

# Codificación Espacial Bidimensional en Sistemas Cuadrupolares con $I > 3/2$ .

R. H. ACOSTA\*, H.G. ROBERT, and D. J. PUSIOL

F.A.M.A.F. (UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA)  
CIUDAD UNIVERSITARIA (5000) CÓRDOBA - ARGENTINA  
e-mail: [acosta@famaf.fis.uncor.edu](mailto:acosta@famaf.fis.uncor.edu)

Se presenta un técnica que permite codificar información de la distribución espacial de núcleos cuadrupolares con espín  $I > 3/2$  mediante la aplicación de pulsos de radiofrecuencia (RF) a distintas frecuencias de resonancia. El tratamiento teórico utilizado para describir la respuesta de un sistema con espín  $I = 7/2$  a una secuencia de dos pulsos de RF así como los experimentos preliminares realizados para demostrar la factibilidad de utilizar este método son presentados.

A technique for encoding the spatial distribution information of quadrupolar nuclei with spin  $I > 3/2$  through the application of radiofrequency (RF) pulses at different resonance frequencies is presented. The theoretical treatment for the description of the response to a sequence of two RF pulses of a system with  $I = 7/2$  as the preliminar experiments made to show the factibility of using this method are presented.

## Introducción

Ha sido demostrado que proyecciones unidimensionales de muestras policristalinas sólidas que contienen núcleos cuadrupolares pueden ser obtenidas codificando la información espacial a través de gradientes de radiofrecuencia [1]. Este método ha sido usado principalmente para núcleos de espín  $3/2$  [2][3], los cuales poseen una sola frecuencia de resonancia.

Sistemas cuadrupolares con  $I \neq 3/2$  muestran varias resonancias. Lo que demostramos en este trabajo es la posibilidad de codificar diferentes direcciones espaciales utilizando para cada una de ellas una transición de espín. El método de codificación se basa en que si se modifican las poblaciones de un par de estados de espín aplicando un pulso resonante selectivo se altera la intensidad de toda otra transición que involucre alguno de los estados afectados. La población perturbada a  $\omega_1^0$  puede ser observada con un segundo pulso a la frecuencia  $\omega_2^0$  de la segunda transición conectada.

Una secuencia de dos pulsos de radiofrecuencia, a  $\omega_1^0$  y  $\omega_2^0$ , con gradientes de campo constante en direcciones ortogonales se aplican sucesivamente por periodos de tiempo  $t_1$  y  $t_2$  respectivamente, mientras que la señal de decaimiento libre (FID) se adquiere en un tercer intervalo,  $t$ . El experimento se repite para un conjunto completo de valores de  $t_1$  y  $t_2$  obteniendo así una señal tridimensional,  $S(t, t_1, t_2)$ , la cual contiene toda la información necesaria para reconstruir el espectro de Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN) resuelto en dos coordenadas espaciales.

## Respuesta del Sistema Cuadrupolar a un Pulso de RF.

En primer término se debe conocer la respuesta de el sistema cuadrupolar a un pulso de RF de distintas

frecuencias. Para ello usamos el formalismo de evolución de la matriz densidad introducido por Temme, Krishnan y Sanctuary [4]. Se describe al sistema en la base de espines individuales  $|IM\rangle$  y se considera que los pulsos de RCN son selectivos, es decir que produce transiciones entre dos pares de niveles  $(\pm M) \rightarrow \pm(M+1)$ , por lo tanto hace evolucionar dos submatrices  $2 \times 2$  de la matriz densidad de espín, una causando una transición  $M \rightarrow M+1$  y la otra una transición  $-(M+1) \rightarrow -M$ . Esto se conoce como formalismo espines  $I=1/2$  "ficticios".

