN, bem como seus inventores descrevendo cronologicamente as descobertas e as publicações que surgiram na corrida da edificação da nova espectroscopia. Este estudo poderá ser utilizado como material didático alternativo para alunos dos diversos cursos de Graduação e Pós-graduação que envolvam a Ressonância Magnética Nuclear.

Com 19 ilustrações

## **1.0 INTRODUÇÃO**

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das espectroscopia que mais cresce em números de usuários no Brasil. Por este motivo o número de trabalhos e cursos vem crescendo a cada evento realizado pela AUREMN. Geralmente os tópicos de RMN são encontrados de forma incompleta em livros e artigos relacionados com a espectroscopia, o que pode dificultar a aprendizagem do iniciante. As dúvidas que vão surgindo em cursos estão relacionado com os efeitos físicos e a parte histórica da física que os

descrevem. Essas dúvidas, surgem devido a heterogeneidade dos pesquisadores que utilizam desta espectroscopia de serem de diversas áreas do conhecimento. Este trabalho trata de pequenos detalhes da RMN necessários para aqueles que pretendem entender esta importante metodologia utilizando alguns relatos históricos dos elementos da Ressonância Magnética Nuclear bem como seus inventores descrevendo cronologicamente as descobertas e as publicações que surgiram na corrida da edificação da nova espectroscopia. A elaboração e divulgação deste trabalho terá uma ajuda inestimável,

---

\* Agora no IFSC-USP, bathista@ifsc.usp.br

não somente para os iniciantes, como também para aqueles que já possuem experiência em RMN, mas que nunca tiveram esta informações em seus estudos básicos. O conteúdo deste trabalho tenta trazer de maneira mais possível a organização dos elementos da RMN. Os elementos da RMN referenciados historicamente são: Efeito Zeeman 1902, Frequência de Larmor 1897, Stern-Gerlach 1943 (A descoberta do momento magnético), Spin (1926, Krönig; 1927, Pauli),  $J$  total (1937, T. Schmidt, acoplamento spin-órbita), Constante Magnetogírica (1949, Gardner e Purcell), Análise de Fourier, Deslocamento Químico e Os Pioneiros da RMN: Isidor Isaac Rabi, Immanuel Estermann, Otto Stern, Kellogg, J.R. Zacharias, Bloch, Luis Walter Alvarez, Henry Cutler Torrey, W. W. Hansen, Pound, John Elliot Nafe, Edward B. Nelson, Anatole Abragam, E. L. Hahn. Este trabalho também poderá ser utilizado como material didático alternativo para alunos de Graduação e Pós-graduação de cursos que envolvam a Ressonância Magnética Nuclear. Neste trabalho os alunos de Química, Física, Matemática, Medicina, Farmácia, Biologia e áreas afins poderão ter em mãos informações sobre a descoberta de cada elemento físico que compõe os fundamentos da RMN.

## 2.0 EFEITO ZEEMAN

Em 1902, O Prêmio Nobel de Física foi concebido aos físicos holandês Pieter Zeeman (1865-1943) e Hendrick Antoon Lorentz (1853-1928) por suas investigações sobre o efeito do magnetismo sobre a radiação eletromagnética. Em 1895, Lorentz publicou um trabalho intitulado *Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern*, no qual apresentou a famosa **teoria das partículas carregadas**, denominadas por ele de **íons**, com o qual afirmou que são as oscilações dessas “partículas” constituintes dos corpos ponderáveis as responsáveis pela emissão do espectro luminoso de alguns deles. Portanto, sendo isso verdade, Lorentz afirmou ainda que, se tais corpos fossem colocados em uma região contendo um campo magnético,

aquelas oscilações deveriam sofrer alterações, provocando modificação no espectro luminoso, de tal modo que cada linha espectral emitida na ausência do campo magnético seria decomposta em três linhas por interferência desse referido campo. E mais ainda, continuou Lorentz com o seu raciocínio, quando a observação é feita na direção do campo magnético, aparecerão apenas duas linhas polarizadas circularmente e em sentido inverso uma da outra; quando a observação é feita perpendicularmente ao campo, aparecerão três linhas, sendo a central polarizada linearmente à direção do campo (componente  $\pi$ ), e as duas extremas, polarizadas também linearmente, porém perpendicularmente à direção do campo (componente  $\sigma$ ); essa denominação deriva da palavra alemã **senkrecht** que significa perpendicular. Em 1896, Zeeman publicou um trabalho na *Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Berlin* 7 (p. 128), no qual confirmou experimentalmente as previsões que seu professor Lorentz fizera em 1895, da ação do campo magnético sobre as linhas espectrais. Em sua experiência, Zeeman usou uma bobina de Rühmkorff de 27 Ampères e uma grade de difração de Rowland de 44.983 linha/polegadas. Com esse equipamento, observou que a linha D do sódio (Na) separava-se em três, quando uma amostra desse elemento químico era colocado na região de forte campo magnético. Este fenômeno ficou mundialmente conhecido como **efeito Zeeman normal** [1].

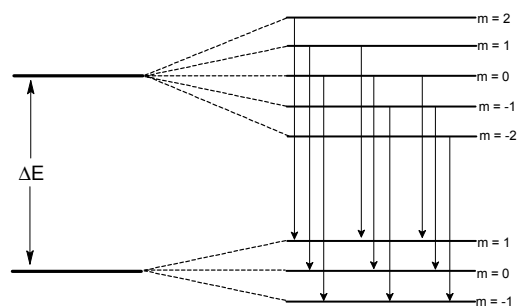


Figura 1: Efeito Zeeman normal: das 15 transições possíveis entre os estados  $l = 2$  e  $l = 1$ , separadas pelo campo magnético, ocorrem apenas 9, correspondendo a  $\Delta m = m_i - m_f = -1, 0, 1$ , sob a forma de três linhas. Referência [2]

Em 1921, Lorentz (1853-1928; PNF, 1902) publicou um artigo na *Physica* 1 (p. 228) em comemoração aos 25 anos da descoberta do efeito Zeeman [1].

### 3.0 FREQUÊNCIA DE LARMOR

Em 1897, o físico inglês Joseph Larmor (1857-1942) demonstrou que o efeito de um campo magnético sobre partículas carregadas que descrevem órbitas circulares era o de superpor à frequência precessional em torno do campo externo, conhecida desde então como **Frequência de Larmor**. Foram inúmeros os cientistas que deram continuidade ao seu trabalho. Veja a demonstração deste exemplo na figura 2.

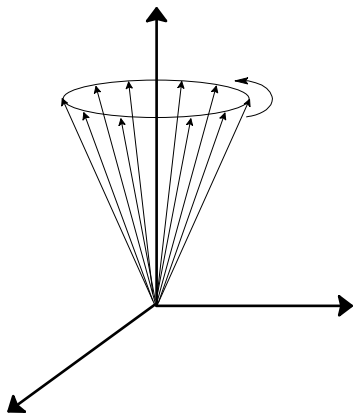


Figura 2: frequência de precessão de Larmor.

A expressão da frequência de Larmor do movimento de precessão nuclear é

$$\nu = \omega_0/2\pi$$

em 1921, Landé publicou um trabalho na *Zeitschrift für Physik* 7 (p. 398), no qual propôs uma modificação na frequência de Larmor  $\nu_L$  para poder explicar a anomalia que encontrara para a razão magnetogírica do elétron atômico na presença de um campo magnético externo. No entanto, Landé não foi capaz de apresentar uma base teórica para essa modificação proposta [1].

