

Historias de la RMN

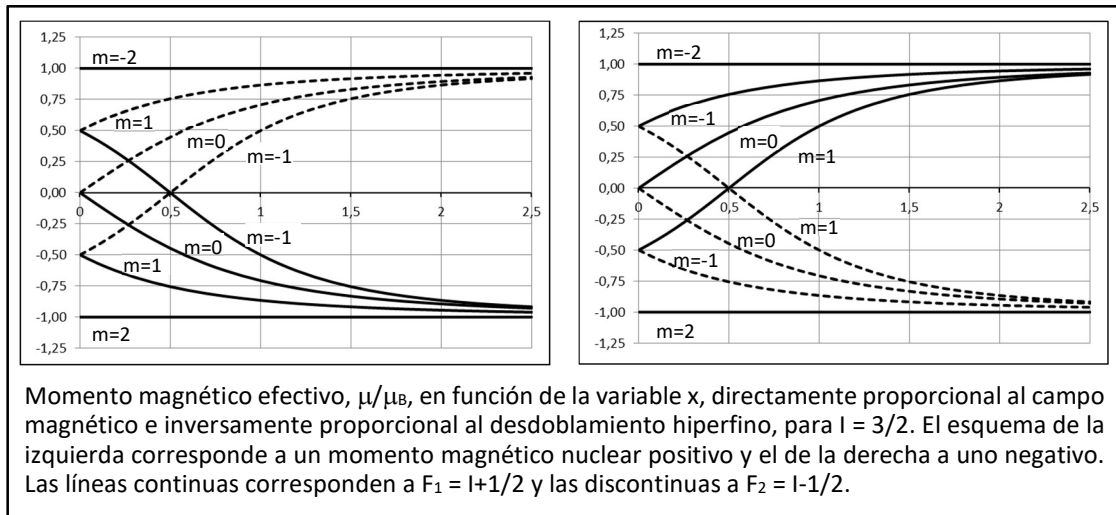
Jorge Santoro

3. Los inicios de la Resonancia Magnética Nuclear: RMN en haces moleculares

En 1933, con motivo de la llegada de los nazis al poder, Otto Stern abandonó el Instituto de Química Física de la Universidad de Hamburgo, en el que había determinado los momentos magnéticos del protón y del deuterón. El relevo en la determinación de momentos magnéticos nucleares mediante haces moleculares lo tomó Isidor Isaac Rabi. Rabi había aprendido la técnica de haces moleculares con Stern durante una estancia en Hamburgo. Rabi, que, tras graduarse en Química en la Universidad de Cornell había obtenido el doctorado en Física en la Universidad de Columbia, consiguió una beca para ampliar estudios en Europa. Estaba interesado fundamentalmente en la mecánica cuántica, de modo que inicialmente se dirigió a Zúrich donde estaba Erwin Schrödinger. Cuando éste se mudó a la Universidad de Berlín, Rabi se dirigió a Múnich a trabajar con Arnold Sommerfeld. Tras unos meses marchó a Copenhague a trabajar con Niels Bohr, que unas semanas después de su llegada le recomendó que fuera a Hamburgo a trabajar con Wolfgang Pauli. En Hamburgo, donde permaneció casi un año conoció a Stern y se interesó por el trabajo experimental, hasta el punto de que sugirió a Stern un método diferente de conseguir la deflexión de haces moleculares, método consistente en enviar el haz a través de un campo magnético homogéneo en una dirección que forma un ángulo distinto de 90° con el campo. Stern le propuso que realizara él mismo el experimento en su laboratorio. Rabi consiguió que el experimento funcionara, lo que dio lugar a su primera publicación sobre el tema (1). Tras la larga estancia en Hamburgo se dirigió a Leipzig a trabajar con Werner Heisenberg. Poco después de su llegada Heisenberg realizó una gira de conferencias por Estados Unidos y en la Universidad de Columbia le preguntaron a quién sugería que contrataran para enseñar Física Teórica. Heisenberg propuso a Rabi, que, tras unas semanas finales en Zúrich con Pauli, regresó a los Estados Unidos y se incorporó a dicha universidad en 1929.

