

Estimulación externa de la dinámica molecular en ferrogelatinas a través de interacción magneto-mecánica.

F. Bonetto, E. Anardo, y D. Pusiol

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

En el presente trabajo se estudia la influencia de la aplicación de un campo magnético externo dependiente del tiempo sobre el tiempo de relajación espín-red de gelatina dopada con nanopartículas ferromagnéticas (ferrogelatina). Por comparación se estudia el mismo efecto en la misma muestra sin dopantes. Ya que el efecto estudiado es máximo cuando la frecuencia de la perturbación y la de Larmor son coincidentes, la evolución de la magnetización contiene información acerca de dos procesos: la relajación espín-red y la absorción de energía por parte de los espines del campo perturbador. Como se está interesado en procesos dinámicos externamente inducidos (observables a través de la relajación espín-red) se debieron discriminar ambos efectos. Para estudiar este fenómeno se utilizó la técnica de ciclaje rápido de campo magnético combinado con una perturbación magnética sinusoidal de baja frecuencia.

In this letter we report a study about the influence of an external AC magnetic perturbation in the spin-lattice relaxation time of nano-size ferromagnetic doped gelatins (ferrogelatin). For comparison, we studied the same effect in a sample without dopants. Because of the effect we are interested is maximum when the perturbation and Larmor frequencies are coincident, the evolution of the proton magnetization contains information about two processes: the spin-lattice relaxation and spin energy absorption from the perturbing magnetic field. As we were only interested in externally induced dynamical processes (observable through the proton spin-lattice relaxation), we had to discriminate both effects. Fast field cycling NMR experiments combined with sinusoidal magnetic low frequency perturbation were used to study these phenomena.

I- INTRODUCCIÓN

El tiempo de relajación T_1 es una constante temporal que caracteriza la manera en que los núcleos alcanzan su magnetización de equilibrio a través de procesos de relajación que involucran a los mismos espines nucleares y a la red (que incluye todos los grados de libertad excepto los grados de libertad de espín).

Por otro lado, los materiales que presentan mesofases tales como los cristales líquidos y algunos sistemas biológicos, poseen procesos dinámicos colectivos propios que no están presentes en la fase líquida ni en el sólido cristalino. Tal es el caso de las denominadas fluctuaciones de orden, que son modos colectivos originados en las fluctuaciones térmicas del ordenamiento orientacional característico de tales mesofases.

Además se demostró que las moléculas de cristal líquido son más fácilmente orientables en un campo magnético, cuando el material se dopa con partículas magnéticas. Este último tipo de material es conocido como ferronemático.

De todo lo expuesto hasta aquí podría inferirse que la aplicación de un campo magnético externo dependiente del tiempo sería capaz de influir en la dinámica del sistema. Se supone que el campo magnético externo aplicado interactúa directamente con las partículas magnéticas, y por intermedio de éstas con las moléculas del sistema. De esta manera, se espera que este efecto se refleje en un cambio en la velocidad de relajación espín-red a aquellas frecuencias de Larmor que se correspondan con los modos excitados. Además esta perturbación podría producir cambios en las propiedades físicas del compuesto.

El estudio del comportamiento de la dinámica molecular ante estimulaciones externas puede ser útil para modular o desencadenar procesos dinámicos a voluntad, y en consecuencia, tener control sobre las propiedades viscoelásticas

del material. De esta manera los resultados arrojados por este experimento podrían tener futuras aplicaciones tecnológicas.

Antecedentes

La naturaleza de los procesos dinámicos arriba mencionados en cristales líquidos termotrópicos fue estudiada por diferentes grupos de investigación desde la década del 60 (1), aunque actualmente se continúa trabajando en este tema (2).

Se espera que la densidad espectral esté influenciada fuertemente por el factor de estructura orientacional (3) y consecuentemente afecte de manera efectiva al ritmo de relajación espín-red. El origen de este efecto es debido a las restricciones geométricas y a los desplazamientos de las moléculas.