### 4.0 EXPERIMENTO DE STERN-GERLACH: A descoberta do momento magnético

Em 1943, o Prêmio Nobel de Física foi concedido ao físico alemão Otto Stern (1888-1969) por seus trabalhos pioneiros sobre o método do feixe atômico-molecular e a conseqüente descoberta do momento magnético do próton. As primeiras experiências com feixes atômicos foram realizadas por Stern e seu colega, o físico alemão Walther Gerlach (1899-1979), nas quais foi possível medir o momento magnético de átomos, fazendo passar um feixe de átomos de prata (Ag) por uma região de campo magnético não uniforme  $\vec{B}$ . Assim, os átomos que tinham o momento magnético  $\vec{\mu}$  paralelo ao campo magnético externo se dirigiam para um lado, e os que tinham  $\vec{\mu}$  antiparalelo se dirigiam para o lado oposto. Através do afastamento entre as marcas deixadas pelos átomos de Ag em uma placa situada em uma das extremidades do equipamento que gerava  $\vec{B}$ , foi possível a esses dois físicos medirem  $\vec{\mu}_{Ag}$ . O resultado dessas experiências, conhecido como a experiência de Stern-Gerlach [3,4], foi publicado, em 1921, na *Zeitschrift Für Physik* 7; 8 (p.249; 110), em 1922, também na *Zeitschrift Für Physik* 9 (p.349; 353) e, em 1924, nos *Annalen der Physik* 74 (p. 673). Em 1933, Stern e o físico alemão Immanuel Estermann apresentaram na *Zeitschrift Für Physik* 85 (p.17) o resultado de uma experiência, na qual mediram o momento magnético do próton, usando a mesma técnica do desvio de um feixe molecular por campos magnéticos variáveis (Figura 3)[1].

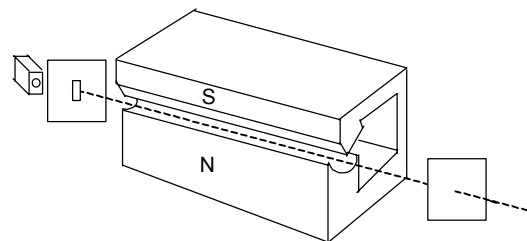


Figura 3: Aparelho de Stern-Gerlach. O campo entre os dois pólos do ímã aparece indicada pelas linhas de campo desenhadas em uma das extremidades do ímã. A intensidade do campo aumenta na direção z positiva (N→S para cima). Ref.[3-4]

## Breit

Em 1947, G. Breit faz uma nota de divulgação na *Physical Review* 72 (984), a qual menciona uma pergunta “*Does the electron Have an Intrinsic Magnetic Moment*” [5]

## 5.0 SPIN

Em 1926, Krönig apresentou na *Nature* 117 (p. 550) a idéia que tivera, em 1925, sobre spin do elétron.

Em 1927, Pauli publicou um trabalho na *Zeitschrift für Physik* 43 (p. 601), no qual apresentou um modificação da equação de Schrödinger incluindo na mesma, de maneira *ad hoc*, o spin do elétron. Nesse trabalho Pauli considerou a função de onda schrodingeriana para o elétron como dependendo das coordenadas espaciais e de spin. Foi nesse trabalho que Pauli representou o spin ( $\vec{s}$ ) por matrizes  $2 \times 2$ . Embora esse modelo de Pauli dera resposta razoável à interpretação quântica do spin, falhava ao tentar combinar a “rotação intrínseca” do elétron com a Relatividade Restrita. Hoje podemos visualizar, além de ser um número quântico das partículas elementares como também propriedade associada a um movimento de rotação intrínseco da partícula e neste caso mede, em unidade  $h/2\pi$ , o momento angular do movimento. As partículas elementares conhecidas podem ter spin inteiro (nulo inclusive) ou fracionário. As primeiras são bósons e as segundas férmions. Os mésons  $\pi$  tem spin nulo; o elétron, o pósitron, o próton, o nêutron, o neutrino, tem spin  $1/2$ ; o fóton tem spin 1; o gráviton, spin 2. O spin de cada partícula é invariável. Num átomo, os spins dos elétrons da nuvem eletrônica tem importante papel, não só na determinação das características dos espectros, mas também na teoria da ligação química[1,6].

## 6.0 J TOTAL

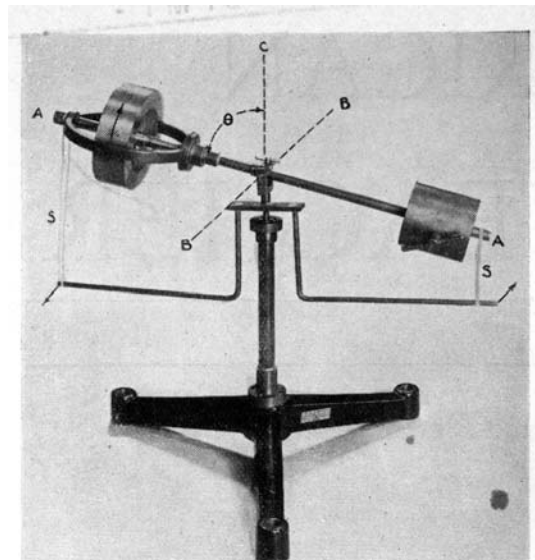
Em 1937, T. Schmidt usou a analogia das camadas fechadas atômicas para sugerir

que as forças nucleares podem causar um acoplamento spin-órbita, chegando a usar esta idéia para explicar os momentos de dipolos magnéticos dos núcleos com núcleons ímpares. Esse acoplamento impunha limites para o número quântico angular **total J**, limites esses que ficaram conhecidos como limites ou linhas de Schmidt[1].

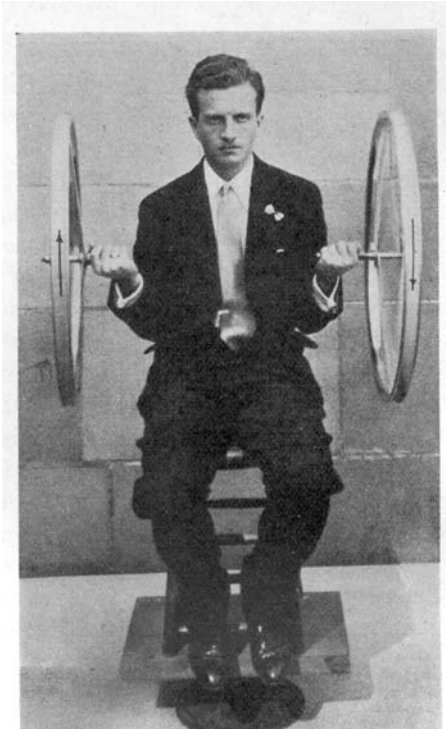
## 7.0 CONSTANTE MAGNETOGÍRICA

Em 1937, S. J. Barnett apresentou na *The American Physics Teacher* 5 (1-6), modelos ilustrativos para efeitos magnetogíricos e o momento de inércia do elétron, embora este experimento tenha sido produzido e descrito a 20 anos antes deste[38]. A revista de publicação é semelhante a *Revista Brasileira do Ensino de Física*, veja nas figuras abaixo como era a representação de Barnett

