

ESPECTROSCOPIA. FUNDAMENTO DE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Justo P. Valcárcel M.*
Hernando González S.**
D. H. Valcárcel M.***

Resumen

Presentamos una introducción al fenómeno de la espectroscopia, su significado y los principios físicos básicos involucrados en el proceso de absorción y emisión de radiación que posee una capacidad suficiente para perturbar las condiciones de equilibrio de un átomo. Explicamos el principio de operación de un espectrómetro sencillo y analizamos la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) una de las herramientas más poderosas con que cuenta la Medicina moderna para detectar ciertos desequilibrios en la estructura y configuración molecular.

Palabras claves: *espectroscopia, resonancia, absorción, emisión.*

SPECTROSCOPY. FOUNDATION OF THE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

Abstract

We present an introduction to the phenomenon of spectroscopy. Its meaning and the basic physical principles involve the process of absorption and emission of radiation that possess enough capacity to perturb the conditions of equilibrium of an atom. We explain the principle of operation of a simple spectrometer and analyze the spectroscopy of nuclear magnetic resonance (NMR). It is one of the most powerful tools available to modern medicine to detect certain imbalances in the structure and molecular configuration.

Key words: *spectroscopy, resonance, absorption, emission.*

Artículo recibido: 10/11/07 Aprobado: 06/05/08

* juval@usco.edu.co ; jupaval@gmail.com

** Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Surcolombiana, Neiva (H.). A. A. 385.

***SENA, Centro de Tecnología de la Información, Bogotá D.C.

Introducción

La espectroscopia¹ es el estudio del espectro luminoso de los cuerpos. Por espectroscopia se conoce el conjunto de conocimientos relativos al análisis espectroscópico.

En Física, un *espectro* es la distribución y representación gráfica de la intensidad de una radiación en función de una magnitud característica, como la longitud de onda, la frecuencia o la masa. Sus aplicaciones en Física, Química, Astronomía, Medicina, industria, etc., han mostrado una poderosa herramienta de análisis de los materiales y sustancias. El análisis de un espectro luminoso permite detectar la cantidad de radiación electromagnética absorbida y emitida por un cuerpo con base en la intensidad de la radiación incidente y su relación con los niveles de energía involucrados en una transición cuántica.

La mecánica cuántica explica cómo la luz es absorbida y emitida por los átomos. Supongamos que un gas brille calentándolo o pasando una descarga eléctrica a través de él. La luz emitida es característica de la estructura de los átomos que constituyen el gas. La espectroscopia, que es una rama de la óptica que tiene que ver con el análisis espectral, se desarrolló a partir de las investigaciones de Newton. Muchos científicos participaron en estas observaciones y se entiende que la luz emitida por un átomo se debe a sus electrones exteriores. Un átomo que absorbe energía pasa de su configuración usual, conocida como el estado estacionario, a lo que se llama el estado excitado. Después de algún tiempo finito se relaja para volver al estado estacionario y los electrones vuelven a su configuración original con respecto al núcleo, liberando el exceso de energía a menudo en la forma de luz. En estos procesos de radiación los átomos emiten o absorben cantidades discretas de energía a las cuales llamamos fotones.

La emisión o absorción de radiación electromagnética por una sustancia va acompañada de un cambio en el contenido de energía de un átomo o de una molécula y este cambio es igual a la energía de un fotón de la frecuencia apropiada. Como la mayor parte de los átomos o de las moléculas solo absorben o emiten fotones de frecuencias específicas, se deduce que en estos sistemas sólo son posibles ciertos cambios definidos de energía, en contraposición con las predicciones de la mecánica clásica.

En las primeras etapas de desarrollo de la teoría cuántica de los átomos y de las moléculas se suponía que estos cambios de energía específicos se podrían explicar mediante la adopción de condiciones cuánticas en las leyes de Newton del movimiento. Fue de esta manera como Bohr (1913) pudo explicar en cierto modo las observaciones relativas al espectro de hidrógeno atómico.