Aunque no se conoce de la existencia de trabajos directamente relacionados con el presente, existen algunos con cierta relación tales como el de Miklos Zrinyi (4) quien dopa distintos polímeros con partículas magnéticas y estudia su respuesta mecánica en frecuencia; y como el de Dumont, Jeener y Broekaert (5) que logran acelerar el proceso de relajación magnética nuclear mediante una "vibración rotacional" en una muestra sólida cristalina.

II- DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO

Luego de polarizar la muestra en un campo de 16 MHz (en unidades de frecuencia de Larmor de protones), se desmagnetizó la misma en forma adiabática a un campo de 12 kHz. Simultáneamente a todo el proceso se le aplicó un campo magnético alterno de 12 KHz perpendicular a aquel, y cuya amplitud fue del orden de la del campo Zeeman. Se midió la

evolución de la magnetización como función de la cantidad de tiempo en que se tenía a la muestra bajo la influencia de los campos arriba mencionados; y, a partir de esta medición, se obtuvo el tiempo de relajación espín-red.

La secuencia de campo magnético a la que se sometió la muestra puede apreciarse en la Figura 1.

Se realizó esta experiencia utilizando distintas muestras tales como gelatina porcina dopada con partículas magnéticas y la misma muestra sin dopar con distintas concentraciones de agua.

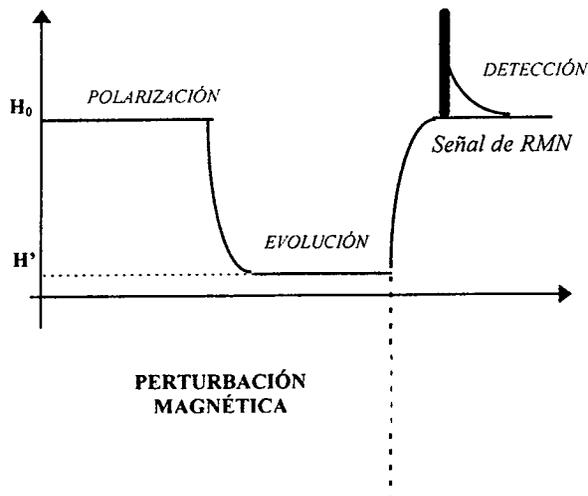


Figura 1: Secuencia de campo magnético aplicada a la muestra

La función que se pretendía ejerciera el campo magnético perpendicular al Zeeman era sólo la de excitar las moléculas indirectamente a través de las partículas magnéticas; sin embargo, como se aplica en resonancia, produce además, transiciones en las poblaciones de los niveles de energía Zeeman. Por ello, luego de un tiempo que depende de la magnitud del campo aplicado, se produce la destrucción completa de la magnetización. En consecuencia, no puede medirse en forma directa el T_1 a partir de la curva de evolución de la magnetización.

Por ello se decidió comenzar esta investigación poniendo a punto una técnica experimental que permitiera discriminar los dos procesos involucrados. En este trabajo se muestra que, bajo ciertas suposiciones, estos efectos se pueden discriminar y así, poder determinar el tiempo de relajación de las muestras a las que se le aplicó la perturbación.

Estudios previos mostraron que la respuesta en frecuencia de sistemas dopados con similares características a los utilizados en este trabajo está limitada a unos 50 KHz [4].

La técnica de RMN con ciclaje rápido de campo magnético es la apropiada para el rango de frecuencias arriba mencionado.

Esta técnica básicamente consiste en polarizar la muestra en un campo Zeeman alto, dejarla relajar en un campo bajo y luego detectar, a campo alto nuevamente, la magnetización remanente. Uno de los problemas que surgen de la aplicación de esta técnica es hacer que no haya pérdida de magnetización ni remagnetización en los flancos descendentes y ascendentes del campo magnético, respectivamente. Por supuesto, este problema presenta mayor magnitud cuanto menor es el T_1 de la muestra empleada.

