

NOTA

Los 40 años de la Resonancia Magnética

C.Cabal, A.Guzmán, A.Estrabao, N.Fleitas, F.Gilart, A.Balboa, J.Bergues.
Facultad Físico-Matemática, Universidad de Oriente

RESUMEN

En el presente artículo se hace una síntesis del surgimiento y desarrollo de la Resonancia Magnética, una de las herramientas más potente y versátil de la ciencia contemporánea. En el cuarenta aniversario de su surgimiento rendimos homenaje a su descubridor, el gran científico soviético Evgueni Konstantin Zavoyskiy.

En el año 1944 E.K.Zavoyskiy joven colaborador científico de la Universidad de Kazán (URSS), comunicó acerca del descubrimiento de la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) /1/. Sin duda este descubrimiento marcó una nueva etapa, una nueva concepción y una nueva línea en la investigación de las propiedades magnéticas de la materia y de los fenómenos magnéticos.

Kapitza, laureado con el Premio Lenin y Premio Nobel de Física, uno de los físicos más destacado de nuestro siglo e investigador de los fenómenos magnéticos, se refería al descubrimiento de Zavoyskiy

ABSTRACT

In the present paper it is made a briefly history about the origin and development of the Magnetic Resonance, one of the most powerful and versatile tool of contemporary science. In the forty anniversary of this great discovery science pay homage to his creator, the great soviet scientific Evgueni Constantin Zavoyskiy.

como el "más importante de los realizados este siglo relacionados con el magnetismo" /2/. El mismo Kapitza dijo que cuando Zavoyskiy informó ante el Presidium de la Academia de Ciencias de la URSS de su descubrimiento, provocó cierta incredulidad; por lo tan revolucionario de su descubrimiento.

Unos años más tarde, en 1946, se realiza otro trascendental descubrimiento por Purcell, Bloch y sus colaboradores: la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), por el cual les fue otorgado el Premio Nobel en Física.

En los trabajos /3, 4/ no se hace referencia al trabajo de Zavoy'skiy, a pesar de que este había sido publicado con dos años de anticipación e incluso traducido al inglés. Aún cuando el principio físico de la RMN y la RPE es el mismo, a Zavoy'skiy no se le otorga el Premio Nobel por el simple hecho de ser un científico del 1er País Socialista e iniciarse los años de la "Guerra Fría".

Al descubrimiento de la RPE en 1944 le siguió la RMN en 1946, la Resonancia Ferromagnética en 1947, la Resonancia Cuadrupolar Nuclear en 1950 y, el efecto Overhauser y con el las Resonancias Dobles en 1953.

De esta forma el descubrimiento realizado por Zavoy'skiy abrió un nuevo campo de la investigación científica: la Radioespectroscopía Magnética. Resultó que en cualquier sustancia, donde existan momentos magnéticos elementales, ya sea debido a spines electrónicos, a los momentos orbitales electrónicos, o a los spines nucleares, bajo la acción del campo magnético exterior, se produce una alteración de la frecuencia de precesión propia de los momentos magnéticos de carácter resonante. Estas frecuencias de precesión caen en la región de radio frecuencias y de las microondas.

En las primeras décadas después del descubrimiento de la Resonancia Magnética en medios condensados, el esfuerzo fundamental de los investigadores se dirigió hacia el estudio de los espectros RPE y RMN, en líquidos y cuerpos sólidos. Sin embargo, gradualmente el centro de gravedad de los trabajos científicos en el campo de la Resonancia Magnética, se fueron desplazando en la dirección del estudio de los procesos de relajación magnética, ya que quedaba claro su mayor significación para la investigación radioespectroscópica de la estructura de las sustancias. Particular desarrollo tuvieron las investigaciones de los procesos de relajación magnética en los años sesenta, cuando por el desarrollo de la electrónica de alta frecuencia y de impulsos, fueron contruidos radioespectrómetros de impulsos, cómodos y seguros.

