



IMPORTANTE
DESCUBRIMIENTO
DE LA TÉCNICA

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Por **RAFAEL LOPEZ LINARES**

Catedrático de Física y Química, y Director de la Sección Filial N.º 4 del Instituto "Padre Suárez" de Granada; y

MARIA GLORIA GUARNIDO OLMEDO
Profesora Agregada de Física y Química del Instituto "Angel Ganivet" de Granada.

1. INTRODUCCION

En 1945 dos equipos de científicos (Bloch y col. en la Universidad de Stanford, y Purcell y col. en el Instituto Tecnológico de Massachusetts) llegaron, de forma simultánea y totalmente independiente, al descubrimiento de la técnica que hoy día se conoce con el nombre de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Actualmente, cuando aún no ha transcurrido un cuarto de siglo desde su descubrimiento, el número de sus aplicaciones y el campo de algunas de ellas se ensancha sin cesar, generalizándose más y más su uso.

Estas dos circunstancias, su relativamente reciente descubrimiento y la cada vez mayor generalización que su uso está experimentando, justifican sobradamente que dediquemos unas cuartillas a su estudio.

2. MOMENTOS ANGULAR Y MAGNETICO DEL NUCLEO

Pauli, para explicar la estructura hiperfina de los espectros, sugirió que era necesario admitir en el núcleo la existencia de un momento angular que está acoplado con el de los electrones extranucleares. El Modelo Nuclear de Capas explica este momento angular nuclear suponiéndolo el resultado del acoplamiento de los momentos angulares individuales de los nucleones. Cada nucleón posee un movimiento de

rotación propia y un movimiento de rotación en su órbita que están cuantizados, o sea, un momento angular de spin s y un momento angular orbital l . El acoplamiento de estos momentos angulares de los nucleones da origen a un "*momento angular total del núcleo*" (conocido también por "*spin nuclear*"), que está a su vez cuantizado y se caracteriza por el valor de su número cuántico I (cuando se elige como unidad de momento angular $\hbar/2\pi$).

Puesto que tanto el protón como el neutrón tienen spin $1/2$, necesariamente los spins nucleares tendrán que ser: o cero, o enteros, o bien valores fraccionarios con denominador dos. Dependiendo su valor en cada caso de como se hayan dispuesto y apareado los nucleones en las capas sucesivas, siguiendo el Principio de Pauli, al cual están sujetos por obedecer la Estadística de Fermi-Dirac.

Experimentalmente se ha encontrado que para los núcleos de número de masa (A) par, I , o bien se hace cero (Z par y N par), o toma valores enteros (Z impar y N impar). Y para los de A impar (Z par y N impar, o Z impar y N par) I toma siempre valores semienteros. Todo esto está en perfecto acuerdo con las predicciones del Modelo Nuclear de Capas. Los valores máximos encontrados para I son 6 y $9/2$.

Toda partícula cargada que gira sobre sí misma o que describe una órbita, es decir, que tiene un cierto momento angular, es equivalente a un pequeño imán, y tiene por tanto asociado un momento magnético dipolar. La unidad que se usa en la medida de estos momentos magnéticos es el "*magnetón*":

$$\frac{e\hbar}{2Mc} \quad (1)$$

donde M es la masa de la partícula y las restantes letras tienen los significados usuales. En el caso de que M sea la masa del protón, la anterior unidad recibe el nombre de "*magnetón nuclear*" y se representa por β_N .

Como el núcleo tiene un momento angular y está cargado, debe también tener un cierto momento magnético que dependerá del valor de I , y que será a su vez la resultante de los momentos magnéticos de los nucleones integrantes. El momento magnético de un núcleo en función de I viene dado por:

$$\mu = gI \quad (2) \text{ si se expresa en magnetones nucleares}$$

o por

$$\mu = \gamma I \quad (3) \text{ si se expresa en unidades } \hbar$$

siendo las constantes g y γ características de cada núcleo y recibiendo el nombre de: g — "*factor de Lande nuclear*" y γ — "*relación giromag-*

nética nuclear". Tanto I como μ son magnitudes vectoriales, y, de acuerdo con la Mecánica Cuántica el verdadero valor de I es $(\sqrt{I(I+1)})$, lo que no se debe olvidar, aunque nosotros, por comodidad, seguiremos representando el momento angular total del núcleo por I solamente.