En 1931, Rabi y Gregory Breit desarrollaron la importante fórmula Breit-Rabi (2), que mostraba cómo varía el momento magnético efectivo con la intensidad del campo magnético externo en el caso de átomos en el estado $^2S_{1/2}$. Este cambio ocurre porque en un campo magnético externo de baja intensidad el impulso angular del electrón se acopla principalmente con el impulso angular nuclear mientras que lo hace fundamentalmente con el campo magnético externo en el caso de un campo magnético intenso. Por lo tanto, para un átomo con un electrón en la capa de valencia (hidrógeno y los alcalinos) con espín nuclear I , en ausencia de campo magnético existen dos estados de energía correspondientes al impulso angular total $F_1 = I+1/2$ y $F_2 = I-1/2$, estados que difieren en energía en el valor del desdoblamiento hiperfino. En un campo magnético débil se desdoblan en $2I+2$ y $2I$ estados, respectivamente, cada uno correspondiente a un valor distinto del número cuántico magnético m . Por el contrario, si el campo magnético es muy intenso es el electrón el que determina el momento magnético efectivo, por lo que sólo hay que considerar los dos estados del espín electrónico, $+1/2$ y $-1/2$. Cada uno de ellos comprende los $2I+1$ valores del número cuántico magnético del espín nuclear. Entre ambas situaciones extremas, campo magnético nulo y campo magnético muy intenso, el momento magnético efectivo es función del número cuántico de espín nuclear, I , y del número cuántico magnético, m , además de serlo del magnetón de Bohr, μ_B , del desdoblamiento hiperfino y del campo magnético. Esto abría la posibilidad de, usando campos

magnéticos débiles, utilizar átomos para determinar mediante haces moleculares tanto el número cuántico de espín nuclear, I , como el valor del desdoblamiento hiperfino. El valor de éste último se podría obtener con mayor precisión que mediante métodos espectroscópicos. Puesto que existían teorías semiempíricas que relacionaban el desdoblamiento hiperfino con el momento magnético nuclear (3,4) también resultaba posible determinar éste.



Rabi aprovecharía este hecho para, trabajando con un campo magnético débil, determinar el momento magnético del protón (5) y del deuterón (6). Para el protón obtuvo un valor absoluto de 3,25 magnetones nucleares, un valor muy superior al de 2,5 magnetones nucleares que había obtenido Stern (7,8), y para el deuterón 0,77 magnetones nucleares. Puesto que el signo de ambos momentos era indeterminado, infirió, suponiendo aditividad, que el valor absoluto del momento magnético del neutrón debía ser o 2,5 o 4 magnetones nucleares. En estos trabajos introdujo una forma diferente de producir campos magnéticos inhomogéneos. El campo se producía haciendo pasar por dos conductores paralelos una corriente eléctrica de igual intensidad en sentido opuesto. El valor del campo magnético y de su gradiente espacial se puede calcular mediante consideraciones geométricas, lo que evitaba el complejo procedimiento de calibrado que requerían los imanes utilizados por Stern.

Su siguiente aportación fue el diseño de un método para determinar el número cuántico de espín nuclear, que inicialmente aplicó al sodio (9). El modo de hacerlo es realmente ingenioso. Inicialmente se dirige un haz a un campo magnético inhomogéneo intenso. El haz, por tanto, se divide en dos, correspondientes a los estados $\pm 1/2$ del impulso angular del espín electrónico. Mediante una rendija se selecciona tan sólo una parte estrecha de uno de los dos haces. De ese modo se tiene un haz con una velocidad casi homogénea que corresponde al espín electrónico $+1/2$ o al $-1/2$. A continuación se pasa el haz seleccionado por un segundo campo magnético inhomogéneo, pero ahora de baja intensidad. El haz se dividirá en $2I + 1$ haces, todos ellos estrechos debido a la selección de velocidades, lo que facilita la determinación del número de componentes y, con ello, del número cuántico de espín, $3/2$ en el caso del sodio. Posteriormente desarrolló otro método que denominó "momento cero", que publicó inicialmente (10) uno de sus colaboradores, Victor Cohen. Si en un experimento como el anterior se representa la intensidad del haz que no sufre una desviación por el segundo campo magnético en función de la intensidad de éste, se obtiene una función con diversos máximos equidistantes, puesto que existen valores del campo para los que el momento magnético

efectivo correspondiente a un determinado valor de m es nulo. El número N de máximos determina el número cuántico del espín nuclear, que puede ser $2N/2$ o $(2N+1)/2$. El caso de espines enteros, $2N/2$, se distingue del de espines semienteros, $(2N+1)/2$, porque el intervalo de x (proporcional al campo magnético) entre cero y el primer máximo es la mitad que entre máximos sucesivos. Los valores del campo magnético a los que se producen los máximos permiten determinar el valor del desdoblamiento hiperfino y, a partir de éste, el del momento magnético nuclear. El método sirve, por tanto, para determinar el número cuántico de espín y el momento magnético nuclear (11), salvo en los casos en los que el espín nuclear es $1/2$. También resulta imposible distinguir el caso $l = 1$ del $l = 3/2$, que solo presentan un máximo.