Durante el siglo 19 se descubrió que los espectros de emisión de gases luminosos constan de un gran número de líneas o bandas que aparecen a longitudes de onda características de los elementos o moléculas presentes en el gas. Al mismo tiempo, se iba haciendo cada vez más patente que estas longitudes de onda específicas constituían la clave para la comprensión de la estructura de los átomos y de las moléculas. Se encontró también que los espectros que presentan relativamente pocas líneas, a longitudes de onda bastante separadas, se asocian con la presencia de átomos, en tanto que los que constan de zonas continuas de emisión, o de muchas líneas agrupadas, formando bandas, se asocian con la presencia de moléculas. A medida que se desarrolló la espectroscopia, se fue ampliando la zona de longitudes de onda investigadas, tanto en los extremos del ultravioleta como en los del infrarrojo, encontrándose bandas o líneas adicionales en estas nuevas regiones espectrales.

Las líneas de que constan los espectros atómicos son debidas a cambios en el movimiento de los *electrones* alrededor de los núcleos atómicos. Las moléculas poseen, además, maneras en que pueden moverse o grados de libertad adicionales que pueden clasificarse como de *rotación*, cuando se produce un cambio en el espacio de la orientación de todo el conjunto de núcleos, o de *vibración*, cuando se producen cambios en las posiciones relativas de los núcleos.

El estudio de los espectros de los átomos y de las moléculas proporciona datos de gran finura aplicables al estudio detallado de su estructura. El análisis espectroscópico no sólo trata de determinar las posiciones relativas de los átomos dentro de la molécula, sino también la intensidad de las fuerzas que los mantiene unidos y la relación existente entre estas fuerzas y la distribución de los electrones en los átomos y en las moléculas.

El conocimiento teórico de los niveles de energía atómicos y moleculares se fundamenta en la teoría cuántica

¹ De acuerdo con la Real Academia Española la palabra *espectroscopia* no lleva el acento sobre la *i*.

moderna y en algunos modelos matemáticos directamente relacionados con la estructura de los correspondientes sistemas.

Los primeros ensayos de construir una teoría que permitiese explicar los fenómenos espectroscópicos y su relación con la estructura atómica y molecular se realizaron mediante las leyes de Newton de la Mecánica Clásica. Sin embargo, en seguida se pudo comprobar que estas leyes resultaban inadecuadas cuando se pretendía aplicarlas a los problemas de la mecánica atómica. La teoría cuántica moderna considera a la radiación electromagnética como constituida por fotones, cada uno de los cuales se desplaza con una velocidad constante, $c = 2,9979 \times 10^8$ m/s en el vacío, y que la energía del fotón se relaciona con su longitud de onda λ (m) en la espectroscopia óptica o su frecuencia ν (s^{-1}) en las regiones de ondas de radio y de microondas,

mediante la ecuación $\{ E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ en donde E está dada en Joule (J)).²

Dada la íntima relación existente entre los estados de energía de los átomos y de las moléculas y las frecuencias de los fotones que absorben o emiten, es muy común en espectroscopia expresar las unidades de frecuencia (ν), en m^{-1} o s^{-1} , considerándola bien como “energía” o bien como “frecuencia”.

Las medidas experimentales del contenido energético de los átomos y de las moléculas se realizan utilizando para ello una gran cantidad de métodos, con algunos de los cuales se obtiene energía de un átomo o moléculas aislados, y con otros, la energía de un mol. La cantidad de energía que absorbe un mol de un compuesto a determinada longitud de onda (λ) se llama *einstein* y es la energía de 1 mol de fotones a esa longitud de onda, 1 einstein = $2,99 \times 10^2$ KJ.

De otra parte, las energías térmicas están relacionadas con el factor de Boltzmann kT , siendo $k = 1,3805 \times 10^{-16}$ erg molécula⁻¹ (grado Kelvin)⁻¹, la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta en grados Kelvin.