El tratamiento se encuentra restringido a sistemas que poseen un tensor gradiente de campo eléctrico axialmente simétrico. Los operadores densidad de espín para  $I=1/2$  se puede escribir, en la base de los espines individuales, como una combinación de componentes de tensores irreducibles esféricos  $Y^{(k)q}(I)$

$$\sigma_{1/2}(t) = 1/2 [E_{1/2} + \sum_{q=1}^I Y^{(1)q}(1/2) \phi_{q,1}^1(t)],$$

donde  $\phi_{q,1}^1(t)$  es el valor de expectación de  $Y^{(1)q}(1/2)$ , donde

$$Y^{(1)0}(1/2) = i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad Y^{(1)1}(1/2) = -i\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ y}$$

$$Y^{(1)-1}(1/2) = i\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

$E_{1/2}$  es la matriz identidad  $2 \times 2$ . La dependencia temporal de las polarizaciones  $\phi_{q,1}^1(t)$  se obtiene resolviendo la ecuación de Liouville von Neumann y se

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

denota, cuando se irradia en resonancia a una frecuencia  $\omega^Q$ , por [4]

$$\sigma_{1/2}(t) = 1/2 [ E_{1/2} + \sum_{q=1}^1 \phi_0^{\pm}(0) M_q^{\pm}(-\pi/2, \beta, \omega^Q t_1) ],$$

donde  $\beta = \omega_n t_1$ ,  $\omega_n$  es la frecuencia de nutación en el sistema rotante y  $t_1$  es la duración del pulso. Las matrices  $M_q^{\pm}$  son matrices rotación 2 x 2 en el espacio bidimensional de los espines ficticios 1/2.

### Respuesta de un Sistema con I=7/2 a una Secuencia de Dos Pulsos de RF Resonantes.

En esta sección se aplica el formalismo introducido anteriormente a un sistema cuadrupolar con I=7/2, para una secuencia de dos pulsos.

Si se aplica un pulso de RF de frecuencia  $\omega_1^Q$  (correspondiente a la transición  $\pm 5/2 \rightarrow \pm 7/2$ ), de duración  $t_1$ , la matriz densidad se expresa como

$$\sigma_{7/2}(t_1) = 1/8 [ E_{7/2} + \frac{i\phi_0^{(2)}(0)}{\sqrt{149}} \begin{pmatrix} [M_0^+] & \dots & \dots \\ \vdots & \ddots & \dots \\ \vdots & \dots & [M_0^-] \end{pmatrix} ]$$

donde

$$M_0^{\pm}(\beta_1, \omega_1^Q t_1) = \begin{pmatrix} i \cos \beta_1 & i \sin \beta_1 e^{\pm i \omega_1^Q t_1} \\ i \sin \beta_1 e^{\mp i \omega_1^Q t_1} & -i \cos \beta_1 \end{pmatrix}$$

y  $\beta_1 = \omega_1 t_1$ .

Después de un intervalo de tiempo  $\tau$  del orden de varios tiempos de relajación espín-espín,  $T_2$ , la coherencia transversal se destruye y los términos fuera de la diagonal pueden despreciarse.

Al aplicar un segundo pulso de duración  $t_2$  y frecuencia  $\omega_2^Q$  (correspondiente a la transición  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$ ), la matriz densidad resultante es:

$$\sigma_{7/2}(t_1, t_2) = 1/8 [ E_{7/2} + \frac{i\phi_0^{(2)}(0)}{\sqrt{149}} \begin{pmatrix} 9i \cos \beta_1 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & [M_0^+] & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & [M_0^-] \\ \dots & \dots & \dots & \dots & 9i \cos \beta_1 \end{pmatrix} ]$$

con

$$M_0^{\pm} = \frac{9}{2} (1 + \cos \beta_1) \begin{pmatrix} \pm i \cos \beta_2 & \pm \sin \beta_2 e^{\pm i \omega_2^Q t_2} \\ \mp \sin \beta_2 e^{\mp i \omega_2^Q t_2} & \mp i \cos \beta_2 \end{pmatrix}$$

y  $\beta_2 = \omega_2 t_2$ .

La magnetización es proporcional a  $\langle I_x \rangle$ , por lo tanto sólo se necesita tomar la traza de  $\sigma_{7/2}(t_1, t_2)$  con  $Y^{(1)}(7/2)$  [5]. Luego la señal de inducción libre (FID) a un tiempo  $t$  posterior a  $t_2$  es

$$S(t_1, t_2, t) \approx \sin \omega_2^Q (t_2 + t) (1 + \cos \beta_1) \sin \beta_2. \quad (1)$$

Si la secuencia de pulsos se invierte, esto es, el primer pulso tiene una frecuencia correspondiente a la transición  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$ , y el segundo, de duración  $t_2$ , a la transición  $\pm 5/2 \rightarrow \pm 7/2$ , la FID a un tiempo  $t$  resulta

$$S(t_1, t_2, t) \approx \sin \omega_2^Q (t_2 + t) (1 + \frac{6}{21} \cos \beta_1) \sin \beta_2. \quad (2)$$

En las siguientes secciones discutiremos la utilización de (1) y (2) en la codificación espacial en una y dos dimensiones.