Valores de x para los que un subhaz no sufre deflexión, para varios valores del espín nuclear l .

l	$1/2$	1	$3/2$	2	$5/2$	3	$7/2$	4	$9/2$
x	0	$1/3$	0	$1/5$	0	$1/7$	0	$1/9$	0
			$1/2$	$3/5$	$1/3$	$3/7$	$1/4$	$3/9$	$1/5$
					$2/3$	$5/7$	$2/4$	$5/9$	$2/5$
							$3/4$	$7/9$	$3/5$
									$4/5$

La siguiente contribución de Rabi consistió en el análisis de un experimento que se había realizado en el laboratorio de Stern (12), en el que los autores, Otto Robert Frisch y Emilio Segrè, no habían tenido en cuenta el efecto del espín nuclear. El experimento es el siguiente: un haz de átomos de potasio (espín electrónico total $1/2$) atraviesa un campo magnético inhomogéneo intenso y se desdobra en dos; se selecciona uno de los haces, que atraviesa a continuación un campo magnético que cambia rápidamente de dirección y magnitud; el haz resultante se analiza mediante un segundo campo magnético inhomogéneo. Para el análisis del experimento, además de las consideraciones sobre el momento magnético efectivo derivadas de la fórmula Breit-Rabi es necesario considerar lo que ocurre en el campo magnético central. El asunto había sido tratado teóricamente por un alumno de Wolfgang Pauli, Paul Güttinger, para el caso de un campo rotatorio de intensidad constante (13) y por Ettore Majorana para un campo cuya intensidad en determinado punto se anula y luego cambia de sentido (14). En ambos casos se producen transiciones entre estados que difieren en el número cuántico magnético m . Si el campo magnético es débil en las transiciones se conserva el momento angular total, F , de modo que pueden considerarse por separado los átomos con $F_1 = l + 1/2$ y $F_2 = l - 1/2$. Rabi, además de reanalizar los datos de Frisch y Segrè utilizó esto para desarrollar un método de determinación del signo del momento magnético nuclear (15). Ahora el primer campo magnético es débil, por lo que el haz se divide en múltiples haces. Se selecciona un haz cuya desviación sea la esperada para el caso $F_2 = l - 1/2$ correspondiente a un momento magnético nuclear positivo. En el segundo campo, del tipo analizado por Güttinger, se producen transiciones del estado m al resto de estados m' , conservándose el valor de F . El haz atraviesa a continuación un tercer campo magnético, en este caso intenso, por lo que si el haz seleccionado inicialmente correspondía realmente al estado $F_2 = l - 1/2$ no se producirá una división del haz (para $F_2 = l - 1/2$ en un campo magnético intenso todos los valores de m corresponden al mismo valor de μ/μ_B , 1). Por el contrario si correspondía al estado $F_1 = l + 1/2$ el haz se dividirá en dos (para $F_1 = l + 1/2$ en un campo magnético intenso todos los valores de m corresponden a un valor de $\mu/\mu_B = 1$, excepto el $m = F_1$). En el primer caso el momento magnético nuclear es positivo, puesto que se cumple la hipótesis inicial. En el segundo caso el momento magnético nuclear es negativo.

El siguiente paso que dio Rabi fue el de volver a determinar los momentos magnéticos nucleares del hidrógeno y del deuterio, así como su signo (16). Para ello volvió a modificar el procedimiento experimental. De nuevo utilizó tres campos magnéticos: el campo A inhomogéneo de intensidad débil, el campo T rotatorio y el campo B inhomogéneo, relativamente fuerte ($x \approx 1,5$), más corto que el A y de deflexión en sentido opuesto al de A. El haz atraviesa los tres campos en el orden A, T, B. Con los campos A y T apagados, el campo B produce una deflexión del haz, por lo que un detector colocado para detectar un haz no deflectado no muestra intensidad. Si ahora se "enciende" el campo A y se va aumentando su intensidad se producen máximos en el detector cada vez que un haz producido por él se deflexa en magnitud una cantidad igual que la deflexión producida por B. Una representación de la intensidad detectada en función del campo magnético de A producirá $2I+1$ máximos, lo que inmediatamente proporciona el número cuántico de espín. Conociendo los valores del campo magnético correspondientes a los máximos se puede calcular el desdoblamiento hiperfino y, a partir de él, el momento magnético nuclear. Finalmente entra en juego el campo magnético T. Utilizando el procedimiento descrito en el párrafo anterior se determina el signo del momento magnético. Para asegurar los resultados del procedimiento Rabi no se limitó a la selección de un subhaz (F,m) sino que analizó el resultado de todos ellos. El resultado, 2,85 magnetones nucleares para el momento magnético del hidrógeno y 0,85 para el del deuterio, ambos positivos, lo obtuvo con mayor precisión que en medidas anteriores, puesto que desaparece la influencia de la distribución maxwelliana de velocidades en el haz (la velocidad es la misma en el campo A que en el campo B). Los nuevos datos discrepaban ampliamente de los que había obtenido previamente y eran similares a los que había determinado Stern (7,8). Rabi indicaba en el artículo (16) que el origen del fallo en su primera determinación no estaba claro, pero que posiblemente se debía a un error al estimar la temperatura del haz, temperatura que determina su velocidad.