3. INTERACCION ENTRE UN CAMPO MAGNETICO EXTERNO Y LOS MOMENTOS MAGNETICOS DE LOS NUCLEOS: CREACION DE NUEVOS NIVELES NUCLEARES

Debido a su momento magnético, cuando un núcleo se coloca en el seno de un campo magnético externo, aplicado según una cierta dirección y con una intensidad de H gauss, se comportará como un imán elemental y tenderá a orientarse de modo que su eje adopte la dirección del campo aplicado. La Energía Potencial del sistema así formado dependerá de las orientaciones adoptadas. Consideraciones cuánticas limitan esta energía sólo a ciertos valores, y, por tanto, están sólo permitidas ciertas orientaciones, que se caracterizan por las posiciones que adopte el vector I con respecto a la dirección del campo. Estas posiciones deben ser tales que la componente del vector I según la dirección del campo externo (es decir, el "*número cuántico magnético nuclear*" M) tome cualquiera de los valores

$$I, (I-1), (I-2), \dots, 0, \dots, -(I-2), -(I-1), -I \quad (4)$$

Esto es, puede tomar $2I+1$ valores a los que corresponden otras tantas posiciones diferentes posibles.

A estas posiciones corresponden otros tantos valores diferentes de la energía total del sistema constituido por el núcleo, o sea, otros tantos niveles nucleares, ya que un "*nivel nuclear*" no es sino un "*estado cuántico compuesto*", balance y resultado de todos los estados cuánticos que contribuyen a una energía total dada del núcleo. Las energías de estos estados correspondientes a diferentes orientaciones del momento magnético nuclear dependerán de la interacción entre éste y el campo magnético aplicado; interacción que matemáticamente viene expresada por su producto, y, por tanto, las energías posibles serán:

$$g I \beta_N H ; g (I-1) \beta_N H ; \dots ; -g (I-1) \beta_N H ; -g I \beta_N H \quad (5)$$

Si queremos hallar el espaciado entre estas energías (es decir, la diferencia de energía entre dos niveles inmediatos) no tendremos más que restar dos términos consecutivos de la serie anterior, y hallaremos:

$$\Delta E = g \beta_N H \quad (6)$$

o lo que es igual:

$$\Delta E = \gamma \hbar H = \frac{\mu H}{I} \quad (7)$$

que es la energía que se precisa para que el núcleo pase de un nivel al inmediato superior.

Según todo lo anterior, vemos que la sola presencia del campo magnético externo basta para crear nuevos niveles nucleares, que en ausencia de él no existían por estar "degenerados" al coincidir sus energías.

4. CONDICION DE RESONANCIA

Si esa diferencia de energía entre niveles inmediatos tratamos de suministrársela al núcleo mediante una radiación electromagnética, ésta tendrá que tener una frecuencia dada por:

$$\frac{\mu H}{I} = h \gamma \quad (8)$$

llamada "*frecuencia de resonancia*", y el fenómeno de transferencia energética entre la radiación y el núcleo es lo que se conoce como R.M.N., hablándose de que la radiación ha entrado en resonancia con el núcleo.

La igualdad (8), llamada "*condición de resonancia*", que tiene que cumplirse para que exista intercambio energético entre la radiación y el núcleo, puede conseguirse por dos caminos para un núcleo dado: a) manteniendo constante H y variando la frecuencia de la radiación; b) manteniendo constante la frecuencia y variando H ("barrido"). El segundo procedimiento es el que normalmente se sigue en la práctica.

Como los momentos magnéticos nucleares son del orden del magnetón nuclear (2.10^{-24} erg/gauss) y los campos que se utilizan para estos fines tienen intensidades alrededor de los 10.000 gauss, las frecuencias de resonancia resultan caer en la región de las ondas de radio.

5. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL FENOMENO DE R.M.N.

Las (6) y (7) nos muestran que el espaciado entre los niveles depende del valor del campo aplicado. La radiación de radiofrecuencia será absorbida cuando, al variar H , el espaciado entre niveles se haga igual a la energía de los cuantos de la radiación excitadora. Cuando

se absorba la radiación pasarán núcleos del estado inferior al estado activado, pero existirá una tendencia a restablecer la relación de "poblaciones" que existía anteriormente, de acuerdo con la Ley de Distribución de Boltzman; y, como consecuencia de ello, simultáneamente a la absorción, parte de los núcleos se desactivan emitiendo radiación isoenergética con la excitadora. Esta emisión, que se produce al incidir radiación excitadora y de la misma energía que ella, es lo que se conoce como "Emisión Estimulada o Inducida".

Al efectuar el "barrido" se obtendrá una absorción y emisión despreciables, incluso para campos magnéticos próximos al de resonancia; sólo para el campo cuyo espaciado corresponda al cuanto de la radiación serán estos efectos apreciables. El método de Purcell detecta el paso por la resonancia mediante el estudio de la energía absorbida, mientras que el de Bloch lo hace registrando la emisión estimulada.

Siendo la emisión estimulada lo que se detecta en el método de Bloch, la viabilidad de este método dependerá de la importancia relativa que tengan la emisión estimulada y la espontánea. Esta última podría conducir a error en caso de ser apreciable, pues se produce sin necesitar que la radiación incidente sea isoenergética con el espaciado de los niveles. Si estudiamos la relación entre la probabilidad de que se produzca emisión estimulada y la probabilidad de que se produzca emisión espontánea, consideraciones mecanocuánticas (Ref. 5) nos llevan a

$$\frac{P \text{ estimulada}}{P \text{ espontánea}} = \frac{\lambda^3}{8 \pi h} U_{\nu} \quad (9)$$

en donde U_{ν} es la densidad de energía radiante por unidad de frecuencia y las restantes letras tienen el significado acostumbrado.

Según la (9) en la región del espectro visible, al ser λ y U_{ν} pequeñas, ese cociente no excede de 10^{-4} : la emisión estimulada es despreciable frente a la espontánea; pero, en cambio, en la región de radiofrecuencias (que es la zona en que se trabaja en R.M.N.) λ y U_{ν} son mucho mayores, la relación se hace del orden de 10^{26} , y sucede lo contrario: en este dominio la emisión espontánea es despreciable con respecto a la estimulada. Por tanto, la detección de la R.M.N. mediante el registro de la emisión estimulada es totalmente factible.

El método de Purcell a su vez, vendrá condicionado por la posibilidad de obtener un procedimiento suficientemente sensible para detectar la absorción de energía. En efecto, según la "teoría cuántica de los coeficientes" formulada por Einstein, si se aplica a un sistema una radiación con una frecuencia igual a su frecuencia de resonancia, la probabilidad de transición desde un nivel de energía inferior E_1 a otro

superior E_2 (Absorción) es igual a la de transición desde E_2 a E_1 (Emisión estimulada). Por lo que para que se produzca una absorción neta de energía es necesario que la "población" del estado de energía más bajo sea superior a la del más alto. Ahora bien, de acuerdo con la Ley de Distribución de Boltzman, el exceso de "densidad" en el estado de más baja energía, o, lo que es igual, la relación entre las "poblaciones" del estado inferior y el superior vendrá dada por

$$\frac{N \text{ inferior}}{N \text{ superior}} = e^{\frac{\Delta E}{K T}} \approx 1 + \frac{h \nu}{K T} \quad (10)$$