### Métodos de Codificación Espacial.

La secuencia de pulsos básica para codificar espacialmente en 1D utilizando dos frecuencias de transición se muestra en la Fig. 1. El primer pulso de RF, de frecuencia  $\omega_1$ , genera un campo,  $H_1(x)$ , cuya amplitud depende linealmente de la coordenada  $x$ , de esta manera se codifica la posición de los núcleos a través de la frecuencia de nutación. El segundo pulso, a la frecuencia  $\omega_2$ , genera un campo de RF homogéneo,  $H_d$ , y se usa para la detección.

La señal obtenida,  $S(t, t_1)$ , contiene la información de la distribución espacial, proyectada en una coordenada, de los núcleos cuadrupolares (codificada en  $t_1$ ) y toda la información espectroscópica (codificada en  $t$ ). Para una muestra con una distribución isotrópica de las orientaciones del gradiente de campo eléctrico, ésta es

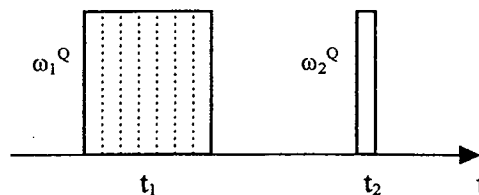


FIGURA 1: Secuencia básica de pulsos para realizar codificación espacial en dos dimensiones irradiando y detectando a dos frecuencias distintas.

$$S(t_1, t) \approx \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta \int_0^\infty dx \rho(x) H_d \sin[\omega_2^Q (t_2 + t)] (1 + \cos[\omega_1(x)t_1]) \sin[\omega_2 t_2], \quad (3)$$

donde  $H_d$  es el valor del campo magnético de la bobina detectora.

Para codificar en 2D el segundo pulso produce un gradiente de campo magnético,  $G_y$ , perpendicular al primero. Si los períodos  $t_1$  y  $t_2$  son modificados de un experimento a otro, la señal  $S(t, t_1, t_2)$ ,

$$S(t_1, t_2, t) \approx \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta \int_0^\infty dx \int_0^\infty dy \rho(x, y) H_d(y) \sin[\omega_2^0(t_2 + t)](1 + \cos[\omega_1(x)t_1]) \sin[\omega_2(y)t_2], \quad (4)$$

contiene la información de la distribución espacial bidimensional,  $\rho(x, y)$ .

### Experimentos y Resultados.

Los experimentos fueron realizados en nuestro espectrómetro de pulsos de RCN, el cual ha sido totalmente automatizado. Básicamente el equipo consiste de un sintetizador PTS Mod. 310, un amplificador Doty Mod. LN-2M, un sistema de adquisición Thurlby Mod. 524 y un receptor construido especialmente para este trabajo cuyo rango de frecuencia es 10-200 MHz.

La muestra utilizada es Trióxido de Antimonio ( $Sb_2O_3$ ) en polvo. El núcleo observado,  $^{123}Sb$ , posee espín  $7/2$ , abundancia natural del 42,75% y las frecuencias de resonancia a temperatura ambiente son de 50,20MHz ( $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ ), 100,36MHz ( $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$ ) y 150,54MHz ( $\pm 5/2 \rightarrow \pm 7/2$ ). La razón entre las frecuencias de RCN indican que  $\eta \approx 0$  para este compuesto.

A continuación se analizan dos experimentos, en el primero se demuestra que existe transferencia de modulación de una frecuencia de transición a otra y en el segundo se analiza la factibilidad de codificar información espacial de la distribución de núcleos cuadrupolares utilizando esta técnica.