Rabi fue consciente de la importancia de las transiciones producidas en el campo magnético T, por lo que realizó un análisis teórico más completo que el de Güttinger. Consideró un campo rotatorio cuyo eje de giro forma un ángulo arbitrario con respecto a la dirección del campo (17). Aunque las fórmulas obtenidas eran más generales que las de Güttinger o Majorana, el resultado era equivalente: se producen transiciones entre estados m y m' si la frecuencia de rotación del campo T es próxima a la frecuencia de Larmor. Si bien no llegó a aplicar los resultados experimentalmente utilizando el imán T, mostró que los resultados de la teoría permitían estudiar casos en los que el único momento angular a considerar es el del espín nuclear; por ejemplo, los alcalinotérreos o el neutrón. Aparentemente disponía ya de un método casi general de determinación del momento magnético nuclear. Sin embargo, como se verá más adelante, la investigación del espín nuclear siguió otros derroteros.

Además de los estudios con haces moleculares se estaban realizando intentos para medir el efecto de los momentos magnéticos nucleares en materia condensada. Cornelis Jacobus Gorter intentó en 1936 observar transiciones entre estados de espín nuclear en estado sólido. Su enfoque consistió (18) en usar la absorción de radiofrecuencia de los espines nucleares colocados en un campo magnético B_0 . Gorter sabía que deberían producirse transiciones de dipolo magnético si se aplica perpendicularmente a B_0 un campo magnético alterno, B_1 , que oscile a la frecuencia de Larmor. En el equilibrio de Boltzmann se deben producir más transiciones desde el nivel más bajo en energía, el más poblado, al más alto que a la inversa. Por tanto, el sistema de espines gana energía que, por relajación (vuelta al equilibrio de Boltzmann), se traspara al resto de grados de libertad, lo que

aumenta la temperatura de la muestra. Su plan era detectar el aumento de temperatura producido en la muestra por la absorción resonante mediante el uso de un método calorimétrico sensible que había empleado con éxito en otros estudios. Buscó la resonancia del ^1H en alumbre potásico, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, y la del ^7Li en LiF , ambos materiales cristalinos puros, a 14-20 K. Gorter esperaba un aumento de la temperatura de unos 0,3 K por minuto, que era cien veces mayor que su límite de detección. Los resultados, sin embargo, fueron negativos. Gorter consideró, correctamente, que el fallo del experimento era debido a que el tiempo de relajación espín-red era largo, con lo que se producía una saturación de los niveles; al igualarse las poblaciones de los niveles cesaba la absorción de energía. Años después volvería a intentarlo, esta vez utilizando como método de detección la dispersión anómala de la susceptibilidad magnética en las proximidades de la resonancia (19) con cristales de LiCl y KF , trabajando a la temperatura de ebullición del helio. De nuevo sin éxito. Paradójicamente la elección de Gorter de utilizar muestras muy puras eliminó la relajación debida a impurezas paramagnéticas, y su decisión de trabajar a muy baja temperatura exacerbó el problema de los elevados valores de T_1 . Unos años después Nicolaas Bloembergen determinó el tiempo de relajación T_1 en el cristal de LiCl usado por Gorter y encontró $T_1 = 600$ s a 2,1 K, mientras que para una muestra menos pura el valor de T_1 disminuía a 90 segundos (20).

Otra cuestión que resultaba de interés en esa época era la medida directa del momento magnético del neutrón. Tanto Stern como Rabi habían inferido su valor a partir de los momentos magnéticos del protón y del deuterón, suponiendo aditividad. Sin embargo, la aditividad requiere que el estado fundamental del núcleo de deuterio sea $^3\text{S}_1$, de modo que no haya contribución orbital al momento magnético total, y que la interacción protón-neutrón no modifique los valores de los momentos magnéticos individuales. Puesto que no se conocía si estas condiciones se cumplían, era necesario disponer de una medida directa. El método de haces moleculares no era adecuado en el caso de neutrones, puesto que con neutrones resultaba casi imposible obtener la colimación requerida por este tipo de experimentos. Felix Bloch, que se había interesado en la investigación del neutrón por sugerencia de Bohr, propuso otro método de determinación basado en la medida de la sección eficaz de *scattering* magnético para neutrones lentos (21). John Ray Dunning utilizó la propuesta de Bloch para determinar el signo del momento magnético del neutrón, negativo, así como un valor grosero de éste, -2 ± 1 magnetones nucleares (22). Este valor concordaba con el que se deriva de los valores obtenidos por Rabi para el hidrógeno y el deuterio (16) y con las propuestas que había realizado Robert Fox Bacher (23,24) poco después del descubrimiento del neutrón, espín 1/2 y momento magnético próximo al del protón, pero de signo contrario.