Sin embargo, estos problemas en gran medida han sido resueltos. El espectrómetro utilizado (6) en el presente trabajo emplea un sistema de llaves electrónicas que permiten transiciones del orden del milisegundo, lo que implica que el T_1 de la muestra empleada no puede ser inferior al milisegundo.

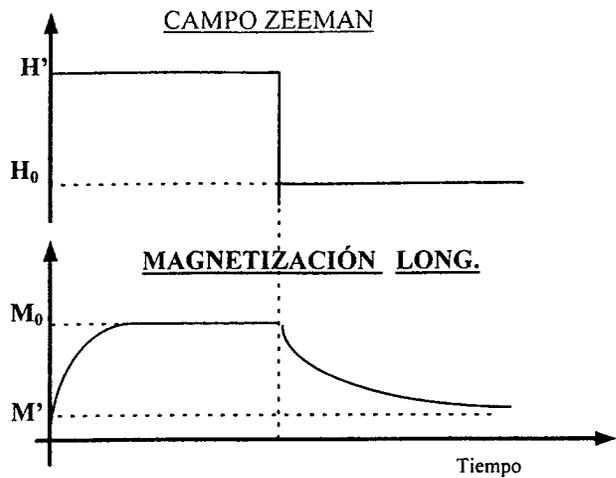


Figura 2: Evolución de la magnetización durante el ciclo de campo magnético.

Para realizar el presente trabajo, se utilizaron unas bobinas ya instaladas en el espectrómetro descrito anteriormente convenientemente colocadas para producir el campo de audiofrecuencia. El voltaje provino de un generador de onda conectado a un amplificador de audio.

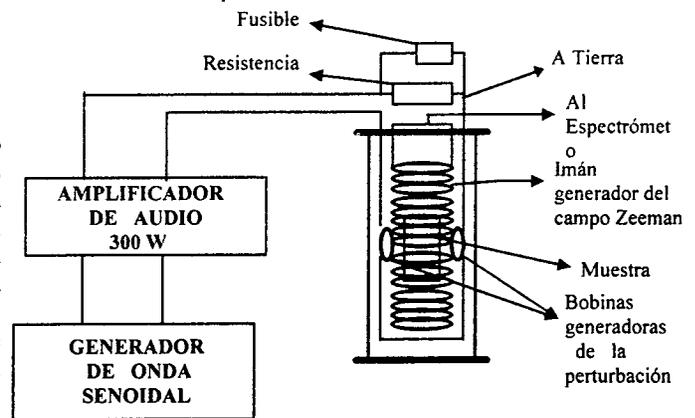


Figura 3: Diagrama de la manera en que fueron aplicados los campos sobre la muestra en la experiencia.

La secuencia de campo magnético a la que fue sometida la muestra consistió de tres etapas (véase figura 1):

Polarización: durante este período la magnetización se relaja a su valor de equilibrio con el campo Zeeman intenso de polarización. La perturbación no afecta el valor final de la magnetización ya que está completamente fuera de resonancia y afecta sólo débilmente al sistema molecular pues la amplitud del campo Zeeman es mucho mayor que la del campo de audiofrecuencia.

Evolución: el campo Zeeman se conmuta a un valor comparable al del campo de audiofrecuencia. De esta manera, el campo total ya no es paralelo al campo Zeeman y produce una cupla tau sobre las partículas magnéticas dado por:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}$$

Por lo que, si la frecuencia de la perturbación no es demasiado alta, y la rigidez mecánica del medio en que las partículas están insertas lo permite, los momentos magnéticos de los dopantes efectúan un movimiento periódico (véase figura 6) que influye

en la dinámica del sistema y, en consecuencia se presume que también influya en la velocidad de relajación espín-red.

Detección: finalmente el campo Zeeman se conmuta al valor de detección de la señal nuclear y la perturbación se apaga para no afectar la adquisición.