Se pueden describir varios valores de la energía:

1. Baja energía; Lejano IR (Infrarrojo) → Transición rotacional, que conoce de distancias interatómicas y geometrías moleculares.
2. Alta energía; cercano IR (Infrarrojo) → transiciones rotacionales y vibracionales, que determina las constantes de fuerza.
3. Más altas; visible, UV (Ultravioleta) → transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales, que informa de los estados de enlace.

La luz violeta es más eficaz que la luz roja para producir cambios químicos y biológicos. Dentro de esta región, o sea, ultravioleta (UV) e infrarrojo (IR), el principio de la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS) involucra la absorción de radiación UV-VIS por una molécula, causando la remoción de un electrón de un estado base a un estado excitado. La longitud de onda en este proceso se encuentra entre 190 y 800 nm (nanómetros).

La espectroscopia UV-VIS es la más utilizada para la información de compuestos. Los compuestos que tengan un cromóforo o instauraciones son visibles en esta región. Un cromóforo es cualquier grupo de átomos que absorben luz independientemente de que presente color o no, aunque también puede presentar un grupo auxócromo (aumenta el color) que es el que amplía la conjugación de un cromóforo mediante la intervención de electrones no ligados. La máxima absorción se debe a la presencia de cromóforos en una molécula. Este tipo de espectroscopia sirve principalmente para el análisis de compuestos aromáticos y carboxílicos³, principalmente. Paralelo a los peligros a la salud de la radiación ultravioleta, los detectores, los recubrimientos ópticos y aún algunos materiales que filtran UV no son estables cuando están expuestos a la radiación ultravioleta. Algunos materiales presentan cambios irreversibles cuando son irradiados con UV; otros pueden regresar a su estado normal cuando la exposición es pequeña o cuando se termina.

Medida experimental de los espectros

El espectro de un producto estable se mide generalmente por absorción. No obstante, los espectros de muchos

² Joule (J), unidad de energía que equivale a un newton por metro ó $1J = 10^7 \text{erg} = 0,239 \text{cal} = 0,738 \text{pie lb.} = 0,1020 \text{kp m}$; $h = 6,626 \times 10^{-27} \text{erg-s}$ ó $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{J-s}$. es la constante de Planck.

³ Grupo químico monovalente, compuesto de un átomo de carbono, otro de hidrógeno y dos de oxígeno, que funciona en una numerosa serie de ácidos orgánicos.

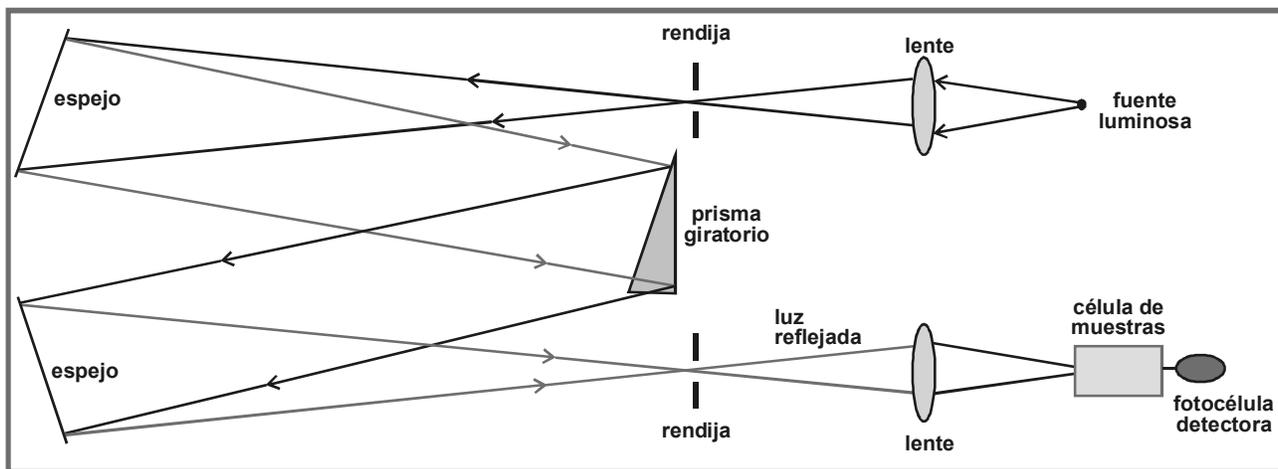


Figura 1. Espectrómetro simple para la región visible.