El verano de 1937 Gorter realizó una estancia en la Universidad de Michigan, interesado en la espectroscopía de microondas que se había iniciado allí. En septiembre, a su vuelta a los Países Bajos, pasó por la Universidad de Columbia para visitar el laboratorio de Rabi. Tal como lo cuenta Gorter (25) cuando vio el dispositivo experimental en el que se utilizaba un campo magnético rotatorio, el campo T, se dio cuenta de que se podía sustituir por un campo magnético homogéneo más uno transversal de radiofrecuencia. Sugirió el cambio a Rabi, pero aparentemente sin convencerlo. La versión de Rabi es ligeramente distinta tal como cuenta uno de sus biógrafos (26): *Gorter's visit was a stimulus. I knew about his work; in fact, he didn't tell us anything we didn't know. But he asked me, "Why aren't you doing it this way?" Well, I liked what we were doing, but I saw that he might go after it and we might get some competition. So I said, "Let's do it". Gorter's visit stimulated me into saying, "It's time to do it the other way"*. En todo caso en el grupo de Rabi se pusieron inmediatamente a modificar sus dispositivos experimentales, sustituyendo el campo magnético rotatorio T por un

campo magnético constante, imán C, y una espira, R, que proporcionaba el campo de radiofrecuencia (realmente una horquilla por la que circulaba corriente en sentidos opuestos en los dos tramos conductores paralelos). El 31 de enero de 1938 enviaron una carta a *Physical Review* con el título "A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment" (27). Aunque se trata de una nota corta, aparecen bien definidos los elementos básicos de la RMN. En primer lugar, la frecuencia de Larmor, proporcional al momento magnético del espín y al campo magnético, B_0 . En segundo lugar, la probabilidad de transiciones producidas por el campo de radiofrecuencia, B_1 . Aunque en el experimento se trata de un campo de radiofrecuencia oscilatorio, se pueden usar las ecuaciones de Rabi para un campo giratorio (17) sin más que considerar la mitad de la intensidad de este campo. Si bien no explicaban el motivo, esto se debe a que un campo oscilatorio se puede considerar como la suma de dos campos rotatorios de la mitad de intensidad que giran en sentidos opuestos. Tan solo el campo que gira en el sentido correcto afectará al impulso angular. La expresión que se obtiene para la probabilidad de transición contiene un denominador correspondiente a la condición de resonancia, es decir mínimo si la frecuencia del campo de radiofrecuencia coincide con la de Larmor. El experimento consiste en lo siguiente. Se ajustan los campos magnéticos A y B (con el campo C apagado) de modo que se produzca el reenfoque del haz. Utilizando una frecuencia fija de la radiofrecuencia R, se va incrementando el campo magnético C. Cuando el valor del campo magnético C cumple la condición de Larmor se producen transiciones entre valores del número cuántico magnético, m , que impiden que se produzca el reenfoque del haz. Consecuentemente la intensidad detectada en el punto de reenfoque disminuye. En la publicación aparece el primer espectro de Resonancia Magnética Nuclear, el de ${}^7\text{Li}$ en LiCl a 0,21 teslas y una frecuencia de 3,518 MHz. En la cita 3 del artículo los autores dicen: *We are very much indebted to Dr. Gorter who, when visiting our laboratory on September 1937, drew our attention to his stimulating experiments in which he attempted to measure nuclear moments by observing the rise in temperature of solids placed in a constant magnetic field on which an oscillating field was superimposed. Dr. F. Bloch has independently worked out similar ideas but for another purpose (unpublished)*. Es evidente que en 1937 habían sentido verdadera presión para llevar a cabo el experimento inmediatamente. Un par de meses después enviaron otra nota corta en la que comunicaban los valores del momento magnético de ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ y ${}^{19}\text{F}$ obtenidos con el nuevo método (28). Éstos se determinan fácilmente a partir de la frecuencia a la que se obtiene la señal de resonancia ($\omega = \gamma B_0$; $\mu = \gamma \hbar$). Establecida su prioridad tardarían un año en publicar una descripción más amplia del método (29) en la que describían con detalle el dispositivo experimental y proporcionaban valores más precisos de los momentos magnéticos de ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ y ${}^{19}\text{F}$.

