

# Codificación del espectro de nutación en la fase de la señal de RCN

F. Vaca Chávez, F. Casanova<sup>\*,\*</sup>, H. Robert y D. Pusiol

Fa.M.A.F. (Universidad Nacional de Córdoba)  
Medina Allende y Haya de la Torre (5000) Córdoba - Argentina  
e-mail: casanova@famaf.fis.uncor.edu

En este trabajo se presenta una técnica y se demuestra su factibilidad para codificar el espectro de nutación de núcleos cuadrupolares en la fase de la señal de inducción libre de Resonancia Cuadrupolar Nuclear, en lugar de hacerlo en la amplitud de la misma. Esta técnica se aplica a dos situaciones: i) medición del parámetro de asimetría del tensor de Gradiente de Campo Eléctrico y ii) en espectroscopía posicional e imágenes de núcleos cuadrupolares.

The feasibility to encode the Nuclear Quadrupolar Resonance nutation spectrum in the phase of the free induction decay signal, instead of the amplitude of the same, is reported. This technique is applied to: i) the measurement of the asymmetry parameter of the Electric Field Gradient tensor and ii) positional NQR spectroscopy and spin-density NQR imaging in the rotating frame.

## I. INTRODUCCIÓN

Las técnicas convencionales de imágenes por Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN) en el sistema rotante<sup>(1,2)</sup> ( $\rho$ -RCNI) codifican la información del espectro de nutación en la amplitud de la señal de inducción libre (FID). En Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se utiliza, además, la variante de codificación en fase como una técnica que permite incrementar la relación señal-ruido (S/N) del espectro<sup>(3)</sup>.

Rommel y otros<sup>(1,2)</sup> señalaron, en sus primeros trabajos de  $\rho$ -RCNI, que la codificación en fase no sería posible de realizar para la RCN. El argumento presentado se basa en el hecho de que un sistema cuadrupolar en equilibrio térmico no posee magnetización neta, y la aplicación de un campo de RF induce una magnetización que se encuentra alineada en la dirección del campo de RF utilizado, con lo cual, la fase relativa entre el vector magnetización y el campo de RF es siempre nula. Por esto, no es posible en los experimentos de RCN visualizar un movimiento de nutación y precesión del vector magnetización, análogo al caso de la RMN.

En el trabajo de Robert<sup>(5)</sup> se demostró teóricamente, haciendo uso del formalismo de operadores de Pratt<sup>(4)</sup>, que en la RCN sería posible la codificación en la fase de la señal. El método de codificación en fase en el sistema rotante, para la nutación de espines, requiere la aplicación de una secuencia de dos pulsos, de manera equivalente a la RMN<sup>(3)</sup>. El primer pulso de excitación de RF es de duración variable, el cual codifica la información del espectro de nutación y el segundo es un pulso de saturación (pulso de  $\pi/2$  para la RMN),  $90^\circ$  fuera de fase respecto al anterior, homogéneo sobre todo el volumen de la muestra, el cual realiza la codificación en fase.

En este trabajo se presenta la comprobación experimental de la técnica en las dos aplicaciones más importantes de la espectroscopía bidimensional por RCN:

1) *Medición del parámetro de asimetría ( $\eta$ ) del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE)*: Se aplica la secuencia de pulsos de codificación en fase por medio de una única bobina de RF, la cual genera un campo  $B_1$  uniforme.

Se lee la información sobre la señal de inducción nuclear inmediatamente después del segundo pulso.

2) *Espectroscopía posicional*, extensiva también a imágenes, en el cual se utiliza un sistema de doble bobina; una de ellas genera un campo de RF espacialmente homogéneo; y la otra, produce un gradiente constante de  $B_1$  en una dirección. Se utiliza la misma secuencia de pulsos descrita en el primer experimento, aplicando el primer pulso por la bobina de RF que provee el campo lineal y el segundo con la que produce el campo homogéneo. De esta forma se obtiene la proyección unidimensional de la densidad de núcleos cuadrupolares del objeto en la dirección del gradiente.

