

Estudio de campos locales residuales mediante relaxometría magnética nuclear en el sistema rotante

Josefina Perlo y Esteban Anoardo

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba y CONICET,

X5016LAE Córdoba, Argentina,

e-mail: pj@famaf.unc.edu.ar; anoardo@famaf.unc.edu.ar

Recibido el 5 de enero de 2006; aceptado el 17 de febrero de 2006

Se presentan avances del estudio de una técnica experimental de resonancia magnética nuclear en el sistema rotante. Esta técnica, basada en el experimento de anclaje de espín, permite obtener información sobre la magnitud de los campos locales residuales en materiales con organización molecular. La magnetización, luego de un cierto tiempo de anclaje, es estudiada en función de la atenuación del campo de radio-frecuencia. La curva de dispersión obtenida, en un intervalo desde unos pocos kHz hasta aproximadamente 50 kHz, contiene información de la componente residual del campo local a lo largo de la dirección establecida por el campo magnético externo. El análisis de los resultados arroja valores consistentes y comparables con aquéllos obtenidos mediante otros métodos.

Descriptores: Nematico; campo local residual; relaxometría; sistema rotante.

We present advances on the study of a nuclear magnetic resonance technique in the rotating frame. The method, based on the spin-lock experiment, allows to get information on the residual local fields in molecular organized materials. The magnetization after a certain lock-time is studied as a function of the radio-frequency field attenuation. The obtained dispersion curve, within a frequency interval ranging from a few kHz to about 50 kHz, contains information about the residual local field along the external magnetic field. The interpretation of the results is consistent and comparable with those obtained by other methods.

Keywords: Nematic; residual local field; relaxometry; rotating frame.

PACS: 76.60-k; 76.70.-r; 82.56.-b

1. Introducción

La resonancia magnética [1] es un fenómeno que se encuentra en sistemas magnéticos que poseen momento magnético y momento angular. El término “resonancia magnética” implica que estamos en sintonía con una frecuencia natural del sistema magnético, en este caso la frecuencia de precesión giroscópica del momento magnético en un campo magnético estático externo. En el caso de magnetismo nuclear, cuando el sistema magnético es apartado del equilibrio mediante la aplicación de un campo magnético estático externo, el sistema relaja al equilibrio térmico con un tiempo característico T_1 , denominado tiempo de relajación espín-red o longitudinal.

Este trabajo se motiva en la posibilidad de lograr un método alternativo para obtener información sobre la magnitud de los campos locales residuales en materiales con organización molecular, como son los sólidos y sistemas mesomórficos en general. Entendemos por campo local residual al valor correspondiente de campo en la posición de un espín nuclear dado, debido a las contribuciones no promediadas (debido a la presencia de la dinámica molecular) de todos los demás espines de la muestra.

La idea surge a partir de la aplicación de la técnica denominada relaxometría con ciclado de campo, la cual permite medir la dispersión de la relajación espín-red en un amplio intervalo de frecuencias de Larmor (típicamente en un rango que va desde unos pocos kHz hasta varios MHz) [2]. Características poco claras de esta técnica surgen a frecuencias bajas, donde la frecuencia de Larmor experimentada por los espines puede tener contribuciones importantes del imán,

de campos locales residuales y de otros campos magnéticos originados en fuentes externas. Con respecto a los últimos, una compensación apropiada del campo magnético puede ser implementada [3]. De cualquier forma, cuando el ciclo del campo se extiende a campos de relajación dentro del espectro de campo local, la dispersión resultante del parámetro de relajación medido puede depender de las características de conmutación del campo magnético de una manera bastante compleja. Como resultado se obtienen falsas dispersiones a frecuencias bajas (típicamente inferiores a 30kHz). Sobre esta base, el estudio de la naturaleza de los campos locales adquiere relevancia a la hora de interpretar las dispersiones de relajación observadas dentro de la banda de frecuencia de los kHz.

En este trabajo se utilizan cristales líquidos termótrpos porque permiten enfatizar el problema que estamos estudiando. Un cristal líquido [4, 5] es un estado de la materia intermedio entre un líquido isotrópico y un sólido cristalino, ya que posee fluidez y además exhibe orden orientacional de largo alcance y, a veces, orden posicional. Estos materiales son altamente sensibles a las diferentes situaciones experimentales relacionadas con el método de campo ciclado. El orden molecular juega un papel crítico en la determinación de las propiedades del campo local residual. Esto se observó comparando las fases isotrópica, nemática y esméctica del mismo compuesto [6].

En la mayoría de los sistemas mesomórficos y sólidos, los campos locales residuales son relevantes en un intervalo de frecuencia de Larmor crucial para la correcta interpreta-

ción de la curva de dispersión de la relajación espín-red. La técnica propuesta permite obtener información de las componentes residuales de campo local a lo largo de la dirección impuesta por el campo magnético externo. Se distingue de la ya conocida demagnetización adiabática en el sistema rotante (ADRF) [7], la cual utiliza modulación del campo Zeeman o barrido de la frecuencia de Larmor. Un método alternativo puede implementarse en el sistema de laboratorio haciendo uso del ciclado de campo magnético. Sin embargo, este caso requiere de una instrumentación de mayor complejidad y no está libre de algunos de los efectos indeseables mencionados anteriormente. Por otro lado, la determinación buscada no debe confundirse con la transformada de Fourier de la señal nuclear o FID (*free induction decay*). Si bien el ancho de línea está relacionado con la intensidad y distribución del campo local, ésta depende en primer lugar de la velocidad de decoherencia de los espines en precesión, la cual es sensible a la falta de homogeneidad del campo magnético empleado en el experimento.