En el momento actual la investigación de los fenómenos de relajación magnética constituyen la dirección fundamental en el estudio de la física de los fenómenos magnéticos, la física de las bajas temperaturas, la termodinámica de procesos irreversibles, la electrónica cuántica y la acústica cuántica.

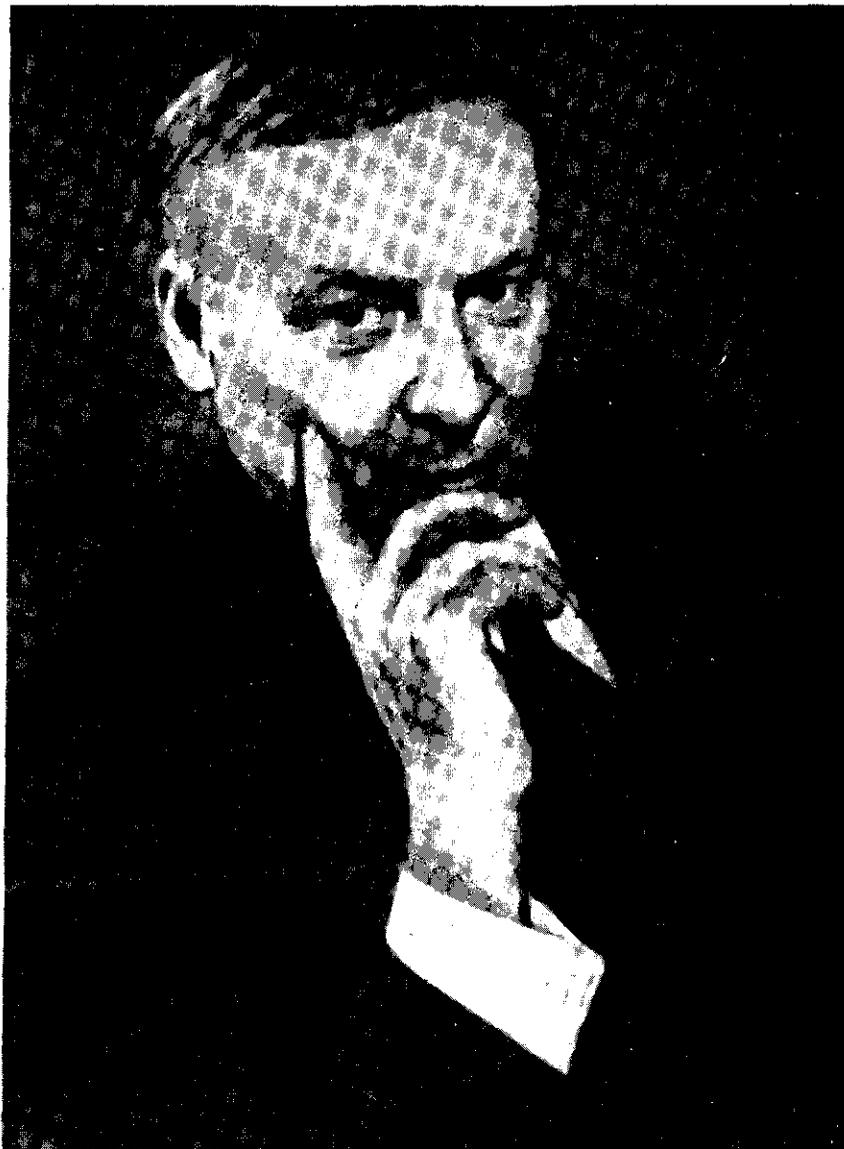
Ambas direcciones de investigación radioespectroscópica (el estudio de los espectros y de los procesos de relajación magnética) convergieron armónicamente al desarrollarse a fines de la década del 60 la radioespectroscopía de Fourier, la cual abrió nuevas posibilidades para la investigación de los tres estados de agregación de la sustancia.