## II. TEORÍA

Los cálculos de la dinámica del sistema de espines se simplifican considerablemente si se utiliza el formalismo del operador densidad en la representación interacción. En el caso de RCN de núcleos con espín  $\frac{3}{2}$  es conveniente emplear el formalismo de operadores introducido por Pratt<sup>(4)</sup>,  $\mathcal{L}$ ,  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$ , para describir los efectos de pulsos de RF y evolución libre.

Si aplicamos un pulso intenso de RF de duración  $t_1$ , el operador densidad se expresa como

$$\tilde{\sigma}(t_1) \sim \mathcal{L} \cos \omega'_1 t_1 - \mathcal{B}' \sin \omega'_1 t_1, \quad (1)$$

donde  $\omega'_1 = \lambda \gamma H_1$  es la frecuencia efectiva de nutación,  $\gamma$  es la razón giromagnética de los núcleos y

\* Autor a quién se debe dirigir la correspondencia.

+ Becario de CONICOR

$$\lambda = (2a\sqrt{3})^{-1} \sqrt{(2\eta \cos \theta)^2 + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\phi)}.$$

Los ángulos polar y azimutal,  $\theta$  y  $\phi$ , definen la orientación relativa entre los ejes principales del tensor GCE y  $H_1$ .

Mientras el sistema evoluciona en presencia de la interacción cuadrupolar, el operador densidad se transforma como

$$\tilde{\sigma}(t_1, t, \Delta\omega) \sim \mathcal{L} \cos \omega'_1 t_1 - \sin \omega'_1 t_1 [\mathcal{B}' \cos \Delta\omega t - \mathcal{A}' \sin \Delta\omega t].$$

En el método convencional de codificación en amplitud se observa la señal después de la aplicación de este pulso, con lo cual la magnetización inducida es

$$G_{\theta, \phi}(t_1, t) = -\lambda \sin \omega'_1 t_1 \sin(\omega - \Delta\omega)t. \quad (2)$$

Observamos que la información en  $\omega'_1$  aparece modulando la *amplitud* de la señal.

Aplicando un segundo pulso  $90^\circ$  fuera de fase respecto al primero, inmediatamente después de éste, de duración  $t_2$  y amplitud  $H_2$ , de la ecuación (1) obtenemos

$$\tilde{\sigma}(t_1, t_2) \sim \cos \omega'_1 t_1 [\mathcal{L} \cos \omega'_2 t_2 + \mathcal{A}' \sin \omega'_2 t_2] - \mathcal{B}' \sin \omega'_1 t_1.$$

con  $\omega'_2 = \lambda \gamma H_2$ .

Luego de aplicar los dos pulsos, y mientras el sistema evoluciona libremente, la magnetización inducida viene dada por

$$G_{\theta, \phi}(t, t_1, t_2, \Delta\omega) = \lambda [\sin \omega'_2 t_2 \cos \omega'_1 t_1 \cos(\omega - \Delta\omega)t - \sin \omega'_1 t_1 \sin(\omega - \Delta\omega)t]. \quad (3)$$

Si ajustamos la duración o la intensidad del segundo pulso de modo que se satisfaga la condición  $\omega'_2 t_2 = \frac{\pi}{2}$ , entonces

$$G_{\theta, \phi}(t, t_1, \Delta\omega) = \lambda \cos[(\omega - \Delta\omega)t - \omega'_1 t_1]. \quad (4)$$

Observamos que, en este caso, la información en  $\omega'_1$  aparece modulando la *fase* de la señal, en lugar de hacerlo en la amplitud de la misma (comparar con la ec. (2)).