En este artículo se discute una primera aproximación al problema. En primer lugar, utilizando una muestra de agua levemente dopada con una sal paramagnética (sulfato de cobre), se trata de verificar la capacidad del método propuesto para determinar una componente conocida de campo magnético en el sistema rotante, según la dirección del campo magnético Zeeman externo (eje de cuantización principal o eje z). Esta muestra posee un campo local residual despreciable debido a la promediación impuesta por la dinámica molecular. La presencia o naturaleza de una sal paramagnética a las concentraciones utilizadas (inferior al 0.1 %) no afectan esta propiedad. Por ello, en este caso particular, la mencionada componente según el eje z proviene de una cantidad fuera de resonancia predefinida y conocida [8].

Luego se trata el caso de la fase nemática para dos compuestos diferentes. En este caso la componente de campo según el eje z en el sistema rotante se debe al valor no promediado del campo local residual proyectado sobre este eje. Las mediciones se realizan en resonancia.

2. Campo local residual despreciable: verificación de campo asociado a una cantidad fuera de resonancia conocida

2.1. Caso en resonancia

En resonancia y en una muestra líquida isótropa, la magnetización detectada en el plano no tiene dependencia con la magnitud del campo de radio-frecuencia (RF) B_1 . No existe dispersión por efectos de relajación espín-red en el sistema rotante, ya que los coeficientes que acompañan a las densidades espectrales en $T_{1\rho}^{-1}$ no dependen de la frecuencia; y la densidad espectral involucrada, J_0 , no presenta dispersión al variar ν_1 (frecuencia de nutación en el sistema rotante). El tiempo de relajación espín-red en el sistema rotante puede

escribirse como [9]

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{K}{4} [J_0(2\omega_1) + \alpha], \tag{1}$$

donde $K = (3/2)\gamma^4\hbar^2 I(I+1)$ y $\omega_1 = \gamma B_1$, siendo $I = 1/2$, γ la razón giromagnética de los núcleos y α es una constante que depende de los movimientos moleculares que son efectivos para las densidades espectrales involucradas a frecuencia de Larmor ω_0 . Siendo $J_0(2\omega_1)$ constante, se tiene

$$1/T_{1\rho} = \text{constante}.$$

De acuerdo a lo expresado, la intensidad de la señal (I_S , la cual es proporcional a la magnetización en el plano normal al eje z del sistema rotante), no debería depender del valor de ν_1 para un pulso de anclaje con duración fija. No obstante, según se observa en la Fig. 1, existe una leve caída en el valor de la magnetización al aumentar $\nu_1 = \omega_1/2\pi$. Se verifica que este decaimiento responde a la forma funcional de un coseno, lo que invita a suponer que existe una modificación de la energía Zeeman en el sistema rotante originada en componentes fluctuantes de campo magnético transversales al eje de cuantización en tal sistema (definido por la dirección del campo de RF). Este efecto puede estar asociado a errores de paralaje del montaje del **PROBE**, a la falta de homogeneidad de los campos magnéticos involucrados y a la calidad del pulso de anclaje. No depende de la muestra ni de la temperatura. Este fenómeno, sin embargo, carece de relevancia en el contexto del presente trabajo. El intervalo de frecuencias de interés es justamente el opuesto, o sea, el correspondiente a valores pequeños de ν_1 (frecuencias inferiores a 30 kHz). A pesar de ello, se introduce en todos los ajustes una corrección asociada a este decaimiento.

2.2. Caso fuera de resonancia

En este caso existe una fuerte dispersión de la magnetización con ν_1 (ver Fig. 2), en el intervalo de frecuencias de 6 a 30 kHz. El modelo utilizado para realizar los ajustes que se

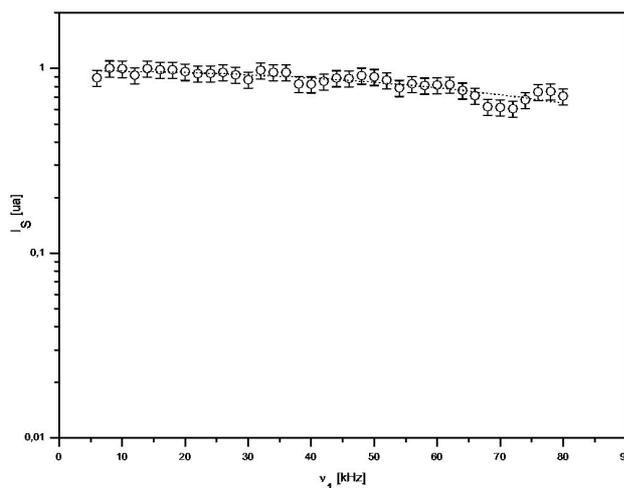


FIGURA 1. Intensidad de la señal en función de la frecuencia de Larmor en el sistema rotante (a tiempo de anclaje fijo en 5 ms) para agua dopada con $T_1=26$ ms en resonancia.