III - TRATAMIENTO TEÓRICO

Discriminación de los efectos de saturación y relajación

Cuando la perturbación se encuentra apagada, el comportamiento de la magnetización en función del tiempo es exponencial. A éste proceso se lo denomina relajación, debido a que el sistema de espines se "relaja" a la magnetización de equilibrio dada, como función del campo magnético y la temperatura de la red, según la ley de Curie.

Cuando la perturbación está encendida, superpuesto al fenómeno de relajación se produce otro efecto, el de absorción de energía del campo perturbador por parte del sistema de espines, pues se aplica en resonancia por lo que se inducen transiciones en los distintos niveles Zeeman. En este último caso, el comportamiento de la magnetización no es exponencial. Cuando sólo se considera el proceso de relajación, se obtiene:

$$M_z(t) = M + (M_0 - M) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)$$

Si ahora consideramos tanto el proceso de relajación como el de absorción de energía por parte de los espines durante la perturbación se obtiene:

$$M_z(t) = \left[M + (M_0 - M) \exp\left(-\frac{t}{T_{1r}}\right) \right] g(t)$$

donde $M_z(t)$ es la magnetización obtenida a lo largo del eje y $g(t)$ es una función del tiempo. Esta última expresión es correcta porque matemáticamente siempre es posible escribir dos funciones como producto de otras dos. Y aquí T_{1r} es el tiempo de relajación espín-red en el sistema rotante pues la perturbación está aplicada y el cambio en el campo magnético es adiabático.

Observaciones acerca de $g(t)$:

- $g(t) = 1$ cuando la perturbación no está encendida.
- $g(t=0) = 1$, pues la perturbación todavía no ha actuado.
- $0 \leq g(t) \leq 1$, pues la perturbación produce transiciones mayormente desde los niveles más poblados a los menos poblados, por lo que, para un tiempo dado, la magnetización es menor que si la perturbación estuviera apagada.

Supongamos que ahora se tiene el gel dopado con partículas magnéticas y se mide la magnetización sin aplicar la perturbación. Luego:

$$M_z^1(t) = M_1 + (M_{01} - M_1) \exp\left(-\frac{t}{T_1^1}\right)$$

donde T_1^1 es el tiempo de relajación espín-red del gel dopado. Supongamos que ahora se le aplica la perturbación transversal. Por un lado, si el efecto que se pretende observar se produce, hay una variación en el T_{1r} y también hay absorción de energía por parte de los espines, por lo tanto, si el efecto está presente:

$$M_z^{2p}(t) = \left[M_1 + (M_{01} - M_1) \exp\left(-\frac{t}{T_{1r}^1 + \Delta T_{1r}}\right) \right] g_1(t)$$

Si ahora se mide la magnetización para el mismo gel pero sin las partículas dopantes y sin aplicar la perturbación se obtiene:

$$M_z^2(t) = M_2 + (M_{02} - M_2) \exp\left(-\frac{t}{T_1^2}\right)$$

donde T_1^2 es el tiempo de relajación espín-red para el gel sin dopar. Si ahora se le aplica la perturbación al gel sin dopar, no debería cambiar el T_{1r} , pero si debe haber absorción de energía por parte de los espines. De aquí:

$$M_z^{2p}(t) = \left[M_2 + (M_{02} - M_2) \exp\left(-\frac{t}{T_{1r}^2}\right) \right] g_2(t)$$

Si se elige la función de prueba:

$$h(t) = \frac{M_z^{1p}(t) M_z^2(t)}{M_z^1(t) M_z^{2p}(t)}$$

y si por simplicidad se supone $T_{1r} = T_1^1$, $T_{2r} = T_1^2$

$g_1(t) = \alpha g_2(t)$ se obtiene:

$$h(t) = \alpha \frac{\left[M_2 + (M_{02} - M_2) \exp\left(-\frac{t}{T_{1r}^2}\right) \right] \left[M_1 + (M_{01} - M_1) \exp\left(-\frac{t}{T_{1r}^1 + \Delta T_{1r}}\right) \right]}{\left[M_1 + (M_{01} - M_1) \exp\left(-\frac{t}{T_{1r}^1}\right) \right] \left[M_2 + (M_{02} - M_2) \exp\left(-\frac{t}{T_{1r}^2}\right) \right]}$$

Curvas de $h(t)$ teóricas con valores fijos de $M_{01,2}$ y $M_{1,2}$ y distintos valores de ΔT_1 pueden observarse en la figura 4.