Particular desarrollo ha tenido la aplicación de los métodos de impulsos múltiples en la investigación de los cuerpos sólidos, a partir de los años 70. Estos métodos permiten promediar la interacción dipolar, la cual es la causa fundamental del ensanchamiento de las líneas de resonancia, obteniéndose así espectros de RMN de alta resolución en cuerpos sólidos. En nuestros días, es difícil mencionar un campo de la actividad científica relacionado con el estudio de las propiedades microscópicas de la sustancia y el magnetismo que no emplee en calidad de indicador sensible de la estructura de la materia de los métodos de la Resonancia Magnética. La química, la biología, la física de los cuerpos sólidos, la física nuclear, la cosmonáutica, la electrónica cuántica, se han adueñado de los métodos, de los principios y de la técnica surgida en la resonancia magnética.

Un análisis a los cuarenta años del surgimiento de la resonancia magnética, arroja que lejos de agotarse sus potencialidades para la investigación de la estructura de la sustancia y las propiedades magnéticas de la materia, estas se incrementan. Se desarrolla con éxito la introspección RMN, se profundiza en las propiedades de los sólidos a través de la RMN de alta resolución, se eleva la intensidad y homogeneidad de los campos magnéticos y con ello la frecuencia de resonancia y la sensibilidad. A su vez, el tratamiento teórico de los fenómenos

de la radio-espectroscopía magnética ha permitido no sólo descubrir regularidades importantes de los espectros de radioondas, sino generalizar sus métodos, y principios a

otras regiones del espectro, profundizando en la dinámica de las transiciones cuánticas y en la teoría de los procesos irreversibles.



OJO: No
forma parte
del
artículo →

- V. Zavoyskiy

Evgeni Konstantinovich Zavoyskiy (1907-1976) destacado físico soviético. Trabajó en la Universidad de Kazan entre 1933-1947 y a partir de 1947, en el Instituto de Energía Atómica Kurchatov. Fue galardonado con el premio Lenin en 1957, el Premio Estatal de la URSS en 1949, Héroe del Trabajo Socialista. Académico desde 1964.

Los trabajos científicos de Zavoyskiy, están relacionados con la radio-espectroscopía, con las técnicas físicas más modernas y la física del plasma. Descubridor en 1944 de uno de los fenómenos físicos más importantes de la ciencia en el siglo XX: la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) que constituyó el inicio de la Radiospectroscopía

Magnética. Estableció las regularidades más importantes de la RPE. En 1947 descubre la Resonancia Ferromagnética. Luego con Butslovim elaboró el método de la cronografía óptico-electrónica para la investigación de procesos ultrarápidos.

En el campo de la Física del plasma y de la reacción termonuclear controlada, elaboró el método de calentamiento turbulento del plasma proponiendo su calentamiento a través de haces electrónicos potentes (1968). /5/.

BIBLIOGRAFÍA

1. Altshuler, S.A.; E.K.Zavoyskiy; B.M.Kozyriev
J.Exp. y Teo. Fisiki 14, 407 (1944).
2. Kapitza, P.L.
Experiment, Teoría y Practika. Moscú, 1981 Nauka p 79-97 (en ruso).
3. Bloch, F.; W.W.Hansen; M.E. Packard. Phys. Rev., 69, 127 (1946).
4. Purcell, E.M.; H.C.Torrey; R.V. Pound
Phys. Rev. 69, 37 (1946).
5. Altshuler, S.A.; B.M.Kozyriev "Evgueni Konstantinovich Zavóyskiy" Problems of Magnetic Resonance Nauka Moscow 1978 p. 3-13 (en ruso).

Recibido: 24 de febrero de 1985.