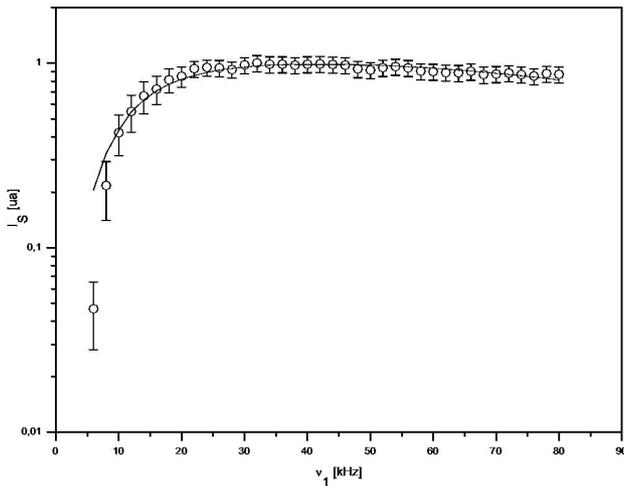


FIGURA 2. Intensidad de la señal en función de la frecuencia de Larmor en el sistema rotante (a tiempo de anclaje fijo en 5 ms) para agua dopada con $T_1=26$ ms fuera de resonancia en una cantidad de 10 kHz.

observan en la Fig. 2 contempla diferentes aspectos que se resumen a continuación. Del ajuste logrado se extrae la información del valor fuera de resonancia, de manera que pueda ser comparado con el valor prefijado.

2.2.1. *Proyección de la magnetización a lo largo de B_{eff} . Proceso $T_{2\rho}$*

En un experimento de anclaje de espín fuera de resonancia lo que se observa es el comportamiento de la componente de magnetización anclada en el campo efectivo. En el sistema rotante de referencia, este campo efectivo está dado por

$$\vec{B}_{eff} = b_0 \vec{k} + B_1 \vec{i}, \tag{2}$$

donde b_0 es el campo magnético fuera de resonancia. Para un sistema con razón giromagnética γ en un campo magnético estacionario $B_0 = \omega_0/\gamma$ y un campo de RF B_1 rotando a frecuencia ω , el campo magnético fuera de resonancia puede expresarse en unidades de frecuencia como

$$\nu_{off} = \frac{\gamma B_0 - \omega}{2\pi}. \tag{3}$$

Después que B_1 ha cambiado su fase en 90° , debido a la presencia de la componente fuera de resonancia, la magnetización precesa en un cono alrededor de B_{eff} . Luego de un tiempo $T_{2\rho}$ (tiempo de relajación transversal en el sistema rotante), la magnetización remanente queda alineada con B_{eff} , siendo su valor efectivo $M_0 \cos \theta$, donde θ se define como $\arctan(b_0/B_1)$ y M_0 representa la magnetización inicial de equilibrio con el campo magnético Zeeman externo.

En analogía con T_2 , el tiempo $T_{2\rho}$ define el tiempo al cabo del cual se pierde la coherencia entre los espines en precesión alrededor de B_{eff} . Esto corresponde a una primera proyección. Luego, una segunda proyección se debe a que la detección se realiza en el plano transversal al eje z . Por lo tanto, se proyecta la magnetización alineada con B_{eff} sobre el plano. Finalmente nos queda que la intensidad detectada es $M_0 \cos^2 \theta$. Esto implica que

$$M(\nu_1) \propto \cos^2 \left(\arctan \left(\frac{\nu_{off}}{\nu_1} \right) \right). \tag{4}$$

2.2.2. *Dependencia de $T_{1\rho}^{eff}$ con ν_1*

Cuando estamos fuera de resonancia, los coeficientes de las densidades espectrales dependen de la frecuencia ν_1 [10]. En consecuencia, $T_{1\rho}$ depende de ν_1 , aun en el supuesto caso de que J_0 sea independiente de ν_1 . Entonces, por efectos de relajación espín-red en el sistema rotante (durante el pulso de anclaje) se tiene una pérdida de magnetización de carácter dispersivo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1\rho}^{eff}} &= \frac{1}{T_1} \left(1 + \frac{3 \sin^2(\phi)}{2} \right) - \frac{K \sin^2(\phi)}{4} (9J_2 - J_0) \\ &= \frac{1}{T_1} + \left(\frac{3}{2T_1} - d \right) \sin^2(\phi) \\ &= \frac{1}{T_1} + \left(\frac{3}{2T_1} - d \right) \cos^2(\theta), \end{aligned} \tag{5}$$

donde $\phi=90-\theta$, $\theta = \arctan(\nu_{off}/\nu_1)$, $d=K/4(9J_2-J_0)$, J_2 y J_0 son densidades espectrales.

Entonces, la magnetización en el sistema rotante para un ángulo dado fuera de resonancia está dada por

$$\begin{aligned} M(\nu_1) &= M_0 \left[1 - \frac{T_{1\rho}^{eff} \cos(\phi)}{T_1} \right] \exp(\tau/T_{1\rho}^{eff}) + M_0 \frac{T_{1\rho}^{eff} \cos(\phi)}{T_1} = M_0 \left[1 - \frac{\sin(\theta)}{1 + (3/2 - T_1 d) \cos^2(\theta)} \right] \\ &\quad + \exp \left(-\tau \left(\frac{3}{2T_1} - d \right) \cos^2(\theta) \right) + M_0 \frac{\sin(\theta)}{1 + (3/2 - T_1 d) \cos^2(\theta)}, \end{aligned} \tag{6}$$

donde τ es el tiempo de duración del pulso de anclaje (fijo).