#### Experimento 1.

Con objeto de comprobar la existencia de transferencia de modulación se realizaron una serie de experimentos en los cuales se irradiaba a la frecuencia de la transición  $\pm 5/2 \rightarrow \pm 7/2$  y se detectaba con un segundo pulso de RF a la frecuencia de la transición  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$ . La frecuencia del primer pulso se varió alrededor de la frecuencia de resonancia en 10KHz. Se realizaron 32 experimentos donde la variación en el ancho del primer pulso fue de  $\Delta t_1 = 10\mu s$ , el segundo pulso de  $20\mu s$ , separados por un tiempo,  $\tau = 500\mu s$  (con  $\tau \gg T_2$ ). Cada experimento fue promediado veinte veces.

En las figuras 2-4 se grafica la transformada de Fourier de las señales obtenidas vs. el ancho de pulso. Se observa que cuando se irradia en resonancia (Fig.2) aparece una modulación en la intensidad de la señal, la cual desaparece a medida que la frecuencia de irradiación del primer pulso se aleja de la resonancia (Fig. 3 y 4).

En experimentos similares realizados invirtiendo las frecuencias de irradiación y detección, las modulaciones de los espectros a 150MHz son difíciles de observar por encima del nivel de ruido ya que su amplitud se reduce considerablemente tal como lo predice la ec. 2.

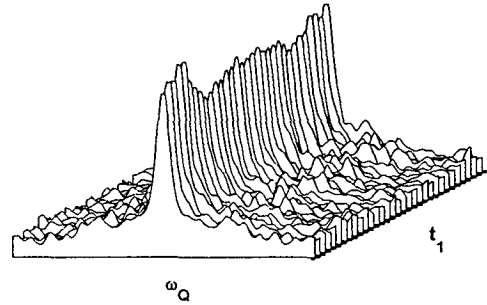


FIGURA 2: Transformada de Fourier de la señal respecto de  $t$  vs el ancho del primer pulso ( $t_1$ ) cuando la irradiación se produce en resonancia.

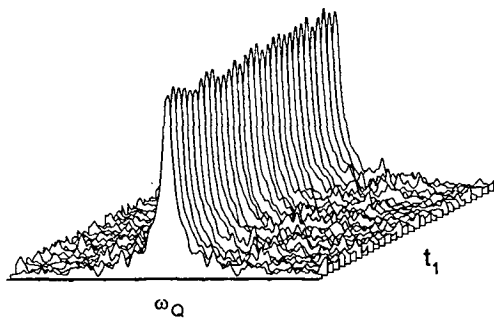


FIGURA 3: Transformada de Fourier de la señal respecto de  $t$  vs el ancho del primer pulso ( $t_1$ ) cuando la irradiación se produce 10KHz fuera de resonancia.

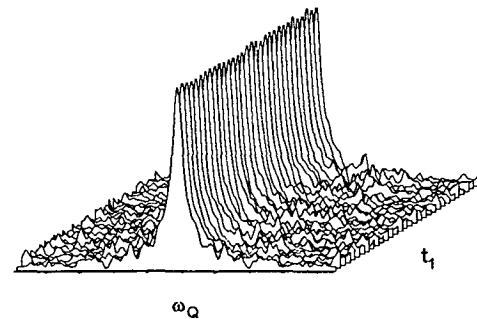


FIGURA 4: Transformada de Fourier de la señal respecto de  $t$  vs el ancho del primer pulso ( $t_1$ ) cuando la irradiación se produce 20KHz fuera de resonancia.

#### Experimento 2.

En un segundo experimento se utilizó una muestra consistente de dos rodajas de  $Sb_2O_3$  en polvo de 4mm de espesor separadas por una distancia de 2mm y de 14mm de diámetro. Se realizó el experimento convencional de codificación espacial a la frecuencia de  $\omega_1^0 = 150,536$ MHz. Variando el ancho de pulso de experimento en experimento, en  $5\mu s$ , se obtiene la pseudo-FID mostrada en la Fig. 5. Se realizaron 64 experimentos promediando quince veces cada uno. Con ésta se construyó la imagen unidimensional de la muestra

procesando los datos con el método de máxima entropía (MEM) [6] (Fig. 6)