Comunicación corta

DETERMINACIÓN DEL CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCIÓN EN ZEOLITAS HOMOIÓNICAS. PARTE I: MORDENITAS SÓDICAS Y CÁLCICAS

C. de las Pozas, L.A.López Colado, Roque Malherbe y V.Zelenenko. Centro Nacional de investigaciones Científicas, Habana, Cuba

El Na y el Ca son los cationes de más probable localización en las mordenitas naturales, por lo que el conocimiento de su rol en la adsorción, tiene gran importancia fundamental y práctica, ya que permite hacer inferencias sobre la posición de estos cationes en la estructura; además desde el punto de vista práctico, es de interés conocer la energética del proceso de adsorción. En este trabajo se estudia la dependencia del calor diferencial de adsorción con el recubrimiento en mordenitas naturales cubanas MP, MC4 (tabla 1) en forma Na y Ca (NaMP, CaMP, NaMC4 y CaMC4); estas formas sódicas y cálcicas se obtuvieron de las zeolitas naturales intercambiándolas 5 veces a 100C y reflujo, con soluciones 3 Molar de NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Los calores diferenciales de adsorción se obtuvieron por el método descrito anteriormente (1), o sea, el de medir el efecto térmico con termopares introducidos en la zeolita (en este experimento se dispusieron 5 termopares) y así obtener la dependencia ΔT (diferencia de temperatura entre el termos-

tato y la muestra) contra el tiempo y calcular el calor integral de acuerdo con la ecuación (2)

$$\Delta q_{\text{int}} = K \int_0^{t_0} \Delta T dt$$

donde k se determina con zeolitas sintéticas cuyos calores integrales están reportados (3).

El calor integral Δq_{int} se refiere a una cantidad adsorbida medida volumétricamente en el experimento (4). El calor diferencial de adsorción, se define como (5)

$$q_{\text{dif}} = \left[\frac{\Delta q_{\text{int}}}{\Delta n_a} \right]$$

y se reporta contra el recubrimiento $\theta = \frac{a}{a_0}$ donde a es la cantidad adsorbida y a_0 es la adsorción máxima determinadas a través de la ecuación de Dubinin (6)

$$\frac{a}{a_0} = \exp \left[- \frac{RT}{E} \ln \frac{P_0}{P} \right]^n$$

donde E es la energía característica de adsorción, P_0 la presión de vapor del adsorbato líquido a la temperatura del experimento y n una constante empírica. (n=1 en nuestro caso).

La mordenita tiene un sistema bidimensional de canales para la adsorción: uno de 12 miembros paralelo al eje cristalográfico c y de $6,95 \times 5,81 \text{ \AA}^2$ de apertura y otro de ocho miembros, paralelo al eje b y de $4,72 \times 3,87 \text{ \AA}^2$ de apertura que intercomunica a los canales de 12 miembros (7). El Na y el Ca se encuentran en la mordenita en 3 posiciones fundamentales: una bloqueando los canales de 8 miembros en la mitad del paso entre dos canales de 12 miembros (sitio I), otra en la ventana del canal de 8 miembros que da al canal de 12 miembros (sitio IV), y otra en el canal de 12 miembros (sitio VI) (8). La ocupación de estos sitios es para el Na^+ : 43% de los cationes en el sitio I, 36% en el sitio IV y 21% en el sitio VI (8). Para el Ca^{2+} , que tiene debido a su carga la mitad de cationes que tiene el Na^+ en la estructura, la ocupación es: 49% en el sitio I, 13% en el sitio IV y 19% en el sitio VI (el Ca puede ocupar otra posición que no

ocupa el Na y que tiene un 19% de ocupación (8)).

Los datos experimentales obtenidos se reportan en las figuras 1 y 2, donde se muestran los calores diferenciales de adsorción del NH_3 a 300K en las muestras NaMP, CaMP y NaMC4, CaMC4 respectivamente. Estos resultados indican que la interacción del Na con la molécula de NH_3 es mayor que la del Ca, lo cual se debe a la mayor cantidad de cationes de Na (≈ 8 por celda para el Na contra 4 por celda para el Ca como máximo) ya que las posiciones ocupadas y el % de ocupación es similar para ambos cationes.