Finalmente, con (4), (6) y el coseno debido al decaimiento a campo alto, la función que describe el decaimiento de la magnetización (utilizada para realizar los ajustes) es

$$\begin{aligned} M(\theta(\nu_1)) &= A \cos(c\nu_1) \cos^2(\theta) \frac{\sin(\theta)}{1 + (3/2 - T_1 d) \cos^2(\theta)} + A \cos(c\nu_1) \cos^2(\theta) \exp \left(-\tau \left(\frac{3}{2T_1} - d \right) \cos^2(\theta) \right) \\ &\quad \times \left[1 - \frac{\sin(\theta)}{1 + (3/2 - T_1 d) \cos^2(\theta)} \right]. \end{aligned} \tag{7}$$

TABLA I. Resultados para agua dopada con $T_1=26\text{ms}$.

Agua $T_1 = 26\text{ms}$		
valor prefijado [kHz]	ν_{off} [kHz]	$d[\text{ms}^{-1}]$
10	9.8 ± 0.3	0.135 ± 0.002

La Fig. 2 muestra los datos y ajustes correspondientes para una muestra de agua dopada cuyo $T_1=26$ ms, medida para un valor fuera de resonancia de 10 kHz. Los dos parámetros libres de ajuste son ν_{off} y $d = K/4(9J_2 - J_0)$. La constante c se determinó de la curva en resonancia, la cual arrojó el valor $c = 0.01\text{kHzz}^{-1}$, y A se consideró 1, ya que la intensidad de la señal está normalizada. La Tabla I muestra los resultados obtenidos para esta cantidad fuera de resonancia, lo cual verifica la capacidad del método propuesto para determinar una componente conocida de campo magnético en el sistema rotante.

El experimento también se realizó para otra muestra de agua con $T_1=168$ ms, con el fin de comprobar que el corrimiento no depende del T_1 , lo cual quedó corroborado.

3. Campo local residual no despreciable: fase nemática

Pensemos en el caso en que se tiene una magnetización M_0 en equilibrio con un campo magnético $H_0 = B_0/\mu$ en la dirección z . Según la ley de Curie la magnetización se relaciona con el campo de la forma

$$M_0 = \chi H_0 = C \frac{H_0}{T_0} = C \frac{B_0}{\mu T_0}, \quad (8)$$

donde χ es la susceptibilidad magnética del material, C es la constante de Curie, μ es el coeficiente de permeabilidad magnética y T_0 es la temperatura de la red.

Al aplicar un campo de RF fuera de resonancia se genera un campo efectivo en el sistema rotante dado por (2). Si no hay campo local residual (B_L), después de un tiempo $T_{2\rho}$, la magnetización se alinea con \mathbf{B}_{eff} tomando un valor $M_0 \cos(\theta)$, donde θ es el ángulo que forma el campo efectivo con el eje z . Si hay campo local residual, este valor se ve disminuido.

3.1. Efectos de un campo local no nulo en el campo efectivo

Después de un $T_{2\rho}$ la magnetización de equilibrio es [8]

$$M_{eq} = \frac{M_0 \cos(\theta)}{1 + \left(\frac{B_L}{B_{eff}}\right)^2}. \quad (9)$$

Según la ecuación anterior, para el caso en que estamos en resonancia y tenemos campo local residual

$$M_{eq} = \frac{M_0}{1 + \left(\frac{B_L}{B_1}\right)^2}. \quad (10)$$

3.2. Pérdida de magnetización por relajación

En este caso no es posible considerar los efectos de la relajación espín-red en términos de la teoría de colisión débil utilizada anteriormente. Una razón para ello es justamente que la presencia del campo local a frecuencias comparables con las de la energía Zeeman en el sistema rotante, permite el intercambio de energía entre ambos reservorios. En este contexto, podemos considerar la teoría de relajación propuesta por Ailion en el límite de colisión fuerte [7], la cual se basa en las siguientes suposiciones:

- Las temperaturas de espín del sistema Zeeman y dipolar son iguales; es decir, que existe un tiempo de relajación cruzada entre ambos sistemas T_{CR} tal que $T_{CR} \leq \tau_c$, siendo τ_c el tiempo de correlación que caracteriza las reorientaciones moleculares.
- $\tau_c \ll \omega_0^{-1}$. Esto es, antes y después de una reorientación o salto molecular, la orientación de los espines se conserva. En consecuencia, la energía dipolar cambia en forma abrupta.

Bajo estas suposiciones se calcula el tiempo de relajación espín-red en el sistema rotante, el cual tiene la siguiente expresión [7]:

$$\frac{1}{T_{1\rho}^{eff}} = \frac{1}{b_0^2 + B_1^2 + B_L^2} \left[\frac{b_0^2}{T_a} + \frac{B_1^2}{T_b} + \frac{B_L^2}{T_D} \right], \quad (11)$$

donde T_a , T_b y T_D son tiempos de relajación longitudinal, transversal y dipolar total, respectivamente. El T_D se considera suma de contribuciones a la relajación debido a las reorientaciones moleculares abruptas, y demás contribuciones o mecanismos que puedan intervenir.