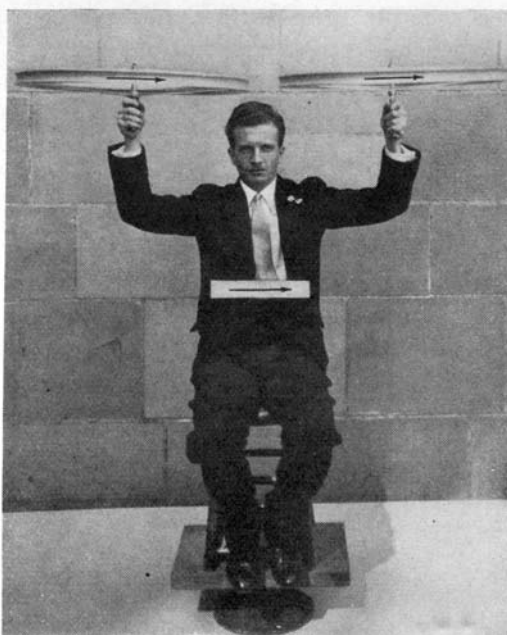
A figura 4 representa uma leve modificação de um tipo comum de giroscópio. Segundo descreve o experimento, o cilindro superior à esquerda pode ser girado rapidamente sobre o eixo A; e conseqüentemente podemos conseguir o momento angular em sobre o eixo A [7].



**Figura 4:** Modelo para ilustrar a magnetização por rotação. Este foi o primeiro modelo descrito pelo Professor Barnett, o qual utilizou por muitos anos em suas aulas ministradas. Ref. [7]



**Figura 5:** modelo para ilustrar magnetização através de rotação e sua conversão. Substância magnética desmagnetizada. Cada uma possui momento angular, neste caso a substância torna-se desmagnetizada e sem o momento angular por causa das suas rodas estão girando com  $\omega$  oposta. Ref. [7]



**Figura 6:** modelo para ilustrar magnetização através de rotação e sua conversão. Estado magnetizado de substância magnética. Ref. [7]

Em 1949, Gardner e Purcell apresentaram, na *Physical Review* 76 (p. 1262), o resultado de uma experiência na qual determinaram a **razão magnetogirica ( $\gamma$ ) do Próton** [8]. E em 1950, Purcell e o

físico norte-americano Norman Foster Ramsey publicaram o resultado de uma experiência na *Physical Review* 78 (p. 807), na qual estudaram o polêmico momento de dipolo elétrico do neutrôn [9].

## 8.0 ANÁLISE DE FOURIER

Em 1807, Fourier comunicou à Academia Francesa de Ciências uma memória sobre a difusão do calor em corpos de formas especiais (retângulo, anel, esfera, cilindro e prisma), baseada na equação de difusão:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = k \frac{\partial v}{\partial t}$$

Observe-se que os examinadores desse trabalho designados pela Academia para estudar essa publicação, foram os matemáticos franceses Gaspard Monge, Sylvestre François Lacroix, Pierre Simon, Marquês de Laplace e Joseph Louis, Conde de Lagrange; os três primeiros foram favoráveis à sua publicação, porém, Lagrange foi contra. O argumento usado foi o de simplesmente rejeitar a função apresentada por Fourier para expressar a condição inicial da temperatura (a hoje a famosa **série de Fourier**):

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(t) dt + \frac{1}{\pi} \sum_{r=1}^{\infty} [\cos rx + \int_{-\pi}^{\pi} f(t) \cos rtdt + \sin rx \int_{-\pi}^{\pi} f(t) \sin rtdt]$$

por não acreditar que as funções pudessem ser representadas por ‘séries trigonométricas’. Lagrange mantinha essa opinião desde a década de 1750, quando trabalhou no problema da corda vibrante [10].

Em 1822, Fourier publicou seu famoso livro *Théorie Analytique de la Chaleur* (teoria analítica do Calor). Nesse livro há dois importantes aspectos pioneiros. Pela primeira vez uma equação física foi examinada sob o ponto de vista da

consistência das unidades físicas das grandezas nelas envolvidas, podendo então Fourier ser considerado o iniciador da Análise Dimensional; e, também, pela primeira vez, um fenômeno físico foi estudado no âmbito matemático, o mais geral possível, através de uma equação diferencial. Onde é oportuno observar que na solução de sua equação, Fourier encontrou as hoje famosas **séries de Fourier**, envolvendo as funções trigonométricas [10].

Em 1936, Margenau e W. W. Watson publicaram um artigo no *Review of Modern Physics* 8 (p. 22), no qual estudaram a forma de linhas espectrais por intermédio da Teoria da Integral de Fourier, desenvolvida em 1933 nos trabalhos, independentes, de Weisskopf e Lenz[37].

## 9.0 PIONEIROS DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

### Isaac Rabi

Em 1934, Rabi e seus colaboradores, os físicos norte-americanos J.M.B. Kellogg e J.R. Zacharias, apresentaram na *Physical Review* 46 (p.157) o resultado de uma experiência, na qual mediram o momento magnético do próton, usando a técnica de Stern. A partir de 1935, Rabi começou a fazer medidas dos momentos magnéticos nucleares e, para isso, aperfeiçoou aquela técnica, combinando-a com o **Princípio de Ressonância Magnética**[11].

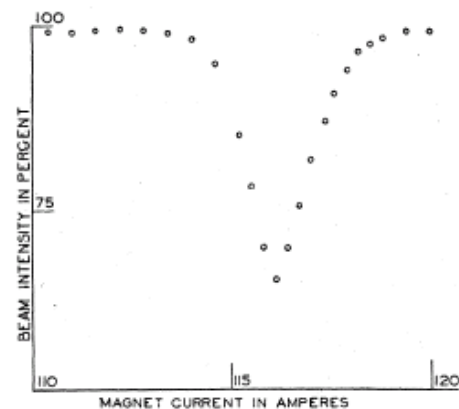
Em 1937, o físico austro-norte-americano Isidor Isaac Rabi (1898-1988) apresentou na *Physical Review* 51 (p. 652) uma nova técnica para medir momentos magnéticos nucleares. Nessa técnica, dois campos magnéticos fortes não homogêneos desviam um feixe molecular em sentidos opostos, produzindo um efeito de focagem. Por outro lado, no meio da trajetória do feixe, um campo magnético forte homogêneo produz uma precessão larmoriana nos núcleos das moléculas do feixe, no mesmo instante em que um campo magnético alternado fraco é aplicado ao

feixe. Assim, se esse campo estiver em ressonância com a frequência da precessão larmoriana, o núcleo ressonante é lançado fora de sua trajetória normal. Essa técnica de Rabi ficou conhecida como Ressonância Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance)[12]. Veja como foi a descrição do seu trabalho naquela época

*“The nonadiabatic transitions which a system angular momentum  $J$  makes in a magnetic field which is rotating about an axis inclined respect to the field are calculated. It is shown that the effects depend on the sign of the magnetic moment of the system. We therefore have an absolute method for measuring the sign and magnitude of the moment of any system. Applications to the magnetic moment of the neutron, the rotational moment of molecules, and the nuclear moment of atoms which no extra-nuclear angular momentum are discussed.”*

- I.I. Rabi [12]

Rabi e seus colaboradores, os físicos Zacharias, S. Millman e Polykarp Kush (1911-1993) realizaram experiências nas quais mediram o momento magnético do Lítio ( ${}^7\text{Li}$ ), e que foram relatadas, em 1938, na *Physical Review* 53 (p.318) divulgando um artigo que mostrou sem dúvida a primeira observação de RMN [13], figura 7.