Existen dos problemas inherentes a esta técnica de codificación en fase: El primero se debe al hecho de que la transformada bidimensional de la señal mezcla las componentes de absorción y dispersión de los espectros, lo cual deforma la imagen. Para solucionarlo, repetimos el experimento, pero al tiempo  $t_1$  aplicamos el segundo pulso con una fase de  $270^\circ$ , y de la misma duración, con lo cual la señal observada resulta

$$G_{\theta, \phi}(t, t_1, \Delta\omega) = -\lambda \cos[(\omega - \Delta\omega)t + \omega'_1 t_1]. \quad (5)$$

Si sumamos las ecuaciones (4) y (5) obtenemos

$$\frac{G + G'}{2} = -\lambda \sin \omega'_1 t_1 \sin(\omega - \Delta\omega)t, \quad (6)$$

de donde recuperamos la codificación en la amplitud<sup>(6)</sup> dada por la ecuación (2).

El segundo es un problema particular de la RCN y proviene de la dispersión en el pulso de saturación producida por la distribución  $\theta, \phi$  de la muestra policristalina utilizada en los experimentos, por esta razón no es posible obtener la ec. (4) para un policristal.

Para solucionar esto repetimos el experimento con

la secuencia antes descrita, lo cual produce cambio en el signo del primer término de (3), o sea

$$G_{\theta, \phi}(t, t_1, t_2, \Delta\omega) = \lambda [-\sin \omega'_2 t_2 \cos \omega'_1 t_1 \cos(\omega - \Delta\omega)t - \sin \omega'_1 t_1 \sin(\omega - \Delta\omega)t]. \quad (7)$$

Si sumamos (3) y (7) volvemos a obtener (6). Esto significa que de la misma forma solucionamos los dos problemas antes mencionados. En RMN, la ventaja de utilizar la codificación en fase, con respecto a la codificación en amplitud, se ve reflejada en un aumento de  $\sqrt{2}$  en la sensibilidad (relación señal/ruido del espectro). Actualmente se está trabajando en la deducción teórica de la sensibilidad para el caso de la RCN.

Para obtener la señal completa 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  $g(\Delta\omega)$ <sup>(7)</sup>. También es necesario sumar las contribuciones proveniente de cada elemento del volumen,  $\delta v$ , localizado en la posición  $z$ , y sobre todas las posibles orientaciones  $\theta$  y  $\phi$  del GCE. Si  $\rho(z)$  describe la distribución espacial de núcleos cuadrupolares, el voltaje total inducido en la bobina receptora de RF será de la forma<sup>(7)</sup>

$$S(t, t_1) \sim W(t)F(t_1), \quad (8)$$

donde

$$W(t) = \int_0^\infty d(\Delta\omega) g(\Delta\omega) \cos[(\omega - \Delta\omega)t] \quad (9)$$

y

$$F(t_1) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \lambda \sin \omega'_1 t_1. \quad (10)$$

### III. 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, dos amplificadores de potencia Motorola 827 de 300 w combinados en paralelo, 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 0.2 R y 0.9 R a partir de uno de los extremos de la bobina. El objeto se ubicó en la región donde  $(\nabla B_1)_x \sim cte \gg (\nabla B_1)_y$  y  $(\nabla B_1)_z$ . 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. El arreglo experimental de 2 bobinas se esquematiza en la Figura 1.

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 ubicación relativa entre ambas tal que los circuitos se desacoplan. Esta situación es necesaria para irradiar independientemente por una u otra bobina.

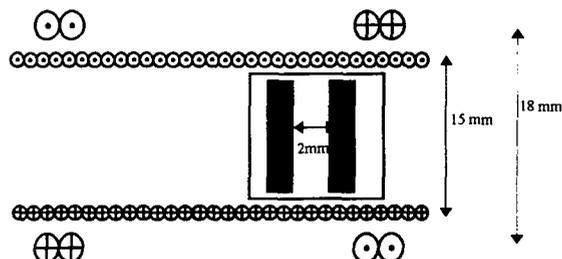


Figura 1. Representación esquemática del arreglo de bobinas utilizadas en los experimentos de este trabajo

El experimento hace necesario conmutar rápidamente durante la secuencia de irradiación entre uno y otro circuito resonante, razón por la cual se utilizaron dos transmisores y una llave conmutadora de RF comandada desde el generador de pulsos.

