

Imágenes por Resonancia Cuadrupolar Nuclear Orientacionalmente Resueltas

F. Casanova^{*}, H. Robert and D. Pusiol

FaMAF(Universidad Nacional de Córdoba)
Ciudad Universitaria - (5000) Córdoba - Argentina
e-mail: Casanova@famaf.fis.uncor.edu

Se presenta una técnica que permite realizar imágenes simultáneamente de la distribución espacial de la densidad de núcleos cuadrupolares y simultáneamente de la distribución local de orientaciones entre la dirección de máximo gradiente de campo eléctrico que experimentan esos núcleos cuadrupolares y la dirección del campo de radiofrecuencia producido por la bobina. Ambas informaciones se codifican en el espectro de nutación de los espines, sin necesidad de aplicar un campo magnético externo de referencia. De esta manera la información espectroscópica contenida en el espectro de resonancia se mantiene inalterada.

A novel technique to image both spacial distribution of the quadrupole nuclei local density and the local orientation of the electric field gradient at the quadrupole sites is reported. Both spatial and orientational information are simultaneously encoded in the nutation spectrum of the NQR signal, without any external magnetic field. In this way the pure NQR spectroscopy information is preserved during the encoding process.

I. INTRODUCCIÓN

En la determinación de las propiedades físicas relacionadas con inhomogeneidades locales en materiales, no solamente es importante conocer la distribución espacial de los núcleos cuadrupolares presentes en la muestra ($\rho(x)$), sino que también lo son i) la determinación del grado local de cristalinidad y ii) la distribución de orientaciones de cristales en un policristal. El método de imágenes por Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN) ha sido recientemente propuesto para determinar $\rho(x)$ ⁽¹⁾, la distribución de temperatura⁽²⁾ y deformaciones⁽³⁾ en sólidos no metálicos. El método de codificación espacial en el sistema rotante (ρ NQRI)⁽¹⁾ es una técnica que permite obtener la distribución posicional de núcleos cuadrupolares de un sólido preservando, sin distorsionar, la información contenida en el espectro. La existencia de una distribución espacial inhomogénea de orientaciones del tensor de gradiente de campo eléctrico (GCE) en las posiciones que ocupan los núcleos cuadrupolares, o en otras palabras de los sitios físicamente no equivalentes no puede ser determinada desde el espectro de la RCN pura.

En este trabajo presentamos un método de codificación espacial-orientacional que permite resolver posicionalmente la distribución de orientaciones del GCE de la muestra.

En un experimento de RCN el campo de radiofrecuencia (RF) introduce una dirección preferencial y la intensidad efectiva del campo aplicado depende de la orientación relativa entre la dirección principal del GCE respecto a la dirección de este campo. En el caso de un GCE axialmente simétrico $\eta = 0$ la frecuencia de

nutación queda definida por $\omega_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma \text{sen} \theta H_1$; donde γ es la razón giromagnética del núcleo, H_1 es la amplitud del campo de RF y θ es el ángulo que forma la dirección principal del GCE y la dirección preferencial definida por el eje de la bobina.

Utilizando la dependencia de la frecuencia de nutación con la amplitud del campo de RF, ρ NQRI codifica espacialmente la densidad de núcleos cuadrupolares a través del espectro de nutación de los espines. La técnica se basa en la aplicación de pulsos de campo de RF con gradiente constante, con lo cual la frecuencia de nutación ω_1 varía con la posición, codificando así la densidad espacial de espines en la amplitud de la frecuencia de nutación, local. Una proyección unidimensional de la densidad de núcleos cuadrupolares en la dirección del gradiente de RF se reconstruye desde una matriz bidimensional, $S(t, t_1)$, la cual se obtiene adquiriendo la señal de inducción nuclear (FID) como función del tiempo t e incrementando sistemáticamente la duración del pulso, t_1 , en experimentos sucesivos. La señal bidimensional se convierte al dominio de frecuencias utilizando transformada de Fourier en el dominio t y métodos de deconvolución apropiados^(4,5) en el dominio t_1 . Se construye de esta forma, un espectro bidimensional $S(\omega, \omega_1)$ el cual representa la densidad de núcleos cuadrupolares correspondiente a cada frecuencia de resonancia.