**Figura 7:** curva apresentada refocagem da intensidade dos feixes a vários valores dos campos. Um ampère corresponde a 18.4 gauss. A frequência de oscilação do campo foi constante a  $3.518 \times 10^6$  ciclos por segundo (Hz). Ref. [13]

E em 1939, na *Physical Review* 55 (p. 526) os resultados experimentais foram um pouco mais elaborados veja abaixo os detalhes do trabalho por eles publicado e das Figuras 8, 9 e 10 [14].

“A new method of measuring nuclear or other magnetic moment is described. The method, which consists essentially in the measurement of Larmor frequency in known magnetic fields, is of very general application and capable of the highest precision in absolute and relative measurements.”

- Rabi, Millman, Kush e Zacharias [4]

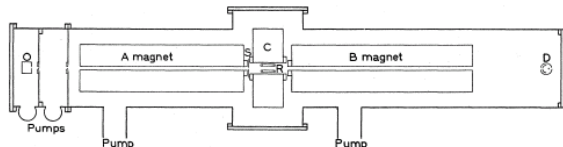


Figura 8: diagrama esquemático do aparelho utilizado por eles, consistia de dois magnetos sucessivos, o qual produz um campo magnético não-homogêneo e de gradientes opostos. Ref. [14]

As amostras por eles utilizadas foram os sais alcalinos LiCl e NaF, as quais podemos ver os resultados do experimento pela figuras 9 e 10 respectivamente

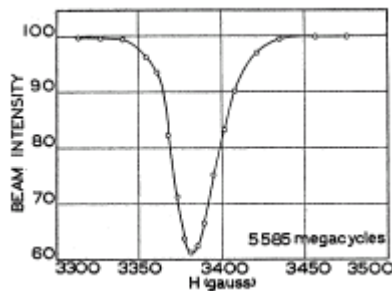


Figura 9: curva de ressonância do  ${}^7\text{Li}$  observado no LiCl. Ref. [14]

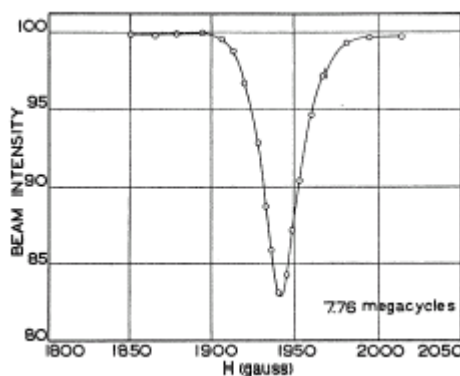


Figura 10: curva de ressonância do  ${}^{19}\text{F}$  observado no NaF. Ref. [14]

Em 1944, o Prêmio Nobel de Física foi concedido para Rabi por seus trabalhos pioneiros sobre Ressonância Magnética Nuclear. Estimulado pelos físicos alemães Otto Stern e Immanuel Estermann, em 1933

na qual foi medido o momento magnético do Próton.

### Félix Bloch

Em 1939, Bloch e o físico norte americano Luis Walter Alvarez (1911-1988; PNF, 1968) mediram o momento magnético do neutrôn, usando uma adaptação da técnica de Rabi (1937) a um intenso feixe de neutrões oriundos de um ciclotron. O desvio magnético da técnica de Rabi foi substituído por um efeito de “polarização” desse feixe[1].

### Gorte e Broer

Em 1942, Cornelis Jacobus Gorte e L. F. J. Broer publicaram na *Physica* 9 (p. 591) o resultado de uma experiência na qual tentaram, sem sucesso, medir ressonâncias nucleares.

### Purcell, Torrey, Pound, Bloch e Bloembergen

Em 1946, os físicos norte-americanos Edward Mills Purcell (1912-1997; PNF, 1952), Henry Cutler Torrey (1911-1998) e R. V. Pound e, independentemente, Félix Bloch (1905-1983; PNF, 1982), W. W. Hansen e M. Packard publicaram artigos, respectivamente, na *Physical review* 69; 70 (p. 37; 127)[15,16], nos quais anunciaram que haviam descoberto efeitos de ressonância magnética nuclear em sólidos e líquidos. Na experiência realizada por Purcell, Torrey e Pound o método utilizado foi o de obter a subtração de energia a um campo magnético oscilante por núcleos sujeitos a um campo magnético forte e fixo, método esse capaz de medir a frequência Larmor, que é importante para a determinação do momento magnético dos núcleons. O material por eles utilizado foi a parafina, a qual contém muitos prótons, que neste caso há dois níveis de separação da frequência  $\nu$ . Por sua vez, Bloch, Hansen e Packard utilizaram um método semelhante descrito acima; porém, eles detectaram a ressonância magnética nuclear pela intensidade máxima de sinais induzidos em



uma bobina detectora perpendicular quer ao campo magnético fixo, quer ao campo magnético oscilante.

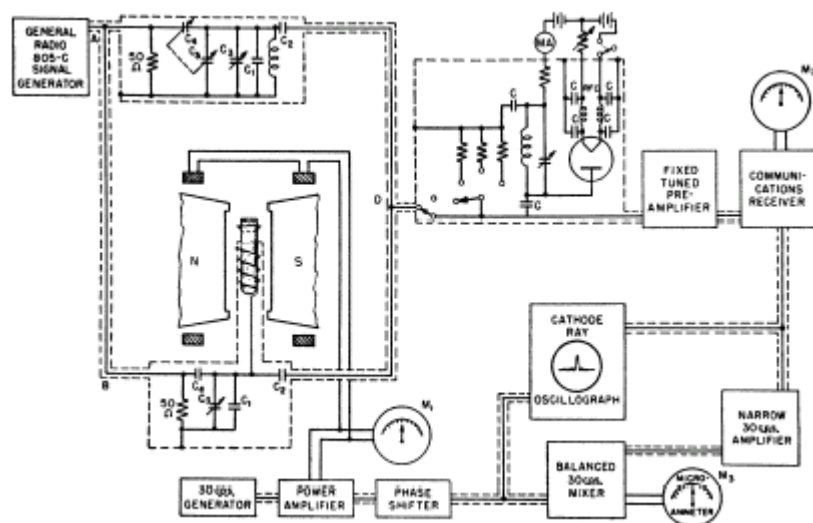
### Nafe, Nelson e Rabi

Em 1947, os físicos norte-americanos John Elliot Nafe (1914-1996) e Edward B. Nelson, e o austro-norte-americano Isidor Isaac Rabi publicaram um artigo na *Physical Review* 71 (p. 914)[17], no qual apresentaram o resultado de uma experiência que indicava ser o **momento magnético do elétron** ( $\mu_e$ ) um pouco maior do que o **Magneton de Bohr** ( $\mu_0$ ). Resultado análogo

a esse foi apresentado por D. E. Nagel, R. S. Julian e J. R. Zacharias na *Physical Review* 72 (p. 971), ambos eram trabalhos que falavam sobre estruturas hiperfinas.[18].

### Bloembergen, Purcell e Pound

Em 1948 Bloembergen, Purcell e Pound, apresentaram um trabalho sobre relaxação magnética nuclear, na *Physical Review* 73 (679-712), onde a figura 11, ilustra o equipamento por eles utilizados[19].