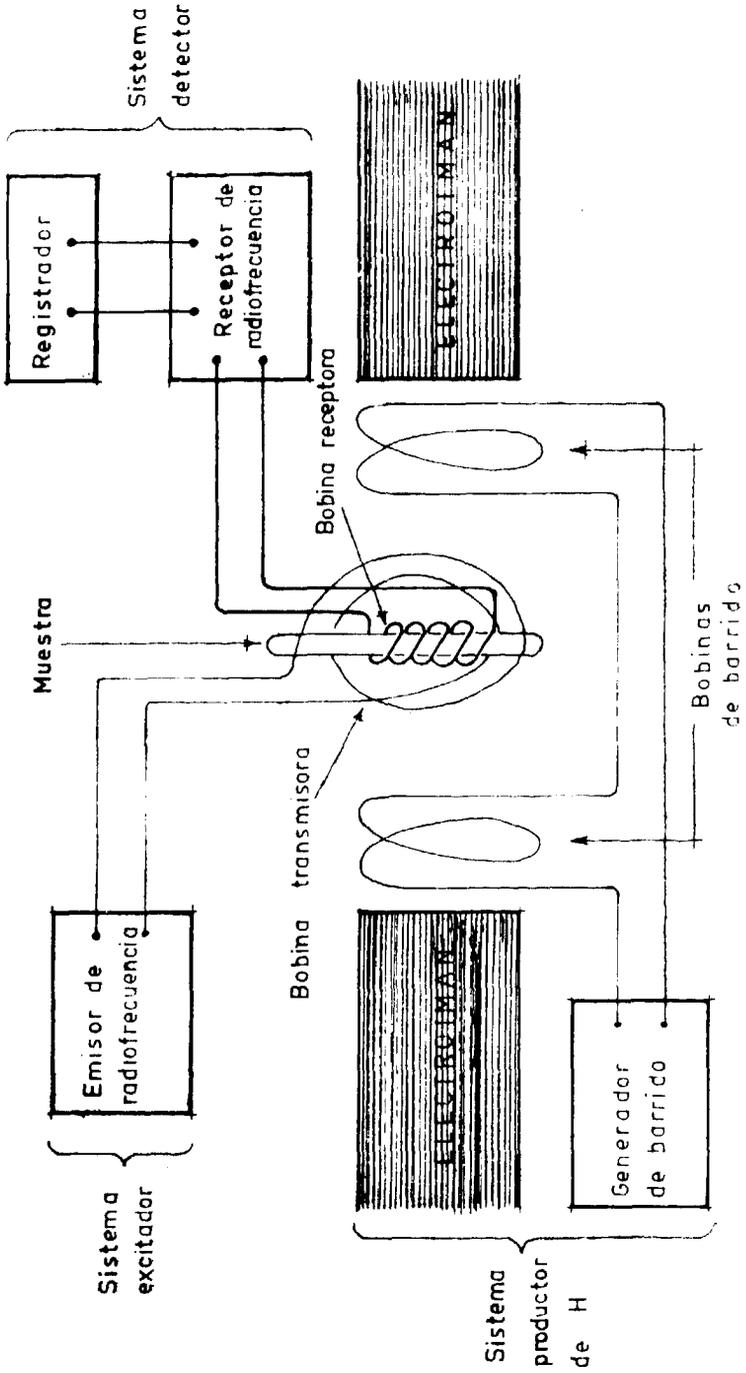
Y ya que ΔE es muy pequeño comparado con el valor de $K T$ a la temperatura ambiente, en las condiciones de equilibrio térmico tenemos dos niveles que están aproximadamente poblados por igual, con un pequeño exceso en el inferior que hace que la absorción de radiación sea sólo muy ligeramente el fenómeno más importante. De donde se deduce que la absorción neta será muy débil, y por consiguiente que el dispositivo experimental para detectarla deberá ser extremadamente sensible. La sensibilidad de este método depende del exceso de población del nivel inferior sobre el superior, es decir del "factor de Boltzman" y éste depende de ν , como nos muestra (10). La probabilidad de transición, según Einstein, es también proporcional a ν , de modo que la "sensibilidad global" de un espectrómetro de R.M.N. de este tipo es proporcional a ν^2 . Por esto, entre otras razones, se suelen utilizar campos magnéticos de cierta intensidad (del orden de los 10.000 a 15.000 gauss) ya que de este modo se aumenta el valor de ν para un valor dado del momento magnético.