El mismo principio de espectroscopia de nutación permite, utilizando ahora un campo de RF espacialmente homogéneo, codificar la distribución de orientaciones de las direcciones principales de los GCE respecto a la

^{*} Autor a quién se debe dirigir la correspondencia.

[†] Becario de CONICOR

dirección del campo de RF. Esto es posible debido a que para un valor de H_1 espacialmente constante, la frecuencia de nutación ω_1 depende únicamente del ángulo θ . Por medio de un experimento similar al de codificación espacial se adquiere la función $S(t, t_1)$ y se transforma al dominio de frecuencias aplicando transformada de Fourier bidimensional. La función $S(\omega, \omega_1)$ así obtenida, representa a la densidad de núcleos cuadrupolares con frecuencia de resonancia ω y con la orientación correspondiente a ω_1 .

Aplicando dos pulsos de campo de RF, uno espacialmente variable de duración t_1 y otro homogéneo en el espacio ocupado por la muestra de duración t_2 podemos codificar simultáneamente la información espacial-orientacional y espectroscópica a través de la señal $S(t, t_1, t_2)$. La matriz tridimensional se obtiene adquiriendo un conjunto de experimentos en los cuales se varían sistemáticamente los parámetros t_1 y t_2 mientras se adquiere la señal de inducción nuclear en el dominio temporal t . Utilizando métodos de transformación al espectro de frecuencias adecuados en los tres dominios temporales independientes t , t_1 y t_2 , obtenemos en cada uno de los dominios ω , ω_1 y ω_2 respectivamente i) la información espectroscópica, ii) la densidad de núcleos cuadrupolares y iii) la distribución de orientaciones presentes en el material.

TEORÍA

Para describir la respuesta de un ensamble de espines nucleares, que experimentan acoplamiento cuadrupolar eléctrico, a pulsos de RF es conveniente utilizar la representación interacción⁽⁶⁾. Para el cálculo de la dinámica de los espines se utiliza el conjunto de tres operadores \mathcal{L} , \mathcal{A} y \mathcal{B} ⁽⁶⁾. Estos tres operadores forman una base adecuada para describir los efectos de pulsos de RF y los períodos de evolución libre sobre la matriz densidad⁽⁷⁾.

La respuesta del sistema a dos pulsos de RF en resonancia, de duración t_1 y t_2 separados por un tiempo T , se obtiene calculando la evolución de la matriz densidad en estos tres períodos. Elegimos la condición especial en la que la intensidad del pulso de RF es suficiente como para desprestigiar otro tipo de interacciones durante la aplicación de ambos pulsos y que el intervalo T es del orden de algunos T_2 (tiempo de relajación espín-espín) y mucho menor que T_1 (tiempo de relajación espín-red s). Inmediatamente después del intervalo de irradiación t_2 se detecta la señal de inducción nuclear mientras el sistema evoluciona en presencia del hamiltoniano cuadrupolar. La señal detectada es proporcional al término

$$G(t, t_1, t_2, \Delta\omega) = \lambda \cos(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_2) \sin[(\omega - \Delta\omega)t].$$

El ángulo polar, θ , que define la orientación relativa entre el eje principal del tensor GCE y la dirección del campo es el mismo para ambas frecuencias ya que los campos de ambas bobinas son paralelos. El campo de RF del primer pulso posee un gradiente lineal, entonces la frecuencia de nutación es proporcional a la posición $\omega_1 = \alpha x \sin(\theta)$ y el campo de RF del

segundo pulso es homogéneo entonces $\omega_2 = \beta \sin(\theta)$, donde α y β son constantes de proporcionalidad.

Para obtener la señal total se tiene en cuenta la dispersión de los valores del GCE en la respuesta del sistema, para lo cual introducimos una promediación sobre la distribución $g(\Delta\omega)$ ⁽⁷⁾, donde $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ es la diferencia entre la frecuencia de irradiación y la frecuencia de resonancia, y se suman las contribuciones provenientes de cada elemento de volumen y todas las orientaciones θ del GCE, obteniendo

$$S(t, t_1, t_2) \propto W(t)F(t_1, t_2),$$

donde $W(t)$ contiene la información espectroscópica de la muestra dada por

$$W(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d(\Delta\omega)g(\Delta\omega) \sin[(\omega - \Delta\omega)t]$$

y

$$F(t_1, t_2) \propto \int_0^{\infty} dx \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \rho(x, \sin\theta) \cos(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_2)$$

donde $\rho(x, \sin\theta)$ representa a la densidad de núcleos cuadrupolares ubicados en la posición x y que forman un ángulo θ con el eje de la bobina.