Si estamos en condición de resonancia, entonces $b_0 = 0$, y (11) toma la forma

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{B_1^2 + B_L^2} \left[\frac{B_1^2}{T_b} + \frac{B_L^2}{T_D} \right]. \quad (12)$$

La evolución de la magnetización en el sistema rotante después de un experimento de anclaje de espín, para un cierto ángulo fuera de resonancia, está dada por

$$M(\nu_1) = \left[M_0 - M_{\rho 0}^{eff} \right] \exp(-\tau/T_{1\rho}^{eff}) + M_{\rho 0}^{eff} \quad (13)$$

donde M_0 es la magnetización inicial y $M_{\rho 0}^{eff}$ es:

$$M_{\rho 0}^{eff} = \frac{M_0 B_{eff} (b_0/T_a + B_L^2/(B_0 T_D))}{\frac{b_0^2}{T_a} + \frac{B_1^2}{T_b} + \frac{B_L^2}{T_D}}. \quad (14)$$

El término $B_L^2/(B_0 T_D)$ en (14) puede ser despreciado.

En resonancia, $M_{\rho 0}^{eff}$ puede despreciarse. En este caso (13) se convierte en

$$M(\nu_1) = M_0 \exp(-\tau/T_{1\rho}), \quad (15)$$

donde M_0 viene dada por (10).

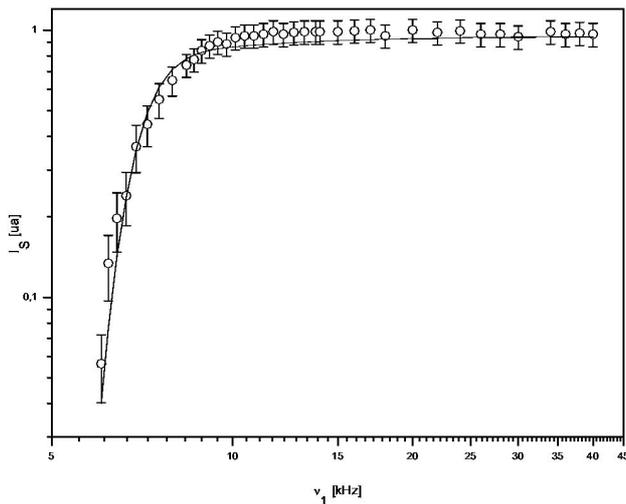


FIGURA 3. Intensidad de la señal en función de la frecuencia de Larmor en el sistema rotante en resonancia para 5CB a T=29°C.

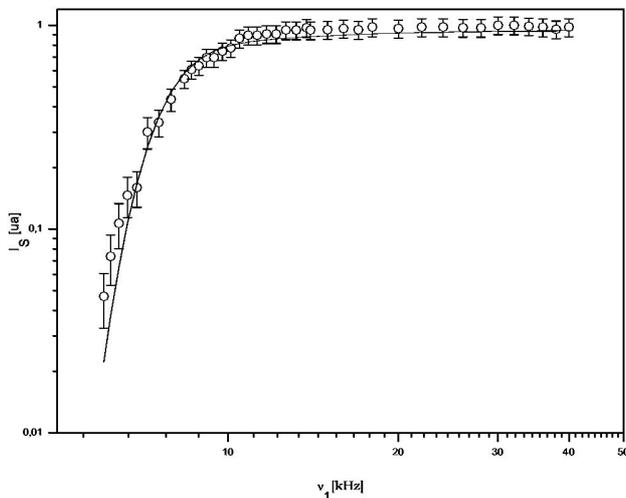


FIGURA 4. Intensidad de la señal en función de la frecuencia de Larmor en el sistema rotante en resonancia para 8CB a T=36°C.

Finalmente, la evolución de la magnetización después de un anclaje de espín en resonancia y en presencia de campos locales es

$$M(\nu_1) = \frac{M_0}{1 + (\frac{B_L}{B_1})^2} \exp(-\tau/T_{1\rho}), \quad (16)$$

donde $T_{1\rho}$ está dado por la Ec. (12).

3.3. Relajación cruzada

En el límite de colisión fuerte propuesto por Ailion, los sistemas Zeeman y dipolar están fuertemente acoplados, relajando como un todo a la red. En este caso, el tiempo de relajación cruzada entre ellos puede considerarse prácticamente nulo. La Ec. (12) sugiere que en este límite la relajación efectiva estará pesada por dos contribuciones: una de carácter Zeeman (asociada con T_b) y una de carácter dipolar pura (gobernada

por T_D). Por otro lado, cuando el valor del campo de RF supera varias veces al campo local, la relajación cruzada se torna ineficiente y cada reservorio estará caracterizado por una temperatura diferente. En este límite vemos que $T_{1\rho} = T_b$. De acuerdo con este esquema, podemos considerar que T_{CR} aumenta al aumentar B_1 , y en consecuencia, la Ec. (12) debe modificarse:

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{B_1^2 + B_L^2} \left[\frac{B_1^2}{T_b} + \frac{B_L^2}{T_D^{eff}} \right] \quad (17)$$

donde

$$T_D^{eff} = T_{CR} + T_D, \quad (18)$$

es decir, si la relajación cruzada es dominante, recuperamos la ecuación anterior; mientras que si no existe intercambio relevante de energía entre ambos reservorios, éstos se desacoplan, y la relajación observada estará dominada por la interacción Zeeman.

El tiempo de relajación cruzada deberá satisfacer las siguientes condiciones:

- Ser cero cuando el campo de RF es cero.
- Aumentar cuando el campo B_1 aumenta.

Se adopta una dependencia de tipo gaussiana para T_{CR} , tal como se sugiere en la literatura para el caso de sólidos [8].