La dependencia de q_{dif} con θ indica una zona de interacción muy fuerte al principio seguida de otra zona de interacción media que se estabiliza, finalizando en una caída. La zona de interacción fuerte debe de estar relacionada con la formación de algunos sitios ácidos de Broensted en la Zeolita; la zona de interacción media estabilizada es la interacción con los sitios catiónicos propiamente, siendo la caída provocada por la ocupación de sitios alejados de las posiciones catiónicas donde comienzan a predominar las interacciones entre las moléculas del adsorbato.

Tabla 1.

Composición elemental de las muestras naturales.

	MP	MC4
SiO_2	64.9	70.0
Al_2O_3	11.3	9
Fe_2O_3	2.7	3.7
CaO	4.2	5.1
MgO	0.7	0.3
Na_2O	1.7	0.8
K_2O	-	2.1
H_2O	15.5	16.0

Composición de fases

	Morde- nita	Clinopti- lolita	Otros
MP	75	10	15
MC4	85	-	15

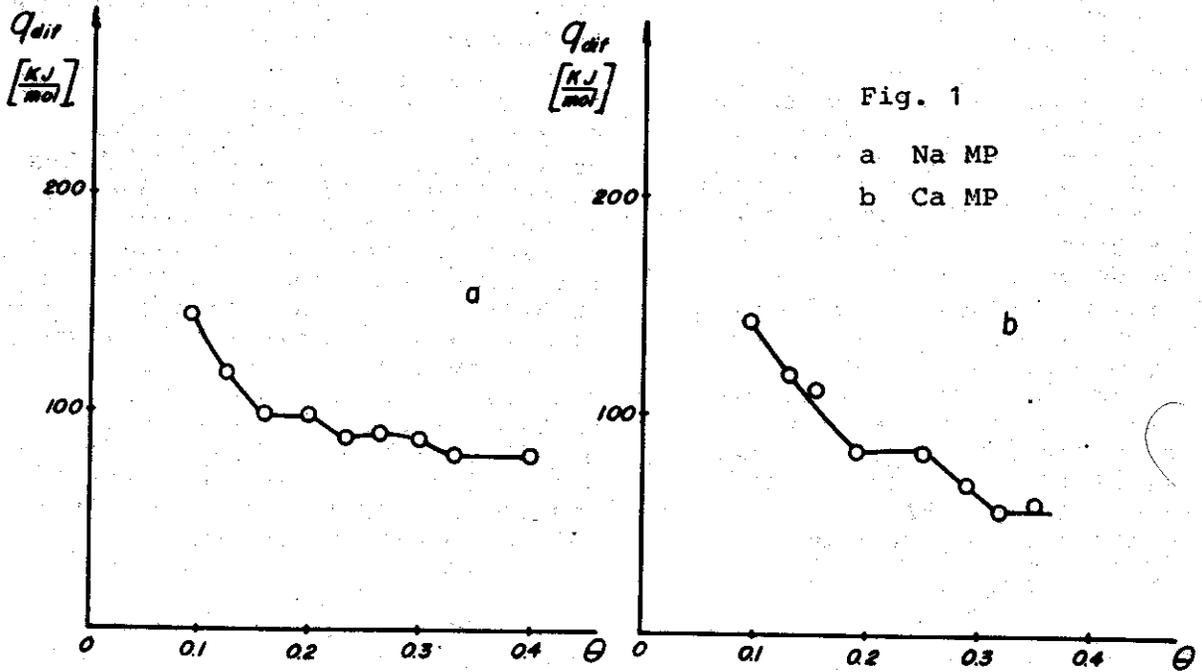


Fig. 1

a Na MP

b Ca MP

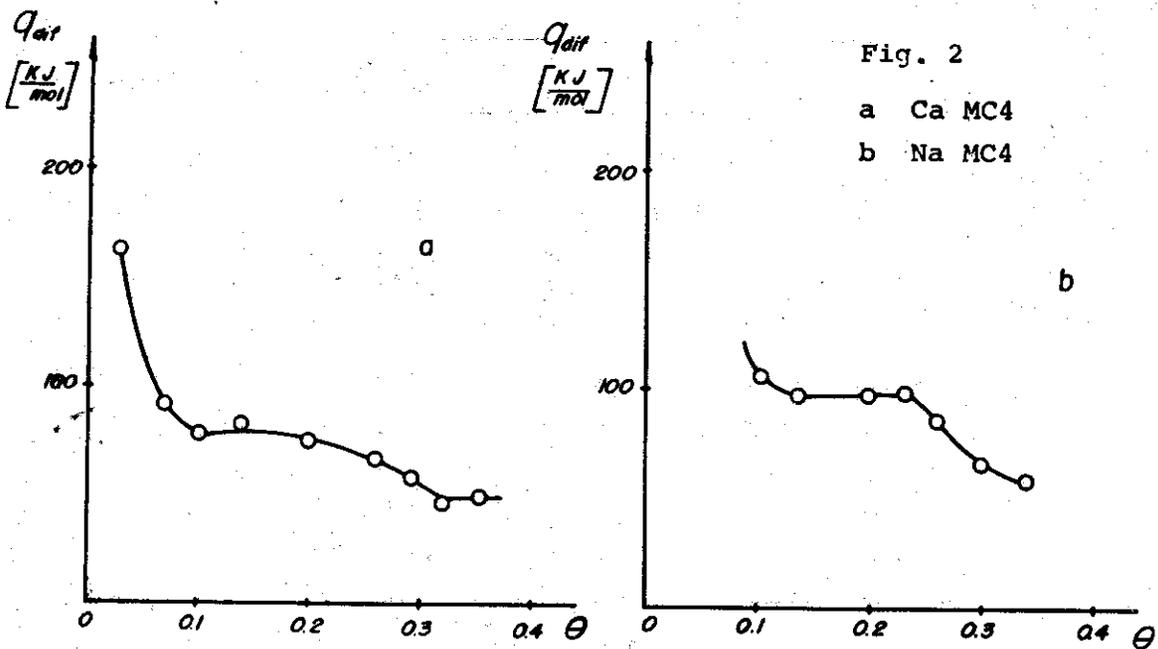


Fig. 2

a Ca MC4

b Na MC4

1. Malherbe Roque, R.; M.Hernández Velez; C.de las Pozas
Rev. Cubana de Física 3, 151 (1983).
2. Blazek, A.
Thermal Analysis Van Nostrand, Reinhold Co London (1973),
pág. 122
3. Kliachko, A.L. et. al.
Proceeding of the Symposium on Zeolites. Szeged, Hungary (1978) pág. 183.