#### IV. RESULTADOS

Primeramente se realizaron experimentos para observar la dependencia de la fase de la señal con la duración del primer pulso. La muestra utilizada en estos experimentos fue un policristal de *p*-diclorobenceno.

La duración del primer pulso fue de  $t_1 = 8 \mu s$ , con un incremento de  $\Delta t_1 = 8 \mu s$ ; y el segundo pulso, de saturación, de  $8 \mu s$ , ambos separados por  $5 \mu s$ .

En la Figura 1a se muestra la Transformada de Fourier (TF) de una secuencia de experimentos en los cuales se varió sucesivamente la duración del primer pulso, con el segundo pulso, de saturación,  $90^\circ$  fuera de fase respecto del primero. Se observa que, de un experimento al siguiente, la fase y la amplitud varía. Estos resultados muestran que efectivamente la duración del primer pulso modula la fase del espectro, de modo que la codificación en fase es factible para la RCN.

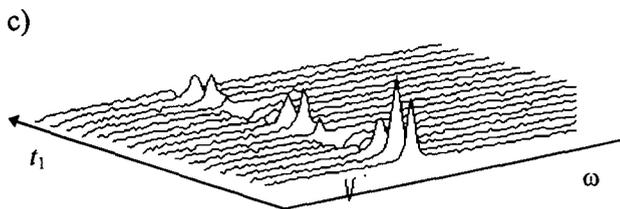
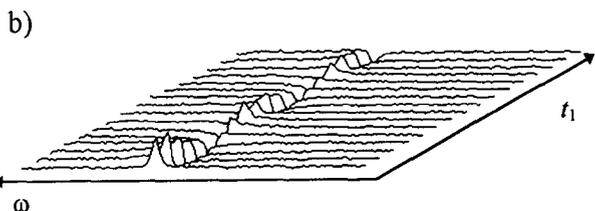
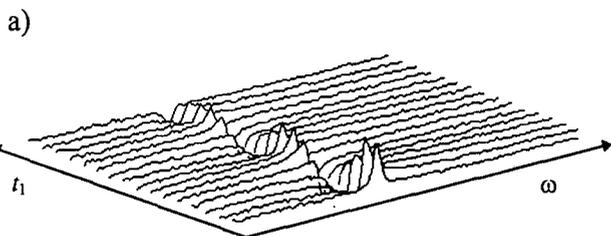


Figura 2. En a) se muestra la TF de una serie de experimentos variando la duración del primer pulso con el segundo pulso  $90^\circ$  fuera de fase y en b) con el segundo pulso  $270^\circ$  fuera de fase. c) TF de la suma de los dos experimentos anteriores.

Los compuestos utilizados en la RCN son, en general, muestras policristalinas, por lo cual, no es posible conseguir que el segundo pulso sature a cada uno de los espines de la muestra, lo cual produce que la amplitud de la señal se module, tal como se observa en la Figura 1.

El experimento de la Fig. 1b es similar al anterior, con el segundo pulso  $270^\circ$  fuera de fase. La Fig. 1c muestra la TF de la suma de las señales de los dos experimentos anteriores, en la que se observa que la fase de la señal no depende de la duración del primer pulso, y se recupera la modulación en amplitud tal como lo predice la ecuación (6).

#### Medición del Parámetro de Asimetría

En el trabajo de Harbison y otros<sup>(8)</sup> se presenta la técnica de espectroscopía de nutación para medir el parámetro de asimetría ( $\eta$ ) del tensor Gradiente de Campo Eléctrico. El método consiste en adquirir un conjunto de señales después de aplicar un pulso de campo de RF homogéneo cuya duración se varía sistemáticamente entre uno y otro experimento, obteniéndose de esta forma una función bidimensional  $S(t, t_1)$  (FID). Aplicando transformada de Fourier en la dimensión  $t$  y tomando la columna correspondiente a la frecuencia de resonancia  $\omega_0$ , se obtiene la pseudo-FID,  $S(\omega_0, t_1)$ . Procesando la pseudo-FID, nuevamente con transformada de Fourier se obtiene el espectro de nutación, que presenta las singularidades  $\nu_2$  y  $\nu_3$ , que permiten calcular  $\eta$  mediante la ecuación

$$\eta = \frac{3(\nu_3 - \nu_2)}{\nu_3 + \nu_2} \quad (11)$$

Posteriormente Robert y otros<sup>(9)</sup> demostraron que para simplificar el espectro de muestras policristalinas es conveniente utilizar el Método de Máxima Entropía, con las funciones de Bessel como base, el cual fue utilizado en este experimento.