En consecuencia,

$$T_{CR} = T_D \left[\exp \left[\left(\frac{B_1}{B_L} \right)^2 \right] - 1 \right]. \quad (19)$$

Finalmente, $T_D^{eff} = T_D \exp((B_1/B_L)^2)$. Reemplazando T_D por T_D^{eff} en (12), queda que la magnetización como función del campo después de un pulso de anclaje de duración τ es

$$M(\nu_1) = \frac{M_0}{1 + (\frac{B_L}{B_1})^2} \times \exp \left[-\tau \frac{1}{B_1^2 + B_L^2} \left[\frac{B_1^2}{T_b} + \frac{B_L^2}{T_D \exp((\frac{B_1}{B_L})^2)} \right] \right] \quad (20)$$

4. Experimental

La técnica consiste básicamente de un anclaje de espín (ver Fig. 5) [11]. En esta técnica, la muestra se ubica en un campo magnético B_0 . Luego de un tiempo del orden o superior a $3T_1$, una magnetización M_0 se presenta a lo largo de B_0 (Fig. 5-a). Luego, un pulso de $\pi/2$ se aplica a lo largo de la dirección x en el sistema rotante, el cual rota la magnetización al plano $x - y$ (Fig. 5-b). En el sistema de laboratorio, M_0 precesa en este plano a la frecuencia de Larmor. En el sistema rotante, la magnetización está fija a lo largo del eje y (Fig. 5-c). Si la fase de la RF se cambia en 90° , el campo B_1 rotará y a permanecerá lo largo de la magnetización en el sistema rotante (Fig. 5-d). En el sistema de laboratorio la magnetización y B_1 rotan en el plano.

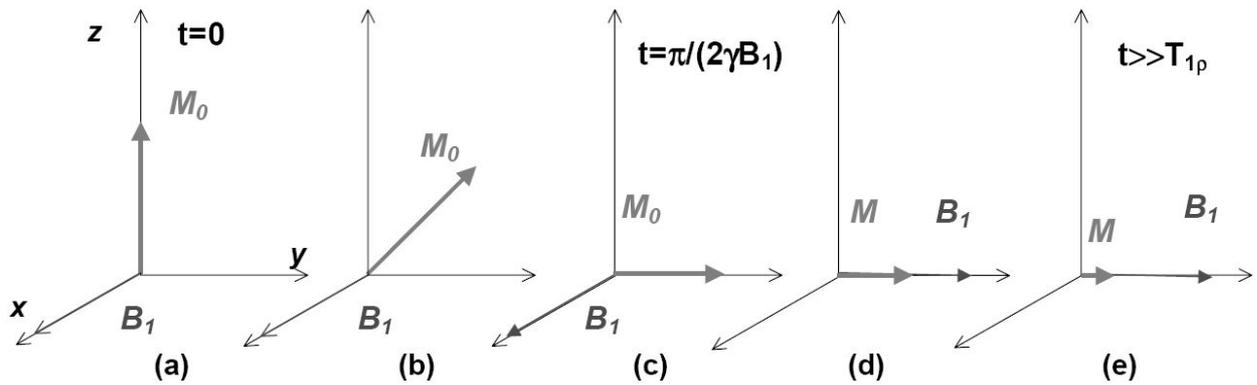


FIGURA 5. Comportamiento de la magnetización en el sistema rotante durante un experimento de anclaje de espín en resonancia.

TABLA II. Comparación de los resultados para 5CB a 29°C con 8CB a 36°C.

5CB T=29°C		
T_b [ms]	B_L [kHz]	T_D [ms]
100	3.2 ± 0.1	0.011 ± 0.006
200	3.4 ± 0.1	0.017 ± 0.006
8CB T=36°C		
T_b [ms]	B_L [kHz]	T_D [ms]
100	4.1 ± 0.1	0.06 ± 0.02
200	4.3 ± 0.1	0.07 ± 0.02

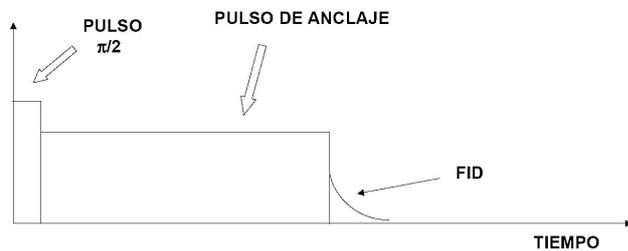


FIGURA 6. Secuencia de pulsos de un experimento de anclaje de espín.

Cuando la RF es aplicada exactamente en resonancia, la magnetización en el sistema rotante sólo experimenta al campo B_1 . Por lo tanto, el campo B_1 en el sistema rotante ahora sería análogo al campo B_0 en el sistema de laboratorio, y la magnetización se dice estar anclada con el campo B_1 . Luego, la magnetización relaja a un valor de equilibrio con una constante de tiempo $T_{1\rho}$ (Fig. 5-e), según se describe en la Ec. (1). Para el caso en que estemos fuera de resonancia, el análisis hecho arriba es válido siempre que reemplacemos al campo B_1 por el campo efectivo dado por (2).

La medición se realiza cuando se apaga la RF y se monitorea la FID resultante, como se muestra en la Fig. 6. A fines de obtener información de la dispersión de la magnetización, se mide la intensidad de la señal de RMN en función de la amplitud del campo B_1 a un tiempo fijo de anclaje. El experimento se realizó en resonancia en el intervalo de frecuencias

de 6 kHz hasta 40 kHz, utilizando un pulso de anclaje fijo de 5 ms de duración. Este tiempo se eligió de modo tal que sea lo suficientemente largo para lograr el anclaje de la magnetización con el campo y a su vez lo suficientemente corto para evitar el calentamiento dieléctrico de la muestra. La duración del pulso de $\pi/2$ fue de $2 \mu s$. Todos los experimentos fueron realizados a una frecuencia de 19.181 Mhz.