Si M_1 es el número de incrementos en el intervalo t_1 y M_2 lo es en el intervalo t_2 , el experimento completo requiere $M_1 \times M_2$ pasos de codificación. El tiempo total de medición será $M_1 \times M_2 \times T_R$, donde T_R es el tiempo de espera entre cada experimento.

En aquellos experimentos donde la información espectroscópica no es relevante; por ejemplo, en objetos que poseen una única línea de resonancia, es posible utilizar un método rápido de codificación-adquisición o SEXI⁽⁷⁾ (Single Experiment Image) que permite obtener directamente la señal de nutación, la cual representa, una vez transformada al dominio de frecuencias, la densidad de núcleos cuadrupolares. El método consiste en reemplazar el pulso de codificación espacial por un tren de pulsos de RF cortos, intensos y coherentes y seguir la evolución de la magnetización en el sistema rotante, registrando la amplitud de la señal en cortos períodos de adquisición, τ , entre pulso y pulso de irradiación. Esta misma secuencia permite, aplicando ahora un campo de RF homogéneo, obtener la distribución de orientaciones presentes en la muestra, llamaremos a esta técnica OSEX (Orientational Single Experiment). Para la presente aplicación previa a la secuencia OSEX se debe aplicar el pulso de codificación espacial. Podríamos nombrar esta nueva secuencia por OSEXI (Orientational Single Experiment Image). Las amplitudes de las señales representadas como función de el número de pulsos aplicados, permite reconstruir $F(t_1, t_2)$ correspondiente al valor de t_1 aplicado. Para adquirir la pseudo-FID bidimensional completa se varía únicamente el ancho del primer pulso M_1 veces. Esta técnica permite reducir el tiempo del experimento a $M_1 \times T_R$.

La matriz de datos $F(t_1, t_2)$ se procesa utilizando transformada de Fourier coseno en el dominio t_1 y seno

en el t_2 El espectro bidimensional $F(\omega_1, \omega_2)$. representa una imagen orientacionalmente resuelta distorsionada en la dimensión ω_1 ya que a dos núcleos con la misma posición y distinta orientación le corresponden dos valores diferentes en esta dimensión. Para corregir esta distorsión se utiliza la información orientacional obtenida en la dimensión ω_2 para eliminar la dependencia de ω_1 con la orientación.

Experimento

Los experimentos que se presentan en este trabajo se realizaron en el espectrómetro de RCN totalmente automatizado construido en nuestro laboratorio. El mismo está equipado con un sintetizador PTS Mod 310, un preamplificador Doty Mod LN2M, un transmisor Kalmus LP 1000, un sistema de adquisición de datos Thurlby Mod 524 y una computadora personal AT 586. Para producir un campo de RF espacialmente variable se construyó un par de bobinas en la configuración anti-Helmholtz de 18 mm de diámetro, lo que determina una región de gradiente de campo constante comprendida entre 0.2R y 0.9R a partir de uno de los extremos de la bobina. El objeto se ubicó en esa región donde $\nabla B_{1x} \approx \text{cte.}$ $\gg \nabla B_{1y}$ y ∇B_{1z} . La bobina generadora del campo de RF homogéneo es solenoidal, de 15 mm de diámetro y 12 espiras de bobinado doble para obtener una mayor región de campo homogéneo. Las bobinas son coaxiales, con el propósito de que los respectivos campos magnéticos oscilantes sean paralelos, y pertenecen a dos circuitos resonantes diferentes sintonizados a la misma frecuencia. Por la geometría de las bobinas existe una posición relativa entre ambas tal que los circuitos se desacoplan, situación ésta necesaria para irradiar independientemente por una u otra bobina. El experimento hace necesario conmutar rápidamente entre uno y otro circuito resonante. Una llave rápida de potencia comandada por el programador de pulsos realiza esta conmutación en tiempos τ_c menores a 1 ms.