En el artículo de 1939 (29) aparecen toda una serie de consideraciones adicionales a las anteriores. Los autores presentan una analogía clásica del fenómeno en la que el efecto de B_1 es el de modificar el ángulo que forma el impulso angular con B_0 , algo que luego va a ser habitual en la descripción de la RMN. Aunque en teoría el método experimental es adecuado para cualquier sistema, exponían que si existe una contribución electrónica al impulso angular total las deflexiones estarán determinadas fundamentalmente por aquél, por lo que estos sistemas no serían adecuados para la determinación del momento magnético nuclear mediante su método. Una cuestión que consideraban importante es que al utilizar un campo de radiofrecuencia oscilatorio no resulta posible determinar el signo del momento magnético nuclear. La determinación del signo requeriría trabajar con un campo de radiofrecuencia rotatorio, más difícil de utilizar experimentalmente. Puesto que el tiempo que los núcleos están sometidos al campo de radiofrecuencia es importante, incluían un cálculo de la longitud apropiada de los conductores R, que resultaba ser de unos pocos centímetros. También resultaba necesario que los efectos de los campos magnéticos inhomogéneos A y B fueran

importantes. Dado el pequeño valor de los momentos magnéticos nucleares las inhomogeneidades con las que trabajaron son extremadamente grandes, del orden de 10^5 gauss/cm, así como las longitudes de los electroimanes, algo más de 50 cm. Un asunto que no comentaron, que diferencia su experimento del de Gorter y de los posteriores experimentos de RMN en materia condensada, es que todos los espines que sufren una transición contribuyen a la señal. En el experimento de Gorter las transiciones del nivel de energía inferior al superior se ven compensadas parcialmente por las transiciones en sentido contrario, atenuando la señal. Por el contrario, en el experimento de Rabi el sentido de la transición determina el sentido del desenfoque final, pero en ambos casos se produce un desenfoque, lo que origina que la disminución observada de la señal se deba a todos los espines que cambian de estado.

Casi simultáneamente con el artículo comentado en el apartado anterior, el grupo de Rabi envió a publicar una nota (30) en la que se analizaban los espectros de H_2 , HD y D_2 a una temperatura de 78 K, lo que debía proporcionar con mayor precisión que hasta entonces los momentos magnéticos del protón y del deuterón. En el caso del H_2 encontraron para el ortohidrógeno un grupo de seis señales de resonancia, que acertadamente asignaron a la existencia del acoplamiento espín-rotación y del acoplamiento dipolar. En el para- D_2 esperaban encontrar un grupo similar de señales, si bien menos separadas del centro al ser el momento magnético del deuterio menor que el del protón y su masa mayor. Sorprendentemente la separación en este caso era seis veces mayor que la esperada. Para explicar el hecho postularon que el núcleo de deuterio poseía un momento eléctrico cuadrupolar. Posteriormente publicaron el análisis detallado de los espectros en tres extensos artículos (31-33). En ellos aparecen una serie de observaciones que, cuando se analizan considerando los posteriores desarrollos de la RMN, resultan atractivas. En efecto, el experimento se puede considerar como la actual excitación mediante un pulso selectivo, puesto que la radiofrecuencia actúa durante el corto tiempo que requiere el haz para atravesar el campo magnético homogéneo. Teniendo en cuenta esta equivalencia se comprende bien la afirmación que hacen los autores de que para obtener buenos resultados es necesario ajustar la longitud del campo magnético homogéneo (duración del pulso) y la intensidad del campo de radiofrecuencia (selectividad de la excitación). Mediante consideraciones teóricas llegaron a una fórmula que proporcionaba la anchura de la señal en condiciones óptimas. Otra consideración de más calado es que pusieron de manifiesto la importancia del acoplamiento dipolar. Respecto a éste indicaban que cuando el eje internuclear adopta cualquier dirección con igual probabilidad (impulso angular de rotación nulo en el caso de sus experimentos) la interacción se promedia a cero. De entre los efectos que pusieron de manifiesto en su estudio el que tuvo un mayor impacto fue el de la existencia de un momento cuadrupolar eléctrico en el núcleo de deuterio. En los nueve meses transcurridos entre la primera nota (30) y el artículo dedicado al espectro del D_2 (32) se publicaron diez trabajos teóricos sobre el tema, puesto que constituía un dato relevante para explicar la constitución del núcleo atómico. Finalmente hay una consideración que los autores pasaron por alto. Puesto que la interacción dipolar depende de la distancia internuclear, permite determinar ésta si se conoce el momento magnético nuclear. El grupo de Rabi, sin embargo, utilizó este hecho en sentido contrario. Conocida la distancia internuclear, el valor calculado para el momento magnético nuclear de protón a partir del acoplamiento dipolar coincidía con el obtenido del centro del multiplete del H_2 (31).

Rabi en alguno de sus artículos se refería a sus observaciones como espectro de radiofrecuencia (por las frecuencias a las que aparece el espectro y en analogía con la espectroscopía infrarroja o ultravioleta) y bautizaba su método como "molecular-beam magnetic-resonance

method". Posteriormente Gorter, en un artículo citado previamente (19), introdujo el nombre Nuclear Magnetic Resonance, si bien atribuyó la denominación a Rabi: ... *we may use an expression coined later by Rabi and speak of nuclear magnetic resonance*. El nombre ha pervivido a pesar de que la técnica actual de excitación mediante un pulso no es estrictamente de resonancia.