Se utilizó un aparato de campo fijo con imán Bruker-BE10 y una consola Stellar Spinmaster. Se midió en muestras de 5CB (4-pentil-4'-cianobifenilo) y 8CB (4-octil-4'-cianobifenilo) en fase nemática, a temperaturas correspondientes al medio de la fase. Para 5CB, se midió a 29°C (Fig. 3) y el rango de temperatura correspondiente a la fase nemática es $[24,35.3]^\circ C$. Para 8CB se midió a 36°C (Fig. 4) y su rango es $[33.5,40.5]^\circ C$. La función de ajuste es la correspondiente a la Ec. (20), con dos parámetros libres: el campo local residual (valor que se desea conocer) y el tiempo de relajación dipolar T_D . El tiempo de relajación T_b se lo consideró constante y del orden del tiempo de relajación $T_{1\rho}$ correspondiente a valores de B_1 entre 40 y 50 kHz. Dado que este tiempo no fue medido con precisión (pero se sabe que está entre 100 y 200ms), se realizaron los ajustes para ambos casos verificando la baja relevancia de este parámetro (ver Tabla II).

De los resultados expuestos en la Tabla II podemos observar:

- El valor obtenido de B_L prácticamente no depende de T_b en el rango especificado.
- El valor de T_D es levemente mayor para el caso 8CB.
- El valor de B_L es levemente mayor en 8CB.

5. Discusión y conclusiones

Los valores obtenidos de B_L deben considerarse como la proyección sobre el eje z , promediada espacialmente en toda la muestra y temporalmente por el efecto de la dinámica molecular involucrada. No profundizaremos en este aspecto, ya que es un tema complejo que requiere de un estudio más profundo.

En cianobifenilos como son el 5CB y el 8CB, las contribuciones al campo local residual provienen de dos sectores

claramente distinguibles de la molécula: el núcleo y la cadena. En el primero existen pares de espines interactuantes en un entorno semirrígido como son los anillos bencénicos, mientras que en la cadena existen pares sometidos a una mayor movilidad (aunque fuertemente acoplados debido a una menor distancia inter-espín). Suponiendo que en ambos casos la dinámica molecular involucrada y el grado de ordenamiento impuesto por el campo magnético son similares, el hecho de que los valores de campo local residual efectivo en z no sea igual en ambas moléculas (mismo núcleo y cadena más larga en el 8CB), sugiere claramente que existen contribuciones a este valor proveniente de las cadenas. Los valores obtenidos son comparables a valores calculados por otros autores en compuestos similares mediante otros métodos [12–15].

La existencia de relajación cruzada en sólidos fue discutida en detalle en las décadas de los 60 y 70 [7, 8]. En cristales líquidos fue recientemente invocada en el contexto de experimentos multipulsos por investigadores de nuestro grupo [16]. En este experimento se propone, a modo de prueba, una forma funcional de tipo gaussiana, manteniendo la analogía con el caso de los sólidos.

Un aspecto clave en el estudio realizado es la generalización y adaptación del modelo de Ailion al caso de una fase nemática. Por ende, cabe preguntarse hasta qué punto se satisfacen las suposiciones sobre las cuales se basa el modelo: reservorios Zeeman y dipolar fuertemente acoplados y saltos abruptos en la dinámica del sistema (tiempos de correlación del orden o mayores que el tiempo de relajación cruzada). No cabe duda que cuando el valor de B_1 es menor o comparable que el campo local residual, existe un fuerte intercambio de energía permitiendo un notable acople entre ambos reservorios. Este comportamiento sólo depende de la existencia de interacciones dipolares no promediadas, y no de la naturaleza específica de la fase o mesofase. Al aumentar B_1 , esta condición no se cumple y el modelo entra aparentemente en conflicto. Sin embargo, el modelo predice que en tal caso el valor de $T_{1\rho}$ tiende a un valor constante T_b . Comparando esta predicción con el análisis opuesto, es decir, partiendo de la situación donde B_1 es mucho mayor que los campos locales residuales, la teoría de colisión débil aplicada a un nemático predice también un valor constante de $T_{1\rho}$ (relajación no dispersiva) [9]. En consecuencia, en este caso particular, ambos límites son compatibles y quedan amalgamados por la inclusión de un tiempo de relajación cruzado que controla el pasaje de un extremo al otro. Por otro lado, si bien los cristales líquidos nemáticos se caracterizan por sus movimientos cooperativos, éstos no son relevantes para la relajación espín-red en el sistema rotante [9]. Las reorientaciones moleculares ocurren dentro de una variada escala de tiempo según se trate de difusión rotacional de la molécula, rotaciones, vibraciones y libraciones de partes internas de la molécula o de la molécula como un todo y cambios conformacionales de la misma. Algunos de estos procesos ocurren en forma abrupta, mientras que el intervalo de tiempos de correlación asociados van desde los μs hasta decenas de ms (al menos). En este contexto, aquéllos asociados a tiempos de correlación más

largos, son los principales contribuyentes en el límite de colisión fuerte. Aquellas reorientaciones no contenidas en esta categoría, también aportan a la relajación a través de T_D y T_b [7]. En nuestro caso, los tiempos de relajación cruzada son del orden de los $100 \mu s$ (cuando existe acople fuerte entre los reservorios Zeeman y dipolar), y en consecuencia, existe en principio toda una gama de procesos dinámicos que se ajustan al régimen de colisión fuerte. Dentro de este grupo, aquellos movimientos lentos pero altamente descorrelacionados serán dominantes.