Resultados

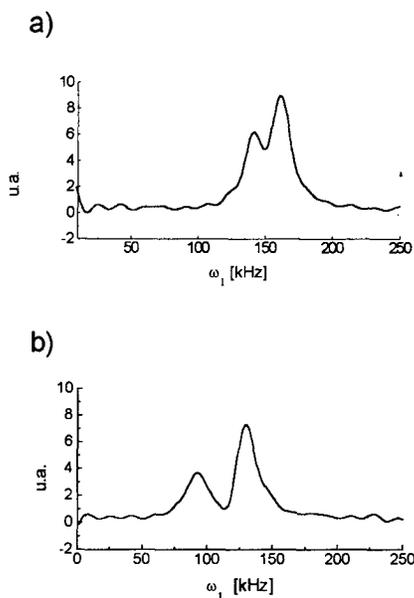
Para demostrar que en el espectro de nutación correspondiente a un campo de RF homogéneo se pueden codificar las orientaciones de las direcciones principales de los GCE se utilizó un monocristal cilíndrico de p-diclorobenceno de 5 mm de radio y 2 mm de espesor colocado en el centro de la bobina solenoidal.

En el espectro de nutación de la Fig. 1a se observan las dos líneas correspondientes a los dos sitios físicamente inequivalentes por celda que posee este compuesto⁽⁸⁾ y en la Fig. 1b se muestra el espectro de nutación obtenido después de haber rotado el objeto alrededor de una dirección perpendicular al eje de la bobina. Al rotar la muestra varían los ángulos que forman los ejes principales del tensor GCE respecto al eje de la bobina con lo cual debe variar la frecuencia de nutación y en consecuencia la posición de las líneas. Este efecto se observa claramente al comparar la Fig. 1a con la 1b. Las intensidades de las líneas en el espectro de

nutación están moduladas por un $\sin \theta$, esto se observa tanto en la figura a como en la b.

Las pseudo-FIDs de ambos experimentos fueron adquiridas por medio de OSEX utilizando pulsos de irradiación de 8 μs de duración e intervalos de detección de 35 μs . Cada espectro de frecuencias se construyó por medio de la transformada de Fourier.

Para demostrar experimentalmente la factibilidad de codificar espacialmente la distribución de orientaciones presentes en la muestra utilizamos un objeto compuesto por dos discos monocristalinos de p-diclorobenceno, cada uno de 2 mm de espesor y 12 mm de diámetro, separadas entre sí por 2 mm. Previamente se verificó que las dos orientaciones presentes en un disco resulten diferentes a las dos orientaciones presentes en el otro.



Las Fig. 1a y 1b muestran como varía el espectro de nutación correspondiente a un monocristal de p-diclorobenceno al rotar la muestra respecto de una dirección perpendicular al campo de RF homogéneo.

Una imagen orientacionalmente resuelta de esta muestra debe mostrar dos líneas en la dimensión espacial ω_1 , correspondiente a las posiciones de cada uno de los discos y dos líneas en la dimensión orientacional ω_2 para cada una de las posiciones correspondientes a las dos orientaciones presentes en cada disco.

Por lo tanto en un gráfico 2D (espacial-orientacional) correspondiente a esta muestra deben resultar cuatro picos, dos centrados en una posición espacial y los otros dos en otra.

Las coordenadas orientacionales de cada par muestran las orientaciones de cada disco. La matriz de datos bidimensional $F(t_1, t_2)$ se adquirió utilizando la

secuencia OSEXI. El tiempo de duración del primer pulso se varió 32 veces comenzando con un valor inicial de $t_1 = 10 \mu\text{s}$ y con un incremento Δt_1 de $10 \mu\text{s}$. El tiempo de separación entre el primer pulso de codificación espacial y la secuencia OSEX fue $T = 3 \text{ ms}$, la duración de los pulsos de irradiación del tren fue de $10 \mu\text{s}$, los intervalos de adquisición de $35 \mu\text{s}$ y la separación entre un experimento y el siguiente de 1.2 s . Procesando la matriz de datos $F(t_1, t_2)$ utilizando transformada de Fourier bidimensional coseno y seno respectivamente obtenemos la imagen mostrada en la figura 2. La imagen obtenida está distorsionada en la coordenada espacial, tal como se mostró en la sección 2.