átomos y de moléculas biatómicas se estudian más convenientemente por emisión, e incluso para productos estables, el espectro de emisión resulta un complemento de interés de los datos de absorción.

Un aparato básico para medir un espectro de absorción consta de una fuente de luz monocromática cuya frecuencia se puede variar, una célula para contener la muestra y un detector. En las regiones de las ondas de radio y de microondas se emplean osciladores electrónicos como fuentes apropiadas.

En la figura 1 se presenta un esquema de un espectrómetro simple para absorción en las frecuencias del espectro visible.

En este aparato se mide en primer lugar la intensidad de la fuente de luz para una frecuencia dada, sin muestra, y a continuación se inserta la muestra y se determina la intensidad de la luz transmitida por ésta. Del cociente de estas dos intensidades se obtiene el porcentaje de transmisión. Con el fin de obtener un porcentaje de transmisión aceptable se deben realizar un gran número de repeticiones y de frecuencias. La mayor parte de los espectrómetros modernos comparan la intensidad de un rayo que pasa a través de la célula de la muestra con la de otro rayo que pasa a través de una célula de referencia.

La espectroscopia comprende actualmente gran número de técnicas experimentales que proporcionan datos muy exactos, aplicables al estudio detallado de la estructura y de la dinámica de los átomos y de las moléculas. Algunas de las técnicas y tipos de espectros son los siguientes:

- Espectro de emisión, el cuerpo emite luz (líneas brillantes)
- Espectro de absorción, el cuerpo absorbe luz (líneas negras)
- Espectro continuo
- Espectro visible
- Espectro ultravioleta
- Espectro de masas
- Espectros discontinuos
- Espectro de arco
- Espectro de fosforescencia
- Espectro solar
- Espectro luminoso
- Espectro de difracción
- Espectros de llama

Estos diferentes espectros se deben a las cambiantes interacciones posibles que ocurren en el átomo y se deben principalmente a:

- Interacción de Coulomb
- Interacción de Intercambio
- Interacción espín-orbital
- Interacción campo magnético externo

Resultan en consecuencia diferentes tipos de espectroscopia:

- De rayos-X
- Fototérmico
- Ultravioleta-visible
- Fotoacústico
- Raman
- Resonancia Magnética Nuclear

Una de las técnicas espectroscópicas de mayor incidencia e importancia en Medicina es la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, RMN, a la que dedicaremos la siguiente descripción.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear, RMN.

Fundamentos físicos

En primer lugar consideremos el significado de *resonancia*. Resonancia es el fenómeno por el cual se produce una vibración de frecuencia igual a otra vibración primeramente establecida. Este principio se aplica a todo tipo de movimiento ondulatorio, incluyendo el producido por el sonido, en Mecánica. De otra forma, es una consecuencia que ocurre en las transferencias de energía entre un campo magnético radiofrecuente y un núcleo colocado en un campo magnético constante suficientemente intenso para desacoplar el núcleo de sus electrones orbitales o planetarios.

Acontece una resonancia, por ejemplo, si hacemos pasar por un circuito una fuerza electromagnética oscilante sostenida por una corriente alterna. La intensidad de ésta será máxima cuando la frecuencia de la fuerza electromagnética aplicada sea igual a la frecuencia natural de oscilación del circuito, quedando entonces éste sincronizado a la frecuencia de la fuerza electromagnética aplicada.

En Química y Física es el fenómeno que se observa en una molécula a la cual pueden agregarse dos o más estructuras que sólo se diferencian por la disposición de sus electrones. Se designa también con el nombre de *mesomerismo* porque el nuevo estado de la molécula constituye un proceso intermedio entre dos estructuras normales, caracterizándose por un incremento de la estabilidad. Es un hecho en virtud del cual una molécula, ión o radical pueden tener diversas estructuras dependientes de disposiciones diversas de los electrones, y que cambian algunas propiedades.