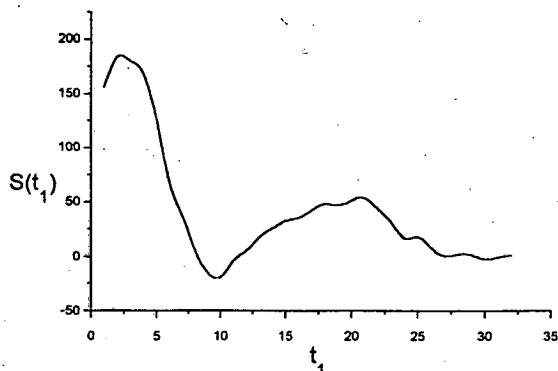


FIGURA 5: Pseudo-FID obtenida irradiando y detectando a una misma frecuencia.

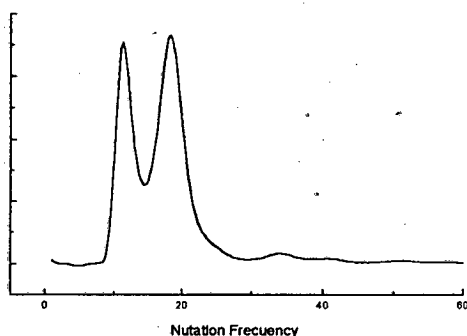


FIGURA 6: Imagen unidimensional obtenida luego de procesar la pseudo-FID de la Fig. 5 con MEM.

Luego se irradia a la misma frecuencia pero se utiliza un circuito resonante sintonizado en  $\omega_2^Q = 100,363\text{MHz}$  para la detección mediante la aplicación de un segundo pulso, de  $20\mu\text{s}$ , a esa frecuencia. La pseudo-FID resultante puede obtenerse del gráfico de las transformadas de Fourier vs el ancho de pulso de la Fig 7. La modulación observada en la intensidad de la señal responde a la ecuación 4. En ésta se observa que además de la dependencia del campo de la bobina receptora con una dirección espacial existe una componente que depende de esta misma dirección que modula la señal. En el caso de un policristal la distribución orientacional del tensor gradiente de campo eléctrico [ref] produce un acoplamiento entre los términos que dependen de las componentes espaciales, los cuales no pueden ser desacoplados con los algoritmos existentes. Actualmente, en nuestro laboratorio se están desarrollando algoritmos adecuados con los que se podrá extraer la información de la distribución espacial bidimensional de los núcleos cuadrupolares de la muestra.

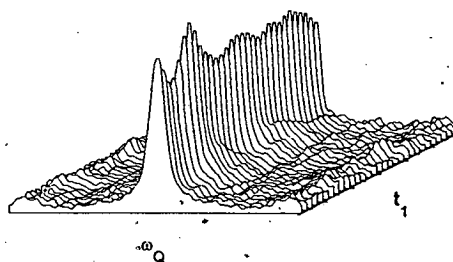


FIGURA 7: Transformada de Fourier de la señal respecto de  $t_1$  vs el ancho del primer pulso ( $t_1$ ) cuando la frecuencia de irradiación es distinta de la de detección.

### Discusión.

Se demostró la posibilidad de codificar información espacial de la distribución de núcleos cuadrupolares con un método permite desacoplar los circuitos resonantes que generan los gradientes de campo de radiofrecuencia, el cual es el mayor problema tecnológico que se presenta al realizar imágenes bidimensionales en el sistema rotante por medio de los métodos convencionales.

### Referencias

- [1] D. Hoult, *J. Magn. Reson.*, **3**, 12 (1979)
- [2] E. Rommel, P. Nickel, R. Kimmich y D. Pusiol. *J. Magn. Reson.* **91**, 630, (1991)
- [3] P. Nickel, E. Rommel, R. Kimmich y D. Pusiol, *Chem. Phys. Letters*, **183**, 34, (1991)
- [4] M. Krishnan, F. Temme y B. Sanctuary, *Mol. Phys.*, **78** (6), 1385-1404, (1993)
- [5] B. Sanctuary, *J. Magn. Reson.*, **61** (1), (1985)
- [6] H. Robert, D. Pusiol, E. Rommel y R. Kimmich, *Z. Naturforsch.*, **49a** (2), 35-41, (1994)