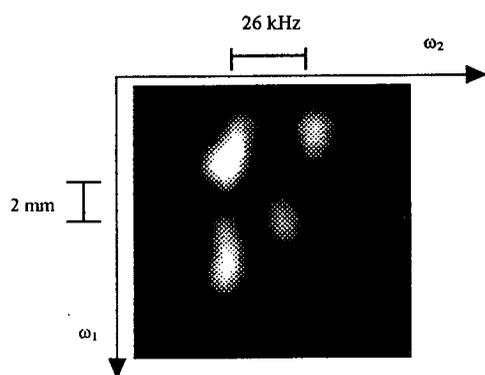


Figura 2. Transformada de Fourier de la pseudo-FID bidimensional. Se observa la distorsión en la dimensión ω_1 debida a la dependencia con la orientación. En la dimensión ω_2 aparecen las dos orientaciones presentes en cada uno de los dos discos monocristalinos.

En la figura 3 se presenta la imagen una vez corregida la distorsión en ω_1 .

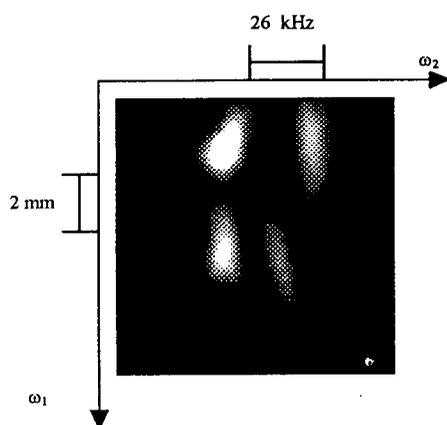


Figura 3. Imagen que proporciona la distribución de orientaciones en función de la posición obtenida eliminando la dependencia de ω_1 con la orientación utilizando la información obtenida en la dimensión ω_2 .

Los resultados obtenidos concuerdan con lo esperado para esta muestra ya que se observan claramente que las dos orientaciones presentes en cada disco aparecen centradas en sus respectivas posiciones espaciales y que las dos orientaciones presentes en uno de ellos son diferentes a las dos correspondiente al otro. En las imágenes presentadas en las figuras 2 y 3 se observa que las intensidades de las líneas están moduladas en ambas dimensiones, en ω_1 por la intensidad del campo de RF, que en la zona de ubicación de la muestra disminuye linealmente, y en ω_2 por un $\sin\theta$. Para una implementación práctica estas distorsiones deben ser corregidas.

Conclusiones

En este trabajo se demuestra que por medio de la espectroscopía de nutación bidimensional es posible codificar en el espectro de nutación simultáneamente la densidad de espines junto a las distribuciones locales de las orientaciones de la dirección de máximo gradiente de campo eléctrico en el sitio ocupado por cada espín respecto de la dirección externa proporcionada por el campo de RF de excitación. En el espectro de precesión se conserva la información espectroscópica de la RCN pura sin distorsiones.

En la práctica por medio del presente método podría ser posible ahora "seguir" la evolución de, por ejemplo, transiciones de fase que impliquen reorientaciones moleculares, reorientaciones de cadenas poliméricas, etc. La restricción física para la rapidez en la obtención de estas imágenes se basa en el valor del tiempo de relajación espín-red; para la mayoría de los sistemas moleculares éste alcanza valores del orden de 10 ms .

Referencias

- [1] E. Rommel, P. Nickel, R. Kimmich and D. Pusiol, *J. Magn. Reson.*, **91** 630 (1990).
- [2] E. Rommel, D. Pusiol, P. Nickel and R. Kimmich, *Meas. Sci. Technol.*, **2**, 866 (1991).
- [3] P. Nickel, H. Robert, R. Kimmich and D. Pusiol, *J. Magn. Reson.* **A111**, 191 (1994).
- [4] E. Rommel, R. Kimmich, H. Robert and D. Pusiol, *Meas. Sci. Technol.*, **3**, 446 (1992).
- [5] H. Robert, D. Pusiol, E. Rommel and R. Kimmich, *Z. Naturforsch.*, **49a**, 35 (1994).
- [6] J. C. Pratt, *Mol. Phys.*, **34** (2), 539, (1977).
- [7] H. Robert, A. Minuzzi and D. Pusiol, *J. Magn. Reson. A*, **118**, 189, (1996).
- [8] T. Das y E. Hahn. *Nuclear Quadrupole Resonance*. Solid State Physics, Suppl. 1. Academic Press, London/New York, (1958)