Como se ha comentado antes, Bloch estaba interesado en la medida del momento magnético del neutrón. Asimismo, había descubierto la posibilidad de generar transiciones de espín mediante la aplicación de radiofrecuencia en presencia de un campo magnético constante. Utilizando un método similar a la técnica de resonancia con haces moleculares logró medir, con la colaboración de Luis W. Alvarez, el momento magnético del neutrón (34). En el experimento, el papel de los campos magnéticos de desviación y reenfoque de Rabi lo desempeñaban dos placas de hierro magnetizadas, que servían para polarizar y analizar el haz de neutrones. Entre las dos placas, un campo magnético homogéneo y una bobina de radiofrecuencia provocaban transiciones de espín, como en el método de Rabi. En este caso las transiciones entre estados de espín dan lugar a una despolarización del haz de neutrones. El método aparentemente fue concebido por Bloch antes de conocer los experimentos de resonancia de Rabi (En el artículo afirma: *Sometime ago, we conceived of an experimental method which could yield quantitative data of this sort. The method was independently proposed by Gorter and Rabi, and most successfully used by the latter in his precision determinations of nuclear moments*). En una entrevista realizada en 1968 es más explícito y afirma haber concebido el experimento en el verano de 1937, época en la que había invitado a Enrico Fermi a visitar Stanford y con el que comentó el asunto (35). Sus primeros intentos fueron infructuosos (*"During the summer of 1938 a first attempt to measure the neutron moment with such an arrangement was made at Stanford by Bloch, Bradbury and Tatel, using a 200-mg Ra-Be source of neutrons. However, it was unsuccessful due to instrumental effects which were hard to discover with the small intensity available"*; cita 7 del artículo con Alvarez) pero se llevó a cabo con éxito en 1939 (el artículo de 1940 se envió a publicar en octubre de 1939). Bloch y Alvarez demostraron que los momentos del neutrón y el protón se suman para dar el del deuterón con una desviación máxima del 1%, pero las limitaciones en la medición del campo magnético impidieron una comparación más precisa. Finalmente, fue una búsqueda de un mejor método de medición de estos momentos magnéticos lo que llevaría a Bloch a tratar de observar la RMN en materia condensada.

Una última contribución de Bloch antes de que las investigaciones sobre espines nucleares se paralizaran con motivo de la Segunda Guerra Mundial fue el análisis preciso del efecto del campo de radiofrecuencia (36). Tal y como se ha visto en párrafos precedentes Rabi consideraba el campo de radiofrecuencia oscilatorio que empleaba como la suma de dos campos rotatorios que giran en sentido contrario. Uno da lugar a la resonancia, mientras que el efecto del otro se considera despreciable. Bloch hizo un análisis más detallado del asunto considerando el caso general de un campo alterno de frecuencia ω . Dicho campo se puede considerar como la suma de dos campos rotatorios de igual frecuencia, pero de sentido contrario, y de intensidad y fase diferentes. El análisis de Bloch mostraba que el efecto del campo que gira en el sentido incorrecto es el de modificar ligeramente la frecuencia de resonancia, un efecto conocido como desplazamiento Bloch-Siegert. Para relaciones B_1/B_0 pequeñas la corrección en el valor del momento magnético obtenido a partir de la frecuencia de resonancia es insignificante. Actualmente el efecto no está presente puesto que, a diferencia de lo que ocurría con la onda continua, las medidas se hacen con el campo B_1 apagado.