**Figura 11:** apparatus utilizado por Bloembergen, Purcell e Pound. O magneto utilizado foi um Societé Genovaise Watercooled.

### Tomas, Driscoll e Hipple

Em 1949, H. A. Thomas, R. L. Driscoll e J. A. Hipple apresentaram, na *Physical Review* 75 (p. 902), o resultado de uma experiência na qual mediram a razão magnetogírica do próton[20].

### Anatole Abragam

Abragam, é o cientista mais citado em artigos relacionados com NMR devido ao seu célebre livro intitulado como “*The Principles of Nuclear Magnetism*” de 1961. Abragam também lançou mais três livros irrelacionados com o magnetismo nuclear intitulados respectivamente “*Effect Mossbauer Et Ses Applications A L'etude Des Champs Internes,*

1964”, “*Electron Paramagnetic Resonance Of Transition Ions, 1970*” e “*Nuclear Magnetism : Order And Disorder, 1982*” [21]

### Abragam e Pryce

Em 1949, os físicos, os francês Anatole Abragam e o inglês Maurice Henry lecorney Pryce apresentaram na *Nature* 163 (p.992) um a primeira tentativa de explicar o **magnetismo nuclear**.

Em 1950, Abragam e Pryce voltaram a tratar, nos *Proceedings of the Physical Society* 63 A (p. 409), do magnetismo nuclear.



## Hahn

Em 1950, E. L. Hahn apresentou na *Physical Review* 80 (p. 580) o resultado de uma experiência sobre ressonância nuclear. Este experimento é conhecido como “Spin Echo”[22]. A seqüência Spin-Echo de Hahn é descrita da seguinte forma:

$$(90^\circ_x - \tau_e - 90^\circ_x - 2\tau_e - \text{Acq})_n$$

sendo esta uma das seqüências de pulsos mais importantes na espectroscopia de RMN. O experimento Spin-Echo causa o cancelamento de todos os efeitos que resultam de diferentes frequências de Larmor, incluindo os de deslocamentos químicos e efeito produzido pelo campo magnético não uniforme através da amostra. Veja o depoimento de Slichter sobre o experimento,

“Hahn made the remarkable discovery that if he applied a second  $\pi/2$  pulse a time  $t$  after the first pulse, miraculously there appeared another free induction signal at a time  $2t$  after the initial pulse”.

- C. P. Slichter [23]

A utilização do experimento de Spin-Echo, facilita a medição do parâmetro  $T_2$ , que está sujeito a dificuldades, mesmo no caso de um único conjunto de spins nucleares idênticos. Este consiste em realizar a refocagem das isocromatas de spin através de pulsos de  $90^\circ$  repetidamente. A descrição do aparelho utilizado por Hahn pode ser visualizado figura 12.

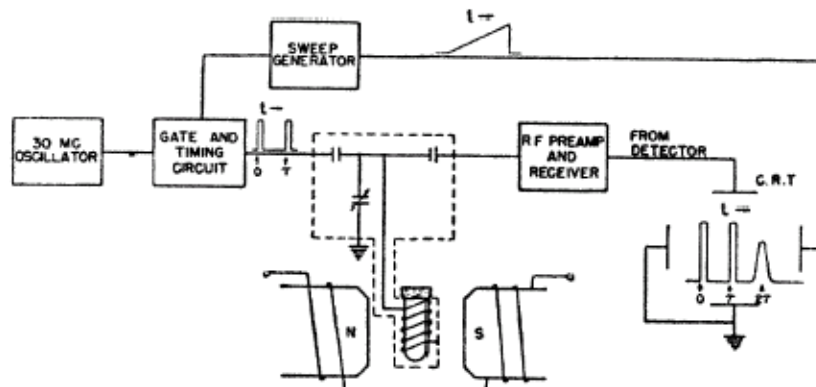


Figura 12: Instrumento utilizado por Hahn para obter spin-echoes

## Carr-Purcell

Em 1954, H. Y. Carr e E. M. Purcell, publicaram na *Physical Review* 94 (630) um trabalho que estendeu um pouco mais a seqüência de pulsos de Hahn, conhecida como seqüência de Carr-Purcell. Esta seqüência de pulsos também gera echo e é consideravelmente fácil de visualizar a seqüência de Hahn[24]. Veja a descrição do seu trabalho editado no artigo

degree” and “180-degree” pulses). Measurements of the transverse relaxation time  $T_2$  in fluids are often severely compromised by molecular diffusion. Hahn’s analysis of the effect of diffusion is reformulated and extended, and a new scheme for measuring  $T_2$  is described which, as predicted by the extended theory, largely circumvents the diffusion effect.”

- Carr and Purcell [24]

a seqüência de pulsos Carr-Purcell é realizada da seguinte forma

$$(90^\circ_x - \tau_e - 180^\circ - 2\tau_e - \text{Acq})_n$$

“A convenient variation of Hahn’s spin-echo method is described. This variation employs a combination of pulses of different intensity or duration (“90-

podemos visualizar esta seqüência de pulso pelo gráfico em 3D adaptado do respectivo trabalho na Figura 13.

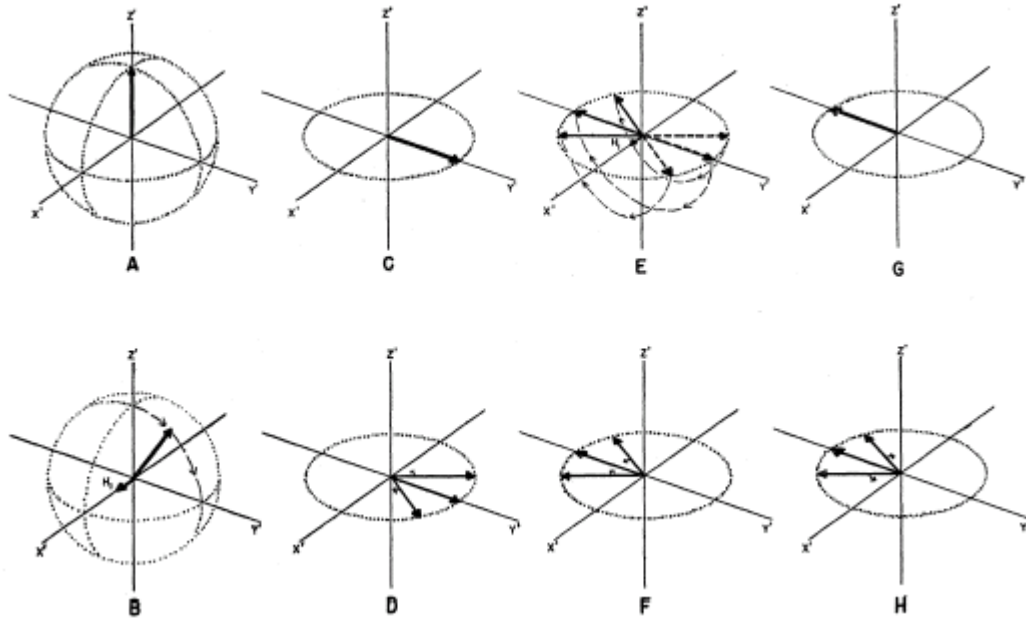


Figura 13: a formação de um Echo. Inicialmente o vetor momento magnético líquido está em equilíbrio em (A) paralelo ao campo externo. A rf é então aplicada. Logo a magnetização aparece em (B) e roda rapidamente em  $H_1$ . Ao final de um pulso de  $90^\circ$  o vetor momento magnético está no plano (C). Durante um período relativamente longo seguido da remoção de  $H_1$  o vetor momento inicia-se a abrir vagarosamente como um leque (D). a um tempo  $t = \tau$ , um pulso de rf de  $H_1$  é novamente aplicado e novamente o momento (E) inicia a rodar rapidamente sobre a direção do campo  $H_1$ . Neste tempo  $H_1$  é aplicado justamente para satisfazer a condição de pulso de  $180^\circ$ . Isto implica que ao final de um pulso todo o incremento estarão de novo no plano equatorial.