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de RMN podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos), que se presenta en

los átomos ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . El tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones. Como los núcleos poseen carga positiva y tienen un movimiento de rotación sobre su eje el efecto de espín hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . Ver Figura 2.

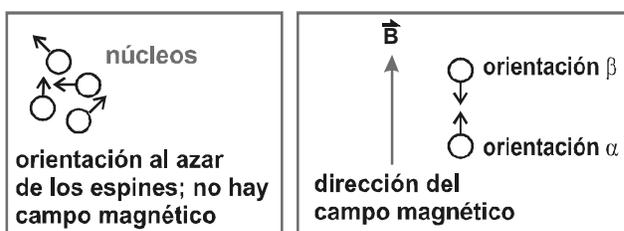


Figura 2. Disposición de los espines nucleares sin la influencia de un campo magnético y cuando está presente el campo magnético \mathbf{B} .

Existen más núcleos en el estado de espín α (debido a su menor energía) que en el β pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN.

La diferencia de energía entre los estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un impulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético. Comúnmente se utilizan frecuencias de 60MHz (60 millones de ciclos por segundo) y 100MHz. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β .

El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra en una gráfica de frecuencias vs. Intensidad, que

es el llamado *espectro de RMN*. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia (o sea, a la misma frecuencia) con la radiofrecuencia o la radiación **rf**. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación **rf** a la que son sometidos. La dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético H_0 ,

está definida por la relación
$$\Delta E = h\nu = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

donde γ se llama radio giromagnético.

El valor del radio giromagnético depende del tipo de núcleo que se está irradiando; en el caso del ^1H es de $2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$.⁴

Si el espectrómetro de RMN posee un imán potente, éste debe trabajar a una mayor frecuencia puesto que el campo magnético es proporcional a dicha frecuencia. Así, por ejemplo, un campo magnético de 14092 T requiere una frecuencia de trabajo de 600 MHz. Hoy existen espectrómetros de RMN que trabajan a 200, 300, 400, 500

y 600 MHz, lo cual permite utilizarlos de acuerdo con el propósito que sean requeridos.

Conclusión

La energía radiante es una energía emitida, transportada y recibida en forma de radiación. Como toda radiación electromagnética está relacionada con un campo eléctrico y magnético que varía periódicamente y se propaga con la velocidad de la luz y que puede ionizar, en consecuencia, los átomos constituyentes de la materia sea o no biológica. Así como su uso controlado está siendo de gran ayuda y soporte en las investigaciones médicas y terapéuticas e industriales, también puede conducir a efectos desastrosos por las modificaciones perjudiciales en las propiedades físicas y químicas de una sustancia, a consecuencia de una radiación ionizante que son fotones o cuantos de rayos X o de rayos γ (gamma), o radiación corpuscular como partículas α (alpha), β (beta), electrones, positrones, protones, neutrones, partículas pesadas, etc., capaz de producir directa o indirectamente iones, a su paso a través de la materia.

Referentes Bibliográficos

- DARRELL D. Ebbing, *Química General*, McGraw-Hill, 1996.
- EUGENE Hecht, Alfred Zajac, *Óptica*, Fondo Educativo Interamericano, S.A. 1977.
- H. Margenau, C.G. Montgomery, W.W. Watson, *Principios y Aplicaciones de la Física*, Editorial Reverté, S.A. 1960.
- JAVIER L. Collazo, *Encyclopedic Dictionary of Technical Terms*, McGraw-Hill.
- RICHARD N. Dixon, *Espectroscopia y Estructura*, Editorial Alambra, S.A. 1967.
- SOPENA Nueva Enciclopedia, Editorial Ramón Sopena, 1957.

⁴ La unidad del SI del campo magnético es el *weber por metro cuadrado* (Wb/m^2) llamado también *tesla* (T). Luego $[H_0] = T = 10^4 \text{ gauss} = \frac{\text{Wb}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{C} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}}} = \frac{\text{N}}{\text{A} \cdot \text{m}}$