4. Ross, S.; J.P.Oliver
On Physical Adsorption Inters

ciencia Pub. Co. New York (1964)
pág. 31.

5. Ross, S.; J.P.Oliver
Op. cit. pág. 103.
6. Dubinin, M.M.
Prog. in Surface and Membrane Sci. 9, 1(1975).
7. Meier, W.H.
Z.Krist. 115, 439 (1961)
8. Schlenkler, J.L. et. al.
Ma H. Ress. Bull 14, 751 (1979)

1979

Comunicación corta

DETERMINACIÓN DEL CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCIÓN EN ZEOLITAS HOMOIÓNICAS. PARTE II: CLINOPTILOLITA SÓDICA Y CÁLCICA

L.A.López Colado, C. de las Pozas, R.Roque Malherbe, V.Zelenenko. Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Habana, Cuba

La estructura de la Clinoptilolita está conformada por un sistema de tres canales: A, B, C (1-2); A, de 10 miembros ($4,4 \times 7,2 \text{ \AA}^2$) paralelo al eje cristalográfico c, B, de 8 miembros ($4,0 \times 5,5 \text{ \AA}^2$) paralelo al eje c también y C, de 8 miembros y paralelo al eje a. El Na y el Ca son los iones más abundantes en las muestras naturales y sus posiciones más probables son las I y II (2). La posición I, que está más poblada en Na, se encuentra en el canal de 10 miembros, mientras que la posición II bloquea el canal B, siendo más poblada por el Ca que por el Na (2).