Como aplicación del método de codificación en fase se realizaron experimentos utilizando las secuencias de pulsos descritas en la sección anterior para obtener el espectro de nutación (Figura 3) y así medir el parámetro de asimetría.

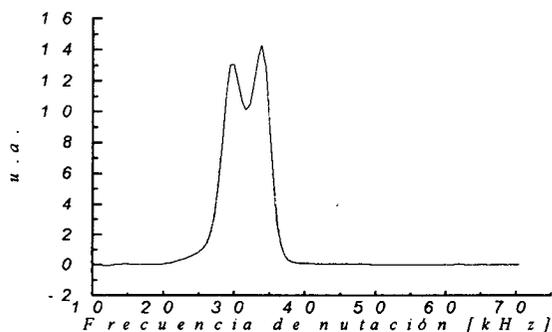


Figura 3. Espectro de nutación de una muestra policristalina de Cloruro de Cianuro.

La secuencia de pulsos se realizó con la bobina solenoidal mostrada en la Figura 1.

La muestra utilizada fue un policristal de Cloruro de Cianuro colocado en un tubo cilíndrico de 3 mm de radio y 15 mm de largo, el cual se ubicó en el centro de la bobina. La duración de los pulsos aplicados es la misma del experimento previo.

El valor del parámetro de asimetría  $\eta$  calculado desde las singularidades del espectro de la Figura 3 es 0.23, el cual coincide con los valores previamente reportados<sup>(10)</sup>.

### Espectroscopía posicional

Para aplicar la técnica de codificación en fase en la localización espacial de los núcleos cuadrupolares se utilizó un objeto compuesto por dos discos policristalinos de *p*-diclorobenceno de 2 mm de espesor y 10 mm de diámetro, separados entre sí por 2 mm. En este experimento se utilizaron los mismos parámetros de pulsos que en los experimentos anteriores.

La Figura 4 muestra la proyección unidimensional del objeto en la dirección del gradiente de  $B_1$ . En la Fig. 4a, se utilizó la técnica de codificación en amplitud y en la Fig. 4b, la codificación en la fase. Se observa que los resultados obtenidos por ambos métodos son equivalentes.

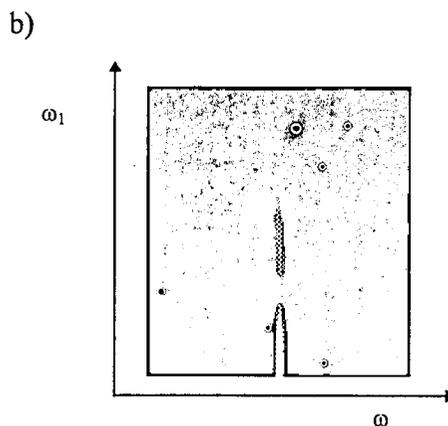
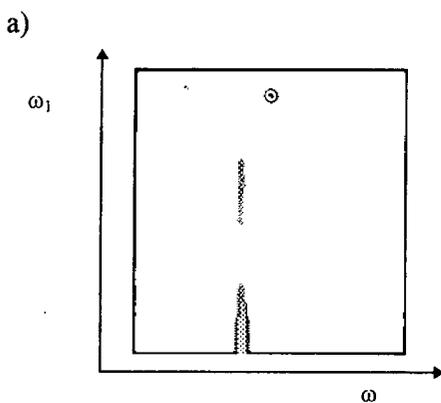


Figura 4. Proyección unidimensional de la muestra compuesta por dos discos policristalinos de *p*-diclorobenceno en la dirección del gradiente de  $B_1$  usando en a) la técnica de codificación en fase y en b) codificación en amplitud.