Por análogas razones la "emisión estimulada neta" también es débil, y esta característica de alta sensibilidad en los sistemas detectores resulta obligatoria para todo tipo de métodos de R.M.N.

A medida que se realiza la experiencia de R.M.N. el estado inferior se va empobreciendo y el superior va aumentando su población, y después de un cierto tiempo el número de núcleos en ambos estados se iguala (a pesar de que simultáneamente se produzca la emisión estimulada) desapareciendo la respuesta en el circuito detector. Entonces se habla de que se ha llegado a la "saturación" y tenemos que esperar un cierto tiempo, el que necesitan los núcleos para redistribuirse de forma estadística de acuerdo con Boltzman. Esta constante de tiempo se conoce con el nombre de "tiempo de relajación", y es el tiempo medio que se mantienen los núcleos en el estado superior. Viene dado por

$$T = \frac{1}{P_a + P_e}$$

FIGURA -1-



donde P_a es la probabilidad de que se produzca una transición de E_1 a E_2 y P_e es la probabilidad de que se produzca la transición inversa. La mayor o menor rapidez en la redistribución es el resultado de procesos bastante complejos (interacción spin-red) llamados "*fenómenos de relajación*". Para el método de Purcell interesa un tiempo de relajación corto, pero en la práctica los tiempos de relajación spin-red pueden ser considerables. En un sistema de tiempo de relajación largo se puede perturbar la distribución correspondiente al equilibrio térmico, y llegar a la saturación, si la radiación incidente tiene una potencia demasiado grande. Por este motivo, en R.M.N. se utilizan potencias incidentes bajas, amplificándose después considerablemente la señal antes de registrarla.

Al método de Bloch le interesa una población lo más grande posible en el nivel superior (lo que en el MASER —al que también le interesa esto mismo— se consigue mediante la operación de "*inversión de poblaciones*"). En la R.M.N., merced a la promoción continua de núcleos que pasan al nivel superior como consecuencia de que simultáneamente con la emisión estimulada se produce absorción de energía, la población del superior no sólo no decrece sino que incluso, como hemos visto antes, tiende a igualarse con la del inferior.

6. SISTEMA PARA PRODUCCION, DETECCION Y ESTUDIO DE LA R.M.N.

En esencia es lo que hoy se conoce como un "*Espectrómetro de R.M.N.*", que consta de tres partes principales: 1.—Un sistema generador de un campo magnético uniforme de unos 10.000 gaus, dotado de un sistema adicional "*de barrido*" que tiene la finalidad de hacer que H varíe en un pequeño intervalo; 2.—El sistema productor de la frecuencia excitadora, constituido por un transmisor de radiofrecuencia; 3.—El sistema de detección, formado por un receptor de radiofrecuencia, que puede estar conectado a un oscilógrafo o a un sistema registrador. La disposición de estos tres componentes básicos se esquematiza en la Fig. 1. Los ejes de las bobinas de barrido, la bobina transmisora y la receptora están formando entre sí ángulo recto para evitar el acoplo.

Para observar la R.M.N. se coloca la muestra del material en estudio entre los polos del electroimán, como se indica en la figura. Se mantiene fija la frecuencia del oscilador, mientras que se va variando la intensidad del campo magnético mediante el circuito de barrido. Cuando la frecuencia pasa a ser la de resonancia se induce una señal en la bobina receptora que rodea a la muestra, señal que es detectada y amplificada convenientemente.

7. APLICACIONES DE LA R.M.N.

Las aplicaciones por su enorme extensión no se podrían estudiar aquí detalladamente, y por su gran interés podrían constiuir el material de un segundo artículo sobre este tema. Por lo que ahora nos limitaremos sólo a citar las más importantes:

- medida de momentos magnéticos nucleares
- medida de spines nucleares
- medida de momentos cuadrupolares eléctricos de los núcleos
- medida de campos magnéticos, con gran precisión
- determinación de estructuras moleculares de compuestos orgánicos.