## 10 EQUAÇÕES DE BLOCH

As equações de Bloch descrevem a magnetização e a contribuição dos fenômenos de relaxação. As relaxações são conhecidas como *relaxação longitudinal* ou *tempo de relaxação spin-rede* ( $T_1$ ) e *relaxação transversal* ou *tempo de relaxação spin-spin* ( $T_2$ )[25]. As três componentes da magnetização  $\mathbf{M}$ , são expressas em termos de equações diferenciais:

$$\dot{M}_x - \gamma(M_y B_z - M_z B_y) + \frac{1}{T_2} M_x = 0$$

$$\dot{M}_y - \gamma(M_z B_x - M_x B_z) + \frac{1}{T_2} M_y = 0$$

$$\dot{M}_z - \gamma(M_x B_y - M_y B_x) + \frac{1}{T_1} M_z = \frac{1}{T_1} M_0$$

sendo  $M_z$ , uma equação diferencial não homogênea.

Atualmente podemos ver as soluções analíticas das equações diferenciais de Bloch[26].

## 11 MODELOS DE CAMADAS / N° MÁGICOS

Em 1949, Maria Goeppert Mayer apresentou, na *Physical Review* 75 (p. 1969), a continuação de seu **modelo nuclear de camadas**, cujas primeiras idéias foram formuladas em 1948. Para chegar a esse modelo, Mayer observou que a ligação forte

num núcleo atômico estável, caracterizado por um certo ‘Número Mágico’, deixava de sê-lo para um número imediatamente superior, exatamente como ocorre com a estrutura eletrônica dos átomos. Por exemplo, os gases nobres possuem um elevado **Potencial de Ionização** devido à existência de uma camada eletrônica completa. Contudo, nos átomos que apresentam um número imediatamente superior, como os alcalinos, aquele potencial é baixo. Segundo o modelo desenvolvido por Mayer, os núcleons (prótons e neutrões) se movimentam no interior do núcleo, em órbitas individuais [camadas (shells)] em torno de um potencial médio, com simetria esférica. A idéia básica desse modelo é que o núcleon tem diferente energia na medida em que seu spin ( $\vec{S}$ ) é paralelo ou antiparalelo com seu momento angular orbital ( $\vec{l}$ ). Portanto, no interior do núcleo, o núcleon está sujeito a um forte potencial do tipo **interação spin-órbita**:  $C \vec{l} \cdot \vec{S}$ , onde  $C$  é uma constante arbitrária. Por outro lado, o número máximo de núcleons em cada camada é dado pelo **Princípio de exclusão de Pauli** [1, 27]

## 12 L. D. LANDAU

Em 1930, o físico russo Lev Davidovich Landau (1908-1968; PNF, 1962) apresentou na *Zeitschrift für Physik* 64 (p. 629) o seu célebre trabalho sobre o diamagnetismo, no qual fez um estudo quanto mecânico completo de elétrons, orbitais livres, colocados em um campo magnético. Desse modo, demonstrou que a suscetibilidade diamagnética  $\chi$  de um gás de elétrons livres degenerado (sem spin) valia 1/3 da suscetibilidade paramagnética obtida por Pauli, em 1927, para um gás de elétrons livres degenerado (com spin). Além do mais, Landau demonstrou, também, que o momento de dipolo diamagnético apresenta uma forte periodicidade, sob a ação de um campo magnético externo. É oportuno destacar que, apesar desses importantes resultados obtidos por Landau, a questão da alta suscetibilidade diamagnética do bismuto permanecia inexplicável [1].

## 13 PROTEÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR EM ÁTOMOS E MOLÉCULAS

Em 1941, Willis E. Lamb apresentou na *Physical Review* 60 (p. 817) a expressão inicial sobre a constante de proteção magnética. Neste trabalho o desenvolvimento da expressão da constante de proteção magnética (tensor proteção magnética) foi elegantemente realizada através dos fundamentos do eletromagnetismo clássico e obtida a referida expressão

$$H''(r)_z = \frac{eH}{3mc^2} \int \frac{dr' \rho(r)}{r'}$$

Onde  $H''$  é o campo secundário produzido pela orbital molecular quando irradiado por um pulso de rf,  $e$  = carga do elétron, massa do elétron e  $c$  = velocidade da luz [28], esta expressão é também demonstrada de uma forma mais didática por Vitor, M. S. Gil e Geraldês (p. 187)

Em 1950, Norman F. Ramsey apresentou um trabalho na *Physical Review* 78, (699-703), o qual desenvolveu duas expressões para a proteção magnética nuclear. Como o campo magnético do núcleo não é igual ao campo externo aplicado devido ao campo secundário que surge do movimento dos elétrons na orbital molecular molécula. A expressão para a contribuição do elétron para o campo magnético foi mostrada consistindo em duas partes. A primeira é um termo simples que é semelhante à correção diamagnética desenvolvida por Lamb para átomos. O segundo é complicado surgindo do paramagnetismo de segunda-ordem e é análogo ao termo dependente nos elementos de matriz de frequência na teoria do diamagnetismo molecular. Debaixo de circunstancias o termo paramagnético de segunda-ordem pode ficar muito grande. Desde que ambos termos são alterados quando o mesmo núcleo está em moléculas diferentes, eles explicam o efeito químico que foi informado por vários observadores

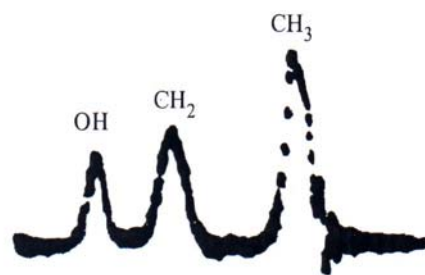
em medidas de momentos nucleares pelo menos parcialmente e talvez completamente [29].

#### 14 SPIN DO CARBONO TREZE $^{13}\text{C}$

Em 1939, C. H. Townes e W. R. Smythe, publicaram um artigo na *Physical Review* 56 (1210), o qual relataram resultados de medidas realizadas do spin do  $^{13}\text{C}$ , este experimento foi realizado com o enriquecimento da amostra em função da diferença de intensidade do  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  nos resultados. Neste trabalho Townes e Smythe comentam sobre o núcleo do  $^{13}\text{C}$  que obedecia a estatística de Fermi-Dirac e fortemente indicava um spin  $3/2$ , isto estava em pleno desacordo com o spin  $1/2$  deste núcleo predito pelo modelo nuclear de Hartree[30].