En este trabajo se estudia la dependencia del calor diferencial de adsorción por el mismo método explicado en la primera parte, en una muestra natural muy pura de clinoptilolita que denominaremos CC4 (85% \pm 5% de clinoptilolita) y composición elemental: SiO₂: 71.3; Al₂O₃: 11.8; Fe₂O₃: 3.4; Na₂O: 0.4; K₂O: 2.6; CaO: 6.0; MgO: 0.3; H₂O: 14.5 la cual fue homoionizada por encima del 90% por medio de 5

tratamientos con soluciones 3 Molar de NaNO₃ y Ca(NO₃)₂ a 100°C durante cuatro horas cada tratamiento.

Se determinó el calor diferencial de adsorción del NH₃ a 300K en NaCC4 y CaCC4 mostrándose los resultados en la figura 1. Puede verse cómo la muestra cálcica muestra calores de adsorción muy alto al principio lo que indica la formación de sitios ácidos que no se encontraron en la muestra sódica. Es notable el hecho de que el calor de adsorción de la muestra cálcica sea superior al obtenido para la muestra sódica. Esto puede explicarse por el hecho de que al estar obstruido el canal B, toda la adsorción ocurre en el canal A y por lo tanto, no hay interacción con el Na que se encuentra en la posición II, predominando en este caso la mayor carga del Ca²⁺ sobre el mayor número de cationes Na⁺ ya que aunque hay mayor cantidad de estos últimos, no tienen la posibilidad de interactuar por ser la posición II casi inaccesible al NH₃ a estas temperaturas.

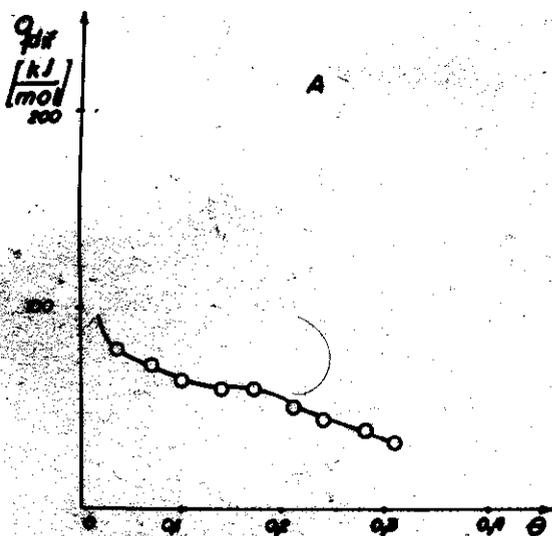


Fig. 1 a

Na CC4

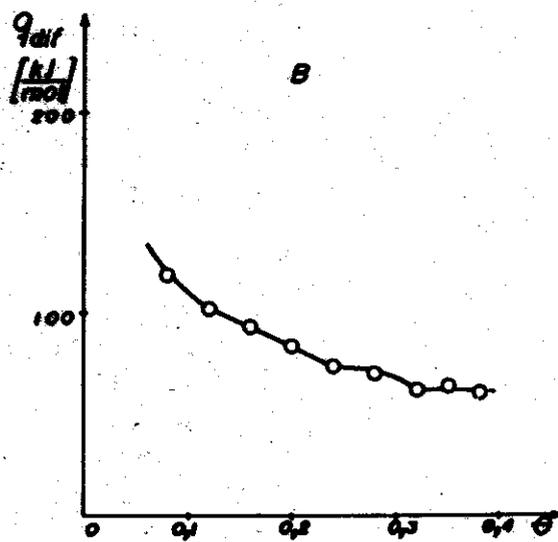


Fig. 1 b

Ca CC4

BIBLIOGRAFIA

1. Alberti, A.
Tchermarks Min. Petr. 22,
25(1975).

2. Koyama, K.; Y. Takeuchi
Z. Krist. 146, 216 (1977).