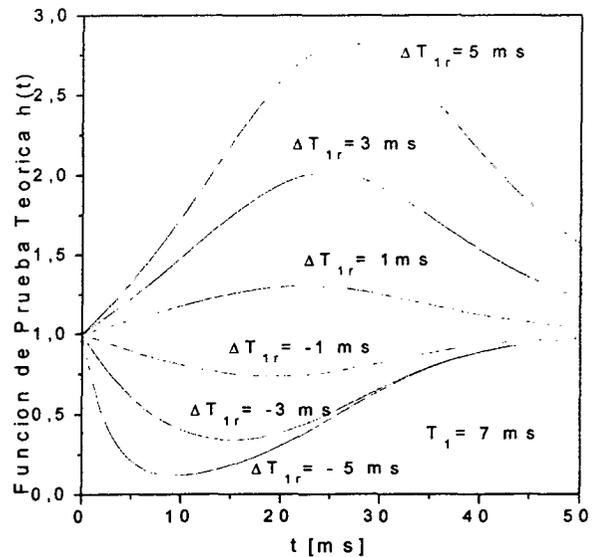


Figura 4: Curvas teóricas de $h(t)$ para distintos valores de ΔT_1 .

Por lo que, al no depender de $g(t)$ la función $h(t)$ contiene información sólo acerca de la relajación. Pero $h(t)$ se puede obtener experimentalmente (pues las cantidades que la definen pueden obtenerse experimentalmente) y, por lo tanto, si el efecto se produce realmente, se debe obtener un $h(t)$ de la forma obtenida en la ecuación anterior

En el desarrollo anterior quedan distintos puntos por discutir, tales como:

- Qué relación existe entre $g(t)$ y la probabilidad de transición entre las distintas poblaciones de los niveles Zeeman.

- Cuán simplificada es la suposición $g_1(t) = g_2(t)$ y qué implica físicamente.
- Qué consecuencias traería sobre $h(t)$ el hecho que $g_1(t)$ y $g_2(t)$ sean diferentes.

Curvas Obtenidas

Las curvas de magnetización en función del tiempo para el gel dopado cuando se aplican la perturbación y cuando está ausente la misma se muestran observarse en la figura 5. En ésta figura puede observarse también la manera en que la magnetización se destruye cuando se aplica la perturbación y en el tiempo en que ello ocurre.

La forma funcional del ajuste de esta curva se denomina sigmoideal y tiene la forma:

$$M(t) = a + \frac{b}{1 + \exp\left(-\frac{t-c}{d}\right)}$$

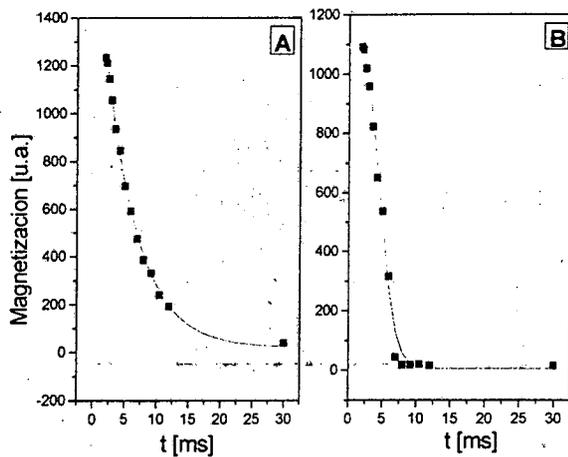


Figura 5: Curvas de magnetización en función del tiempo obtenidas para el gel dopado cuando la perturbación está encendida (B) y cuando la misma está ausente (A).