### V. COMENTARIOS FINALES

Entendemos que Rommel y otros<sup>(1,2)</sup> señalaron la imposibilidad de codificar el espectro de nutación en la fase de la FID, ya que pensaron que para el caso de la RCN de núcleos con espín  $\frac{3}{2}$ , la fase relativa entre el campo de RF aplicado y el vector magnetización inducida es siempre nula, independientemente de la duración del pulso de RF aplicado.

De acuerdo al esquema sugerido por Bloom y otros<sup>(11)</sup>, para el caso particular de un sistema cuadrupolar con  $\eta=0$  y muestras monocristalinas, podemos visualizar al vector magnetización resultante de un pulso como la composición de dos vectores contrarrotantes. Cada uno de ellos se describe en un sistema rotante con signos opuestos (sistemas rotante y contrarrotante), o sea que

$$\vec{M} = M_o \cos \omega_Q t \hat{x}$$

lo escribimos de la forma

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \frac{M_o}{2} [(\cos \omega_Q t \hat{x} + \text{sen } \omega_Q t \hat{y}) + (\cos \omega_Q t \hat{x} - \text{sen } \omega_Q t \hat{y})] \\ &= \vec{M}_R + \vec{M}_{CR} \end{aligned}$$

Cada vector se describe de acuerdo a la interpretación clásica de Bloch utilizada en la RMN.

Las componentes rotante y contrarrotante de la magnetización que resultan del experimento de codificación en fase descrito en este trabajo se expresan de la forma

$$\vec{M}_R = \frac{M_o}{2} [\cos(\omega_Q t + \phi) \hat{x} + \text{sen}(\omega_Q t + \phi) \hat{y}]$$

y

$$\vec{M}_{CR} = \frac{M_o}{2} [\cos(\omega_Q t + \phi) \hat{x} - \text{sen}(\omega_Q t + \phi) \hat{y}]$$

donde  $\phi$  es la fase definida por el primer pulso de codificación y está dada por  $\phi = \omega_1 t_1$ .

La magnetización observada en la RCN consiste en la superposición de las componentes  $\vec{M}_R$  y  $\vec{M}_{CR}$ , con lo cual resulta

$$\vec{M} = M_o \cos(\omega_o t + \phi) \hat{x}.$$

La ecuación anterior muestra que en el caso de la RCN la información se codifica en la fase de la "oscilación" de la magnetización y no en la fase de "precesión" del vector magnetización rotante, como ocurre en los experimentos de RMN.

#### REFERENCIAS

- 1- E. Rommel, P. Nickel, R. Kimmich y D. Pusiol. *J. Magn. Reson.*, **91**, 630-636, (1991)
- 2- E. Rommel, D. Pusiol, P. Nickel y R. Kimmich, *Meas. Sci. Technol.*, **2**, 866-871, (1991).
- 3- D. Hoult, *J. Magn. Reson.*, **3**, 12, (1979).
- 4- J. C. Pratt, *Mol. Phys.*, **34** (2), 239, (1977).
- 5- H. Robert, Espectroscopía posicional por RCN. Tesis, FaMAF, U.N.C., (1995).
- 6- A. Kumar, D. Welte and R. Ernst. *J. Magn. Reson.*, **18**, 69, (1975).
- 7- H. Robert, A. Minuzzi and D. Pusiol. *J. Magn. Reson.*, (1995).
- 8- G. S. Harbison, A. Slokenbergs and T. M. Barbara. *Chem. Phys.*, **90**, 5292, (1989).
- 9- H. Robert, D. Pusiol, E. Rommel y R. Kimmich, *Z. Naturforsch.* **49a** (2), 35-41, (1994).
- 10- H. Robert y D. Pusiol, *J. Chem. Phys.*, (En prensa), (1996).
- 11- M. Bloom, E. Hahn and B. Herzog. *Phys. Rev.*, **97**(6), 1699-1708, (1955).