#### 15 DESLOCAMENTO QUÍMICO

Em 1951, Arnold e colaboradores, ao substituírem uma amostra de água por etanol, registraram 3 linhas de ressonância no lugar de apenas uma, como obtido para água. Analisando o resultado ficaram triste ao ver as três linhas que haviam aparecido, mau sabiam que estariam diante de uma grande descoberta. Mais tarde este fenômeno foi atribuído corretamente a estrutura molecular da substância, e é denominado atualmente de deslocamento químico, provindo do inglês, *chemical shift*. Os sinais de diferentes frequências observados para o etanol apresentavam também diferentes intensidades, correspondentes às densidades de spins nucleares contidos no grupos químicos existentes na molécula, com intensidades 3:2:1, que respectivamente correspondem aos grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{OH}$ , Figura 14 [31].



**Figura 14:** Experiência de Arnold, em 1951. Que mostra os deslocamentos de Ressonância Magnética Nuclear dos núcleos  $^1\text{H}$  do álcool etílico.

O deslocamento químico tem a sua origem na interação das nuvens eletrônicas com o campo magnético externo aplicado. O campo externo aplicado induz uma circulação adicional dos elétrons nas nuvens eletrônicas, tal como a lei de Lenz para espiras na presença de um campo variável, as quais geram campos magnéticos locais secundários nos diferentes sítios dos núcleos atômicos.

#### 16 EFEITO OVERHAUSER NUCLEAR-NOE

O efeito nuclear Overhauser consiste no aumento do sinal de um núcleo raro. Atualmente este fenômeno tem larga aplicação na obtenção de espectros de  $^{13}\text{C}$  com desacoplamento de prótons, o qual permite o aumento da intensidade do sinal. O NOE varia para diferentes carbonos numa mesma molécula. Este fenômeno foi inicialmente estudado e descoberto por Albert, W. Overhauser estudando polarização em metais, parte deste trabalho foi publicado em 1953 na *Physical Review* 92 (p.411)[32] e mais tarde elegantemente chamado por Abragam de “efeito Overhauser” em um trabalho publicado em 1955 na *Physical Review* 98 (p. 1729)[33], este por sua vez fez uma linda citação sobre Overhauser, veja abaixo.

“Overhauser tomou iniciativa em relatar um considerável aumento da polarização nuclear, que foi baseada explicitamente no modelo estatístico de Fermi (da condução de elétrons) e logo foi reconhecido por Félix Bloch (*Phys. Rev.* 1954), J. Korringa (*Phys.*

Rev. 1954) e por ele mesmo (Phys. Rev. 1954), que a estatística de Fermi não era tão necessária assim e conseqüentemente um efeito Overhauser pode ser esperado em substâncias paramagnéticas tão bem como em metais”.

- A. Abragam [33]

## 17 TÉCNICAS DE RMN NO ESTADO SÓLIDO

### Magic Angle Spinning – MAS

Em 1959, I. J. Lowe divulgou na *Physical Review Letters*, 2, (285-287) uma experiência de RMN utilizando amostras de Teflon e  $\text{CaF}_2$  sob rotações rápidas. Através deste experimento Lowe conseguiu observar as linhas de RMN das amostras sólidas rodando a uma velocidade angular  $\omega_s$  e conseqüentemente apresentavam bandas laterais “aguçadas ou finas como ele dizia” a frequências  $\omega_s$ . Estas bandas laterais provinham da modulação da linha de ressonância que por sua vez era adicionados às extremidades da linha de RMN [34]. A contribuição do movimento das extremidades era fraca para ser observada, por causa dos movimentos internos que possuem uma vasta frequência espectral. Esta técnica que ele utilizara foi antes divulgada por ele juntamente com Norberg em 1957 na *Physical Review*, 107 (46)[35]

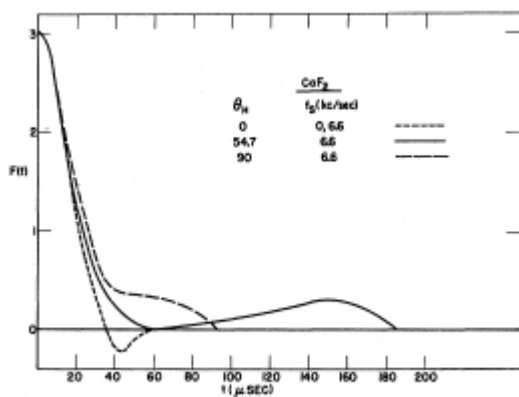


Figura 15: Free induction decays para amostras spinning e nonspinning de  $\text{CaF}_2$ . As curvas são corretas para não linearidade instrumental.

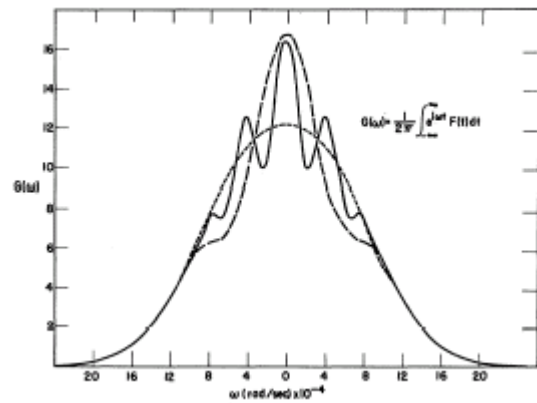


Figura 16: amostras spinning e nonspinning de  $\text{CaF}_2$  e sua transformada de Fourier. O espectro da linha sólido (—) apresentaram bandas laterais  $\theta_H = 54,7^\circ$ , os espectros de linhas semi-sólidas (— —) são das amostras colocados ao um ângulo  $\theta_H = 90^\circ$  e o espectro de linhas pontilhadas (----) foi realizado  $\theta_H = 0^\circ$ .

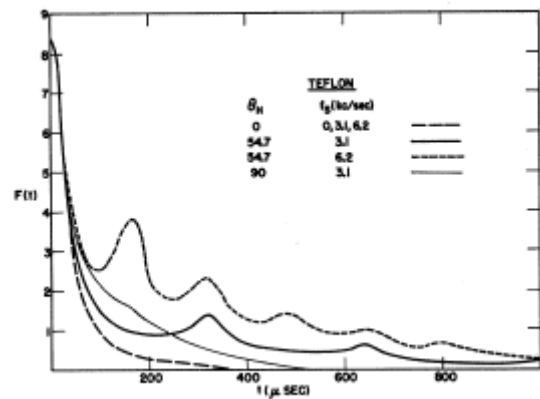


Figura 17: Free induction decays para amostras spinning e nonspinning de Teflon. As curvas são corretas para não linearidade instrumental.

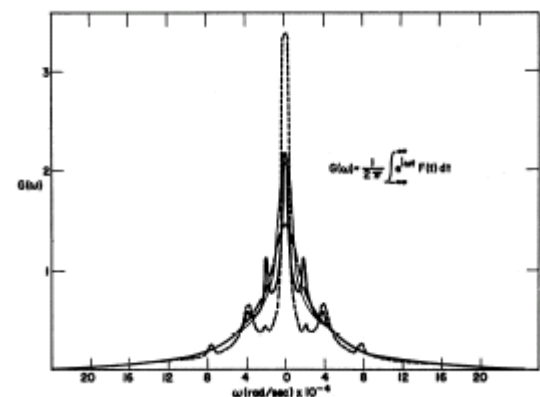


Figura 18: amostras spinning e nonspinning de  $\text{CaF}_2$  e sua transformada de Fourier. O espectro da linha sólido (—) apresentaram bandas laterais  $\theta_H = 54,7^\circ$ , os espectros de linhas semi-sólidas (— —) são das amostras colocados ao um ângulo  $\theta_H = 90^\circ$  e o espectro de linhas pontilhadas (----) foi realizado  $\theta_H = 0^\circ$ .