Cabe una comparación del método propuesto con la técnica tradicional de medición de $T_{1\rho}$. En este caso la magnetización se adquiere para diferentes tiempos de anclaje. El problema es que ineludiblemente la temperatura de la muestra no se mantiene a lo largo de la medición (debido principalmente a calentamiento dieléctrico) producido por el intenso campo de RF. El problema se agudiza a valores de B_1 superiores a 20 kHz, sobre todo si el valor de $T_{1\rho}$ supera los 100 ms, ya que para determinar el decaimiento de la magnetización es necesario excursionar hasta pulsos de anclaje que superen al menos en el doble o triple este tiempo. Este problema no es exclusivo de experimentos de $T_{1\rho}$, sino que también está presente en experimentos de anclaje pulsado. Una ventaja del método utilizado en este trabajo es que el pulso de anclaje es de duración fija, pudiendo ser seleccionado en un valor que permita minimizar estas variaciones de temperatura (en el presente caso, 5 ms).

Puede notarse que el mismo experimento puede realizarse a valores de campo externo B_0 de diferentes magnitudes. A partir de allí surge la pregunta de cómo el campo B_0 influye en los resultados. Existen tres aspectos diferentes a tener en cuenta. Por un lado la Ec. (1) contiene un parámetro α que depende de los movimientos moleculares que son efectivos para las densidades espectrales involucradas a frecuencia de Larmor ω_0 , es decir, depende de B_0 . Si fuera el caso que la dinámica molecular, y por ende J_0 , depende excesivamente del cambio practicado en B_0 , los valores correspondientes de $T_{1\rho}$ serían diferentes. Esto afectaría la amplitud de la señal medida pero no las características de la dispersión nemática. Por ello, los resultados de nuestro experimento no son mayormente sensibles a este mecanismo. Otro aspecto completamente diferente está relacionado a la influencia directa del campo magnético externo B_0 sobre el orden molecular del nemático. A campos muy intensos (mayores de 3 T), el ordenamiento molecular adquiere carácter monocristalino, e incluso puede producirse una atenuación importante en las fluctuaciones de orden (en tal caso el nemático se torna translúcido). En el otro extremo, un campo magnético débil (del orden de 0.3 T o inferior), es capaz de imponer una dirección preferencial de orden molecular, aunque éste seguramente es inferior al estado anteriormente descrito. Podemos afirmar entonces que el estado de orden del sistema molecular depende en gran medida del valor del campo B_0 al cual se realiza el experimento. En consecuencia, es de esperar que los valores de los campos locales dependan de tal estado de ordenamiento. Es justamente esta situación la que

nos motivó a estudiar la técnica experimental descrita en este artículo. Finalmente, el trabajo a valores intensos de B_0 implica la utilización de frecuencias de Larmor elevadas. En consecuencia, el calentamiento dieléctrico aumenta notablemente, limitando los valores máximos de B_1 y de τ , lo que resulta poco conveniente para este experimento. Cabe mencionar que la amplitud del pulso de anclaje está limitada a la potencia del transmisor de RF utilizado. Desde el punto de vista de este experimento, el interés se centra justamente en

el extremo opuesto, donde existe una manifiesta dispersión de la magnitud de la magnetización al variar B_1 .

Agradecimientos

Se agradece apoyo económico de CONICET, Secyt-UNC y Fundación Antorchas. Parte del equipamiento utilizado fue donado por la empresa italiana Stelar srl y el laboratorio de resonancia magnética de la Universidad de Ulm (Alemania).

-
1. C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Springer Verlag, Berlín, 1978).
 2. R. Kimmich y E. Anoardo, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectr.* **44** (2004) 257.
 3. E. Anoardo y G.M. Ferrante, *Appl. Magn. Reson.* **24** (2003) 85.
 4. P.G. de Gennes y J. Prost, *The Physics of the Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
 5. S. Chandrasekar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1977).
 6. E. Anoardo y R. Kimmich, XXXII National Congress on Magnetic Resonance GIDRM, Pavia-Italia (2002).
 7. D.C. Ailion, *Adv. Magn. Reson.* **5** (1971) 177.
 8. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1961).
 9. E. Anoardo, F. Grinberg, M. Vilfan y R. Kimmich, *Chem. Phys.* **297** (2004) 99.
 10. G.P. Jones, *Phys. Rev.* **148** (1966) 332.
 11. E. Fukushima y S.B.W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: a Nuts and Bolts Approach* (Addison-Wesley, Massachusetts, 1981).
 12. S. Sinton y A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* **76** (1980) 263.
 13. D. P. Wietekamp, J.R. Garbow y A. Pines, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 2870.
 14. E. Ciampi, G. De Luca y J.W. Emsley, *J. Magn. Reson.* **129** (1997) 207.
 15. B. Stevansson, A.V. Komolkin, D. Sanström y A. Maliniak, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 2332.
 16. R.H. Acosta, R.C. Zamar y G.A. Monti, *Phys. Rev. E* **68** (2003) 041705.