Referencias

1. I.I. Rabi, *Zur Methode der Ablenkung von Molekularstrahlen*, Z. Phys., 54, 190-197, 1929.
2. G. Breit, I.I. Rabi, *Measurement of Nuclear Spin*, Phys. Rev., 38, 2082-2083, 1931.
3. S. Goudsmit, *Nuclear Magnetic Moments*, Phys. Rev. 43, 636-639, 1933.
4. E. Fermi, E. Segrè, *Zur Theorie der Hyperfeinstruktur*, Z. Phys., 82, 729-749, 1933.
5. I.I. Rabi, J.M.B. Kellog, J.R. Zacharias, *The Magnetic Moment of the Proton*, Phys. Rev., 46, 157-163, 1934.
6. I.I. Rabi, J.M.B. Kellog, J.R. Zacharias, *The Magnetic Moment of the Deuteron*, Phys. Rev., 46, 163-165, 1934.
7. R. Frisch, O. Stern, *Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. I*, Z. Phys., 85, 4-15, 1933.
8. I. Estermann, O. Stern, *Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. II*, Z. Phys., 85, 17-24, 1933.
9. I.I. Rabi, V.W. Cohen, *The Nuclear Spin of Sodium*, Phys. Rev., 43, 582-583, 1933; *Measurement of Nuclear Spin by the Method of Molecular Beams. The Nuclear Spin of Sodium*, Phys. Rev., 46, 707-712, 1934.
10. V.W. Cohen, *The Nuclear Spin of Caesium*, Phys. Rev., 46, 713-717, 1934.
11. M. Fox, I.I. Rabi, *On the Nuclear Moments of Lithium, Potassium, and Sodium*, Phys. Rev., 48, 746-751, 1935.
12. R. Frisch, E. Segrè, *Über die Einstellung der Richtungsquantelung*, Z. Phys., 80, 610-616, 1933.
13. P. Güttinger, *Das Verhalten von Atomen im magnetischen Drehfeld*, Z. Phys., 73, 169-184, 1932.
14. E. Majorana, *Atomi orientati in campo magnetico variabile*, Nuovo Cimento, 9, 43-50, 1932.
15. I.I. Rabi, *On the Process of Space Quantization*, Phys. Rev., 49, 324-328, 1936.
16. J.M.B. Kellog, I.I. Rabi, J.R. Zacharias, *The gyromagnetic properties of the hydrogens*, Phys. Rev., 50, 472-481, 1936.
17. I.I. Rabi, *Space quantization in a gyrating magnetic field*, Phys. Rev., 51, 652-654, 1937.
18. C.J. Gorter, *Negative Result of an Attempt to detect Nuclear Magnetic Spins*, Physica 3, 995-998, 1936.
19. C.J. Gorter, L.J.F. Broer, *Negative Result of an Attempt to detect Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Physica, 9, 591-596, 1942.
20. N. Bloembergen, *On the Interaction of Nuclear Spins in a Crystalline Lattice*, Physica, 15, 386-426, 1949.
21. F. Bloch, *On the Magnetic Scattering of Neutrons*, Phys. Rev., 50, 259-260, 1936.
22. P.N. Powers, H. Carroll, H. Beyer, J.R. Dunning, *The Sign of the Magnetic Moment of the Neutron*, Phys. Rev., 52, 38-39, 1937.
23. R.F. Bacher, E.U. Condon, *The Spin of the Neutron*, Phys. Rev., 41, 683-685, 1932.
24. R.F. Bacher, *Note on the Magnetic Moment of the Nitrogen Nucleus*, Phys. Rev., 43, 1001-1002, 1933.
25. C.J. Gorter, *Bad Luck in Attempts To Make Scientific Discoveries*, Phys. Today, 20, 77-81, 1967.
26. J.S. Ridgen, *Rabi's Resonance Method*, en *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* (D.M. Grant, R.K. Harris, eds), Vol 1: *Historical Perspectives*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1996.
27. I.I. Rabi, J.R. Zacharias, S. Millman, P. Kusch, *A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment*, Phys. Rev., 53, 318, 1938.
28. I.I. Rabi, J.R. Zacharias, S. Millman, P. Kusch, *The Magnetic Moments of ${}^6_3\text{Li}$, ${}^7_3\text{Li}$ and ${}^{19}_9\text{F}$* , Phys. Rev., 53, 495, 1938.

29. I.I. Rabi, S. Millman, P. Kusch, J.R. Zacharias, *The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Moments*, Phys. Rev., 55, 526-535, 1939.
30. J.M.B. Kellogg, I.I. Rabi, N.F. Ramsay, J.R. Zacharias, *An Electrical Quadrupole Moment of the Deuteron*, Phys. Rev., 55, 318-319, 1939.
31. J.M.B. Kellogg, I.I. Rabi, N.F. Ramsay, J.R. Zacharias, *The Magnetic Moment of the Proton and the Deuteron. The Radiofrequency Spectra of H₂ in Various Magnetic Fields*, Phys. Rev., 56, 728-743, 1939.
32. J.M.B. Kellogg, I.I. Rabi, N.F. Ramsay, J.R. Zacharias, *An Electrical Quadrupole Moment of the Deuteron. The Radiofrequency Spectra of HD and D₂ Molecules in a Magnetic Field*, Phys. Rev., 57, 677-695, 1940.
33. N.F. Ramsay, *The Rotational Magnetic Moments of H₂, D₂ and HD Molecules. The Rotational Radiofrequency Spectra of H₂, D₂, and HD in Magnetic Fields*, Phys. Rev., 58, 226-236, 1940.
34. L. Alvarez, F. Bloch, *A Quantitative Determination of the Neutron Magnetic Moment in Absolute Nuclear Magnetons*, Phys. Rev., 57, 111-122, 1940.
35. Entrevista a Felix Bloch por Charles Weiner el 15 de agosto de 1968, Niels Bohr Library & Archives, American Institute of Physics, College Park, MD USA, <https://www.aip.org/history-programs/niels-bohr-library/oral-histories/4510>.
36. F. Bloch, A. Siegert, *Magnetic Resonance in Nonrotating Fields*, Phys. Rev., 57, 522-527, 1940.