A medida das linhas das amostras girantes (spinning) foram realizadas pela observação do FID utilizando como standard o aparelho de Spin-Echo de Hahn. As amostras foram giradas a 7 Kc

(Kcycles/sec = KHz) usando rotores (7 mm) em drivers com turbinas de ar. A orientação da amostra pode ser variada em relação ao campo aplicado  $H$  em  $\theta_H = 0^\circ$ ,  $54,7^\circ$  e  $90^\circ$ . As figuras 15, 16 e 17, 18 apresentam os FIDs das amostras de  $\text{CaF}_2$  e Teflon e suas respectivas transformadas de Fourier respectivamente. Os resultados mostraram que os espectros de ressonância para as amostras girantes (spinning) e não-girantes (nonspinning) apresentaram os mesmo FID, quando colocadas a um ângulo  $\theta_H = 0^\circ$ , mas quando estas foram colocadas sob  $\theta_H = 54,7^\circ$  os FIDs apresentaram uma série de “echos rotacionais” a  $T_s$ ,  $2T_s$ , etc. Para  $\theta_H = 90^\circ$ , o FID foi visto como uma linha não reslovida.

*second rf field; and with condition that  $\mathbf{a}$  and  $\mathbf{b}$  spins have the same Larmor frequencies in their respective rotating frames, a cross relaxation will occur between the two spin systems”.*

Hartmann & Hahn [36]

## 18 AGRADECIMENTOS:

Ao grande Pesquisador e Historiador de Física José Filardo Bassalo, da Universidade Federal do Pará, pelos livros e bibliografias cedidas, Prof. Tito Bonagamba e Prof. Maria Inês Bruno Tavares e CNPq pelo suporte financeiro.

## POLARIZAÇÃO CRUZADA

Em 1962, os físicos S.R. Hartmann e E. L. Hahn publicaram o célebre trabalho sobre “dupla ressonância” na *Physical Review* 128 (p. 2042)[36], mais tarde referenciada como “condição de Hartmann-Hahn”, que estabelece a relação entre um núcleo abundante ( $a$ ) e um núcleo raro ( $b$ ) no eixo rotatório para o mesmo tempo da dupla ressonância, este relação é dada da seguinte forma:

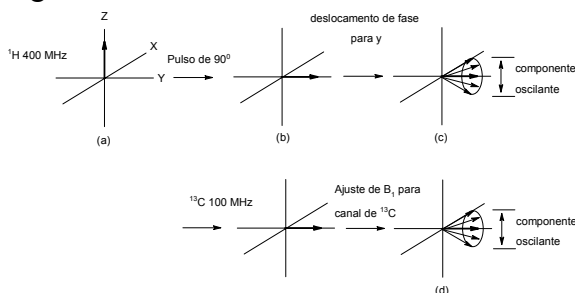


Figura 19: condição de Hartmann-Hahn

Abaixo uma breve descrição do artigo publicado por Hartmann e Hahn

*“A double nuclear resonance spectroscopy method is introduced which depends upon effects of magnetic dipole-dipole coupling between two different nuclear species. In solids a minimum detectability of the order of  $10^{14}$  to  $10^{16}$  nuclear Bohr magnetons/cc of rare  $\mathbf{b}$  nuclear species is predicted, to be measured in terms of the change in a strong signal displayed by an abundant  $\mathbf{a}$  nuclear species. The  $\mathbf{a}$  magnetization is first oriented by a strong rf field in the frame of reference rotating at its Larmor frequency. The  $\mathbf{b}$  nuclear resonance is obtained simultaneously with a*

**19 REFERÊNCIAS:**

1. Bassalo, J. M. F. Nascimento da Física (1901-1950), 2000.
2. Barrow, G. M. Physical-chemistry, 1961. 694 p.
3. Eisberg, R. Resnick, R. Física Quântica, Ed. Campus, Rio de Janeiro, 1979. 15<sup>a</sup> Edição.
4. Max Born, Física Atômica, 4<sup>a</sup> ed. Lisboa, 557 p. 1986.
5. Breit, G. *Physical Review*, **72**, 1947 (1947)
6. Macedo, H. *Dicionário de Física*, Nova Fronteira, 1976
7. Barnett, S. J. *Am. Phys. Teacher* **5**, 1-6 (1937)
8. Gardner, J. H., Purcell, E. M. *Physical Review* **76**, 1262 (1949)
9. Purcell, E. M., Ramsey, N. F. *Physical Review* **78**, 807 (1950)
10. Bassalo, J. M. F. Nascimento da Física, *Rev. Bras. de Ens. de Fis.*, v.20, nº 1, 1998
11. Rabi, I. I., Kellogg, J. M. B., Zacharias, J. R. *Physical Review*, **46**, 157 (1934)
12. Rabi, I. I. *Physical Review*, **51**, 652-654 (1937)
13. Rabi, I. I. *Physical Review*, 318 (1939)
14. Rabi, I. I., Millman, S., Kusch, P., Zacharias, J. R. *Physical Review*, **55**, 526-535 (1939)
15. Purcell, E. M., Torrey, H. C., Pound, R. V. *Physical Review*, **69**, 37 (1946)
16. Bloch, F., Hansen, W. W., Packard, M. *Physical Review*, **70**, 127 (1946)
17. Nafe, J. E., Nelson, E. B., Rabi, I. I. *Physical Review*, **71**, 914 (1947)
18. Nagle, D. E., Julian, R. S., Zacharias, J. R. *Physical Review*, **72**, 971 (1947)
19. Bloembergen, N., Purcell, E. R., Pound, R. V. *Physical Review* **73** 679-712, (1948)
20. Thomas, H. A., Driscoll, R. L. Hipple, A. *Physical Review*, **75**, 902 (1949)
21. Abragam, A. *Principles of Magnetism*, Oxford, 1961.
22. Hahn, E. L., *Physical Review*, **80**, 580-594 (1950)
23. Slichter, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag, p.36, (1990)
24. Carr, H.Y., Purcell, E.M. *Physical Review*, **94**, 630 (1954)
25. Bloch, F. *Physical Review*, **70**, 460-474 (1946)
26. Madhu, P.K., Kumar, A. *Concepts in Magnetic Resonance*, **9**, 1-12 (1997)
27. Mayer, M. G. *Physical Review*, **75**, 1969 (1949)
28. Lamb, W. E. *Physical Review*, **60**, 817 (1941)
29. Ramsey, N. F., *Physical Review* **78**, 609-703 (1950)
30. Townes, C. H., Smythe, W. R. *Physical Review*, **56**, 1210 (1939)
31. Gil, V. M. S., Galdes, C. F. G. C. Ressonância Magnética Nuclear. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1012 p. 1987
32. Overhauser, A. W., *Physical Review*, **92**, 411 (1953)
33. Abragam, A. *Physical Review*, **98**, 1729 (1955)
34. Lowe, I. J. *Physical Review Letters*, **2**, 285-287 (1959)
35. Lowe, I.J., Norberg, R. E. *Physical Review*, **107**, 46 (1957)
36. Hartmann, S. R., Hahn, E.L. *Physical Review*, **128**, 2042 (1962)
37. Margeneau, Watson, W. W. *Review of Modern Physics*, **8**, 22 (1936)
38. Barnett, S. J. *Physical Review*, **6**, 239 (1915)