Una tabla con los valores experimentales obtenidos se muestra a continuación.

	Experimento 1	Experimento 2
T_1^1 [ms]	5.1	7.5
$T_{1,r}^1 + \Delta T_{1,r}$ [ms]	2.1	23.0
T_1^2 [ms]	21.4	30.0
$T_{1,r}^2$ [ms]	26.7	40.0
α	1.6	1.0
\overline{M}_1 [a.u.]	19.6	29.1
\overline{M}_1 [a.u.]	1844	80.2
\overline{M}_2 [a.u.]	18.1	5.5
\overline{M}_2 [a.u.]	1241	81.9

Donde $\overline{M}_1 = M_{01} - M_1$ y $\overline{M}_2 = M_{02} - M_2$

Las distintas funciones de prueba $h(t)$ obtenidas experimentalmente para el gel dopado y el mismo gel sin dopar pueden observarse en las figuras 6 y 7.

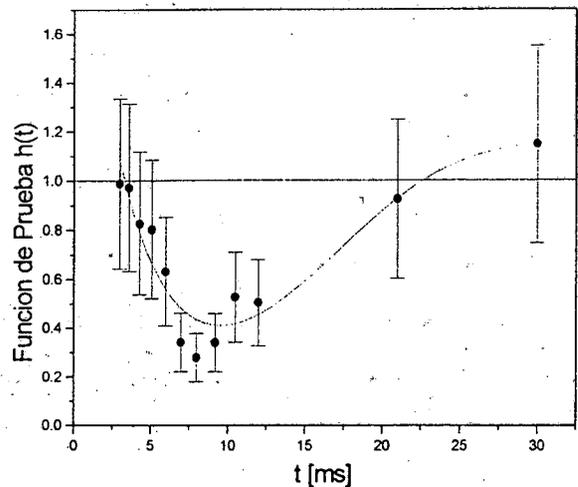


Figura 6: Curva experimental de $h(t)$ obtenida para el ferrogel.

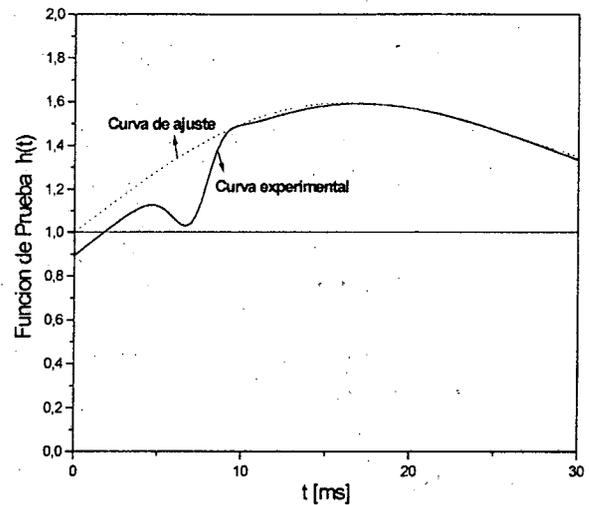


Figura 7: Curva experimental de $h(t)$ para el gel sin dopar.

IV- DISCUSION

Las funciones teóricas que mejor ajustan las curvas experimentales para el gel dopado y sin dopar pueden observarse en las figuras 6 y 7 respectivamente; los parámetros de estas curvas pueden observarse en la tabla anterior a estas figuras. Para obtenerlas, se fijaron los valores de M_{01} y M_1 , M_{02} y M_2 de manera que coincidieran con los valores experimentales obtenidos.

El valor de T_1 se fijó de manera que coincida con el valor obtenido y se fue variando ΔT_1 hasta obtener la curva que más se ajuste a la curva obtenida experimentalmente.