8. BIBLIOGRAFIA

1. DIXON, R. N., *Espectroscopia y estructura*. Ed. Alhambra. Madrid 1967.
2. BARROW, G. M., *Química Física*. Ed. Reverté. Barcelona, 1964.
3. BLOCKWOOD, O. H., y otros, *Física Atómica General*. Ed. Eudeba. 1965.
4. A. GLASSNER, *Fundamentos de la Ciencia Nuclear*. Ed. V. Lerú. Buenos Aires, 1964.
5. MARTÍNEZ AGUIRRE, R., *Maser y Laser*. Ed. Revista Enseñanza Media. Madrid.
6. CUNINGHAME, J. B., *Introducción al Núcleo atómico*. Ed. Alhambra. Madrid, 1966.
7. BARNARD, A. K., MANSELL, A. L., *Fundamentos de Química Física*. Ed. Urmo. Bilbao, 1967.
8. FLEMING, I., y WILLIAMS, D. H., *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*. Ed. Urmo. Bilbao, 1968.
9. HALLIDAY, D., *Introducción a la Física Nuclear*. Ed. Reverté. Barcelona, 1961.
10. *Enciclopedia de la Ciencia y la Tecnología*. Tomo 12. Ed. Salvat. Barcelona, 1967.
11. MAVEL, G., *Théories moléculaires de la Résonance Magnétique Nucléaire, applications à la chimie structurale*. Dunod. Ed. Paris, 1966.
12. BLOCH, F., W. W. HANSEN y M. PACKARD, *Phys. Rev.* 70, 474, 1946.
13. PURCELL, E. M., H. C. TORREY y R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 69, 47, 1946.
14. ROBERTS, J. D., *Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, Nueva York, 1959.
15. ROBERTS, J. D., *Espectroscopia de resonancia magnética nuclear*. J. Chem. Edic., 38, 581, 1961.

16. RICHARDS, R. E., *Resonancia Magnética Nuclear*, Proc. Chem. Soc., 101, 1963.
17. ABRAGAM, A., *Principles of nuclear magnetism*. Oxford Press, 1960.
18. ANDREW, E. R., *Nuclear magnetic resonance*, Cambridge Univ. Press., 1954.
19. FREYMAN, R., y M. SOUTIF, *La spectroscopie hertzienne appliquée à la Chimie*, Dunod Ed. 1966.
20. RAMSEY, N. F., *Nuclear moments*, Wiley, N. Y., 1953.
21. SLICHTER, C.P., *Principles of magnetic resonance*, Harper an Row, N. Y., 1963.

MATEMÁTICA MODERNA

SEXTO CURSO (TEXTO PILOTO)

Acaba de publicarse el volumen de Matemática Moderna correspondiente a 6.º curso, que en unión del 5.º, ya publicado, forman el ciclo del Bachillerato Superior, para cuyo estudio y ensayo fue encargada la Comisión Oficial designada por la Dirección General de Enseñanza Media y Profesional. Son autores del referido volumen los Profesores: D. Pedro Abellanas, Catedrático de Universidad; D. Joaquín García Rúa, Catedrático-Inspector; D. Alfredo R. Labajo (†), Catedrático-Inspector, y los Catedráticos D. Juan Casulleras y D. Francisco Marcos Lanuza.

Cada uno de los volúmenes contiene el programa correspondiente a base de los cuales está desarrollado el texto.

El volumen de reciente publicación contiene en sus distintos capítulos: El número real - Producto escalar - Funciones de variable real - Derivados de una función - Plano euclídeo - Las cónicas - Nociones de Estadística - Aplicación de la derivada - El número complejo - Cálculo integral.

Los pedidos pueden hacerse a:

REVISTA "ENSEÑANZA MEDIA"

Atocha, 81, 2.º

M A D R I D