De los ajustes de las curvas y de su comparación con las curvas teóricas de la figura 4, se puede apreciar que en el caso del gel dopado con partículas magnéticas se produce un acortamiento del tiempo de relajación espín-red $T_{1,r}$. Al no observarse dicho efecto en la muestra de gel sin dopar se concluye que dicho acortamiento se debe únicamente a la perturbación aplicada.

El acortamiento en el $T_{1,r}$ es de aproximadamente un 50% del valor obtenido para T_1 sin aplicar la perturbación.

De la curva de $h(t)$ obtenida para el gel sin dopar se deduce que hay un aumento en el $T_{1,r}$.

Consideraciones acerca de la dinámica molecular

No ha sido posible discernir si el efecto dominante en el aumento en la velocidad de relajación es mecánico, producido

por la propagación de ondas elásticas en el medio, o magnético producido por el campo magnético que producen las partículas magnéticas directamente sobre los espines.

Cualquiera sea el efecto dominante en la disminución en el T_1 , se añade una densidad espectral más que tiene su máximo a la frecuencia de aplicación de la perturbación, aunque, como ya se dijo, no se puede diferenciar qué parte de esa nueva densidad espectral se debe a interacción magnética y qué parte a interacción mecánica. El tiempo de relajación espín-red sin el campo perturbador puede escribirse como:

$$\frac{1}{T_1} = k \sum_i J_i(\omega)$$

donde i suma sobre todos los movimientos moleculares que pueden influir en el T_1 .

Cuando se enciende la perturbación se tiene:

$$\frac{1}{T_1} = k \sum_i J_i(\omega) + J'(\omega)$$

donde $J'(\omega)$ es la densidad espectral que se crea al efectuar la perturbación y que tiene un máximo en la frecuencia de resonancia y es nula cuando la perturbación se encuentra apagada.

De esta última ecuación puede verse fácilmente que al agregar una densidad espectral el tiempo de relajación espín-red disminuye.

V- CONCLUSIONES

- En este trabajo se demostró convincentemente que una perturbación transversal oscilatoria en el tiempo aplicada a una muestra de gelatina porcina dopada con partículas magnéticas acelera el proceso de relajación del sistema de espines con la red. Se encontró también que el proceso es más notable cuando dicha perturbación es aplicada a la frecuencia de Larmor. Para frecuencias distintas no se encontró que la perturbación produjera algún efecto sobre la relajación.
- También se mostró una técnica a través de la cual se pudo resolver el principal problema que tiene la experiencia que es la superposición de los efectos de relajación y de saturación.
- Se plantea el problema del comportamiento de la magnetización a través del tiempo cuando actúa un campo externo oscilatorio en el tiempo y cuya magnitud es comparable a la del campo Zeeman, y por medio de esto, se presentan las condiciones para las cuales la técnica propuesta es válida.
- Una de las posibles consecuencias del trabajo es que sería posible modular la dinámica molecular externamente. lo que podría usarse para controlar a voluntad e instantáneamente ciertas propiedades mecánicas del compuesto (tales como la viscosidad o la elasticidad) vinculadas con la dinámica molecular.
- Por último, y debido a que ya se tiene conocimiento de la aplicación de la técnica a implementar, el próximo paso a seguir es realizar la misma experiencia en cristales líquidos liotrópicos o termotrópicos dopados con partículas magnéticas.

VI- REFERENCIAS

- (1) G. Vertogen and W. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*. Springer Verlag, Berlin (1988).
- (2) R. Zamar, *Fluctuaciones de Orden Local en Sistemas Moleculares*. Proyecto AIF-CONICOR 1996.
- (3) N. Fatkulin, R. Kimmich and H. W. Weber, *Phys. Rev. E*, 4,4600 (1993).

(4) M. Zrinyi, *J. Chem. Phys.*, Abril (1997).

(5) E. Dumont, J. Jeener y P. Broekaert, *Phys. Rev. B*, 49, 6763 (1994).

(6) E. Anordo, *Tesis Doctoral*, Fa.M.A.F., U.N.C., Córdoba, Argentina, (1996)

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA