

RELAXOMETRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

V. I. Chizhik

Instituto de Física, Universidad Estatal de Leningrado

C. Cabal; R. Guzmán; A. Miranda; R. Novas

Facultad de Física Matemática, Universidad de Oriente

RESUMEN

Se describe un relaxometro de Resonancia Magnética Nuclear capaz de medir los Tiempos de Relajación Spin-Reticulo y Spin-Spin para los núcleos de ^1H , ^7Li y ^{23}Na a las frecuencias de resonancias de 28,78 MHz, 11,21 MHz y 7,61 MHz respectivamente. Los tiempos T_1 y T_2 medibles están en el rango de 10^{-4} s a 10s.

ABSTRACT

A NMR relaxometer for the measurement of spin-lattice and spin-spin relaxation times (T_1 and T_2) is described. The resonance for the ^1H , ^7Li and ^{23}Na nuclei is possible to be observed at the resonance frequencies of 28,78 MHz, 11,21 MHz, and 7,61 MHz respectively. The achievable measurement range for T_1 and T_2 ranges from 10^{-4} s to 10s.

INTRODUCCIÓN

En las primeras décadas después del descubrimiento de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en medios condensados (1946) los esfuerzos fundamentales estuvieron dirigidos a estudiar diferentes aspectos relacionados con el registro de los espectros de RMN en líquidos y cuerpos sólidos. Sin embargo, paulatinamente, el centro de la atención de los trabajos científicos comenzó a desplazarse hacia el estudio de los procesos de relajación magnética, por cuanto se comprendía su gran significación para las investigaciones radioespectroscópicas. Particular desarrollo tuvieron las investigaciones en el campo de la relajación magnética nuclear en la década de los años sesenta al setenta, cuando se construyeron en serie radioespectrómetros de impulsos. En la actualidad el número de publicaciones científicas en el campo de la relajación magnética nuclear crece aceleradamente.

Los procesos de relajación magnética nuclear son caracterizados, generalmente, con dos parámetros: tiempo de relajación spin-retículo (T_1) y tiempo de relajación spin-spin (T_2). Estos tiempos caracterizan la rapidez con que el sistema de momentos magnéticos nucleares recupera su estado de equilibrio termodinámico.

De forma general las velocidades de relajación spin-retículo y spin-spin se expresa como sigue:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = B \sum_i J_i(\omega_I, \omega_S) \quad (1)$$

Aquí B representa el valor medio cuadrático de la energía de interacción que provoca el proceso de relajación y $J(\omega_I, \omega_S)$ es la función densidad espectral a la frecuencia de resonancia nuclear y electrónica. La magnitud B depende del carácter de la interacción; consecuentemente de las propiedades físico-químicas del medio donde se encuentran los momentos magnéticos nucleares; y de las propiedades de los propios núcleos. La función densidad espectral $J(\omega_I, \omega_S)$, además de las propiedades de los núcleos depende de la intensidad y naturaleza del movimiento y de la estructura inter e intra molecular.

De la fórmula (1) se desprende por tanto, que la investigación de los procesos de relajación magnética nuclear lleva aparejados dos problemas íntimamente ligados entre sí: por una parte, la investigación de los mecanismos de interacción de los dipolos magnéticos nucleares y electrónicos, y de los momentos cuadrupolares eléctricos nucleares con los campos electromagnéticos fluctuantes de la sustancia. Por otra parte la investigación del carácter e intensidad del movimiento térmico-molecular en la sustancia, resultado del cual surgen los campos electromagnéticos fluctuantes.

Por las razones arriba expuestas es que el método de relajación magnética nuclear ha encontrado amplia aplicación en diversos campos de la física, la química, la biología, etc. Los tiempos de relajación magnética aportan valiosa información acerca de los procesos de difusión

molecular, la velocidad del intercambio químico, la energía de activación de diversos procesos moleculares, la solvatación de iones, la estructura de complejos y asociaciones moleculares, fenómenos de superficie como la adsorción y la catálisis, etc.

Descripción de la Instalación

Con el objetivo de enfrentar algunos de los problemas arriba mencionados, en nuestro laboratorio, se acometió la construcción de un relaxómetro de Resonancia Magnética Nuclear cuyo diagrama de bloque aparece en la figura 1.

La instalación consta de un imán permanente con campo $H_0=6580$ gauss con una inhomogeneidad relativa menor de 10^{-5} . La distancia entre los polos del imán es igual a 15 mm.

La muestra investigada se coloca en el seno de una bobina L que junto con el condensador C se sintoniza a la frecuencia de resonancia de los núcleos investigados.

La excitación de la muestra se lleva a cabo a través de un generador de radiofrecuencia G que trabaja en el régimen de impulsos gobernado por el programador P. La instalación consta en la actualidad, de 3 canales de frecuencias de resonancia 29,78 MHz, 11,21 MHz y 7,61 MHz. Los impulsos de radiofrecuencia del generador G tienen una potencia del orden de 1 KW. Por

cuanto la excitación de la muestra y el registro de la señal de RMN se lleva a cabo con la misma bobina L, a esta última y al sistema de registro en general se le imponen condiciones muy rígidas.

El preamplificador y el amplificador sintonizado garantizan una alta sensibilidad y buena relación señal-ruido.

El registro de las señales de RMN se lleva a cabo en un oscilógrafo C 1-49 (URSS). La instalación consta de un frecuencímetro F 3-35 (URSS) para medir el intervalo temporal entre los impulsos de radiofrecuencia con que se excita la muestra investigada.

El cerebro de todo relaxómetro de RMN es el programador. Este suministra los pulsos de disparo y modulación del generador de radiofrecuencia, los impulsos de borrado del amplificador y de sincronismo de oscilógrafo.

Para la medición de los tiempos de relajación T_1 y T_2 en los espectrómetros de impulsos se utilizan combinaciones de radioimpulsos con el objetivo de desviar la orientación del vector de magnetización nuclear en la sustancia investigada un ángulo θ dado respecto al campo magnético exterior H_0 y luego observar el paso a su estado inicial de equilibrio. Es función del programador suministrar las combinaciones de radioimpulsos.

Se conoce /1/ que si el impulso de radiofrecuencia tiene una frecuencia ω , cercana a la de resonancia nu-

clear ω_1 el cambio de dirección del vector magnetización nuclear de la muestra con respecto a la dirección del campo magnético exterior H_0 está dado por:

$$\theta = \gamma H_1 t_{imp} \quad (2)$$

donde γ es la razón giromagnética del núcleo H_1 la amplitud del impulso de radiofrecuencia determinado por la potencia del generador G y t_{imp} es el tiempo de duración del impulso, el cual deberá siempre cumplir la condición $t_{imp} \ll T_1, T_2$, hecho que determina la potencia mínima necesaria a suministrar por el generador G . De acuerdo con esto, para medir tiempos de relajación de fracciones de milisegundo, la duración de los impulsos no podrá ser superior a unos cuantos microsegundos y los tiempos de crecimiento y decrecimiento no podrán exceder de fracciones de microsegundo. De aquí las restricciones que se le imponen al programador y al generador de radiofrecuencia. Generalmente se pretende que el ángulo θ de giro del vector Magnetización Nuclear sea de 90° ó 180° ; para lo cual el programador puede variar continuamente t_{imp} en un rango tal que permita investigar núcleos con diferente γ .

Possibilidades de la Instalación

La instalación construida permite medir tiempos de relajación spin-retículo y spin-spin por los métodos que a continuación se relacionan:

Para T_1 : $180^\circ - \tau - 90^\circ$ y $90^\circ - \tau - 90^\circ$
Para T_2 : $90^\circ - \tau - 180^\circ$ (Método de Hahn)
y $90^\circ - \tau - (180^\circ - 2\tau - 180^\circ)_n$ (Método de Carr Purcell).

aquí τ es el intervalo entre los impulsos, que es variado por el programador.

El rango de medición de T_1 y T_2 está desde 10^{-8} s hasta aproximadamente 10s.

Con los canales construidos pueden ser investigados los núcleos de 1H (28,78 MHz) 7Li (11,21MHz) y ^{23}Na (7,61 MHz). Con pequeñas modificaciones pueden ser registradas las señales de ^{19}F , ^{27}Al , ^{51}V y ^{81}Br .

En las figuras 2 y 3 se muestran oscilogramas de las señales de protones registrados en la instalación. En sistemas paramagnéticos de Níquel y Cobalto el error de medición de T_1 estuvo por debajo de 3% para la resonancia protónica y de 10% para el Litio-7. Los valores obtenidos coinciden con los reportados en la literatura.

BIBLIOGRAFIA

1. Slichter, C.P.
Principles of Magnetic Resonance, pag 40 Berlin (1976)

Recibido 1.11.82

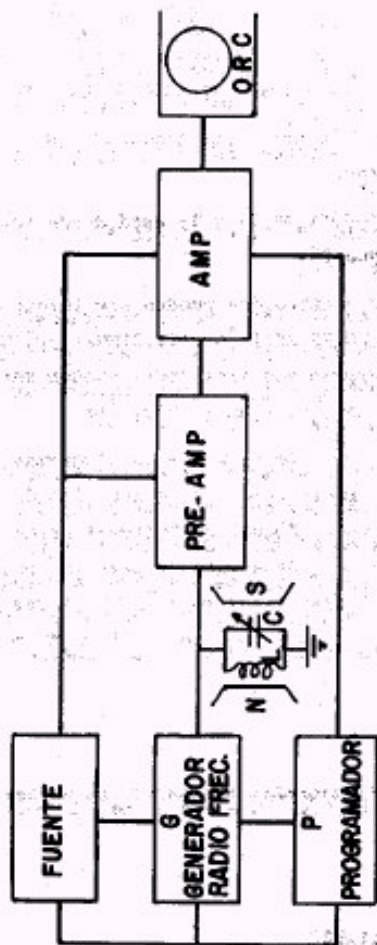


FIG. 1 DIAGRAMA DE BLOQUE DEL RELAXÓMETRO

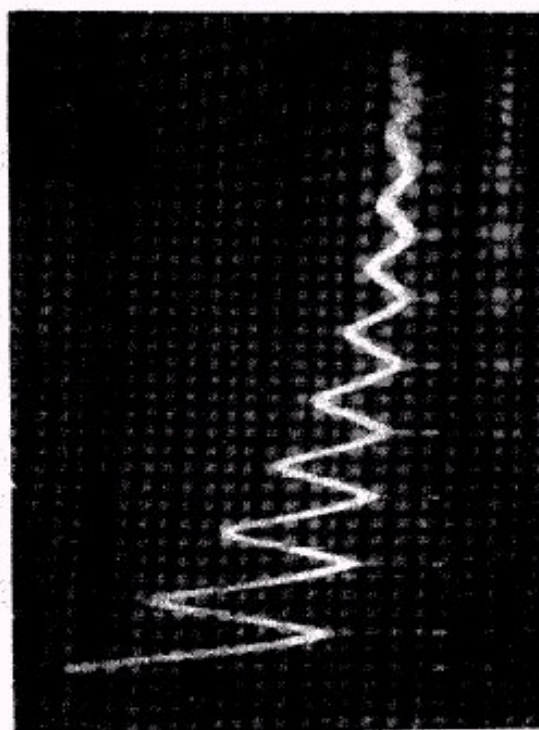


Fig. 2. Oscilograma de la serie Carr Purcell de la resonancia del núcleo ¹H. en solución acuosa de Co(II)

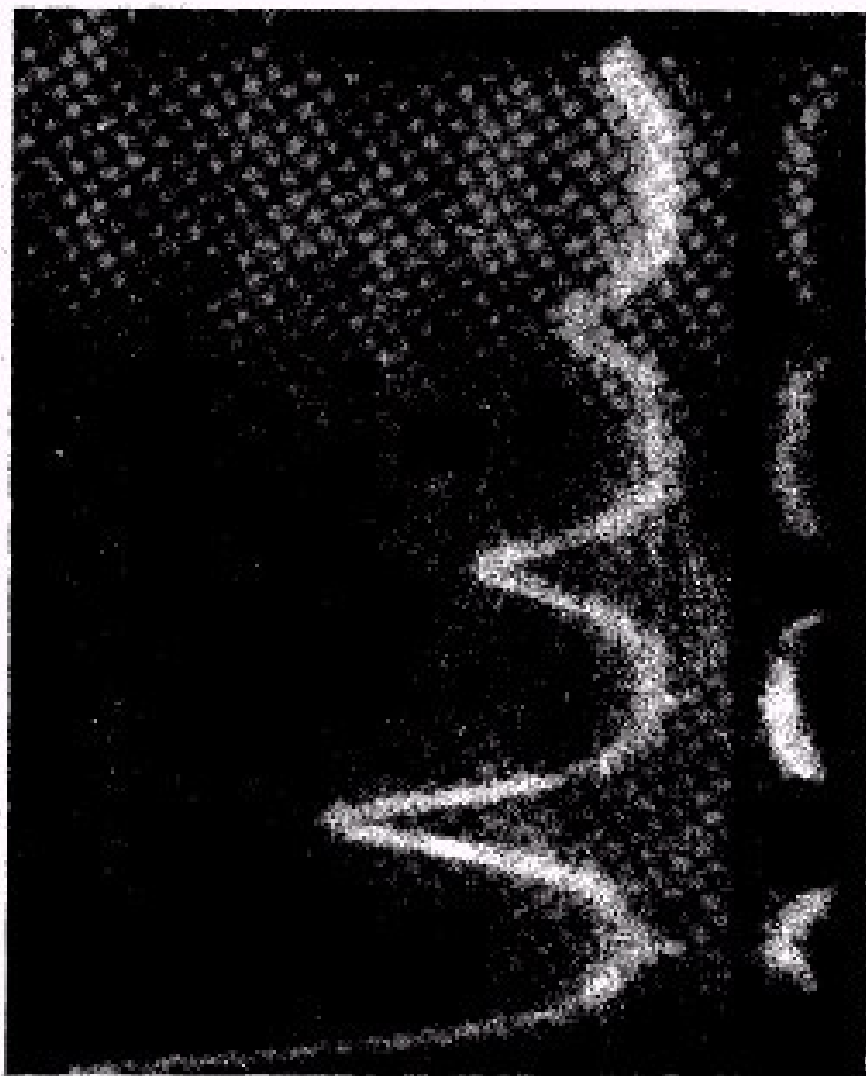


Fig. 3. Oscillograma de la serie Carr-Purcell de la resonancia del núcleo ${}^7\text{Li}$ en solución acuosa de Ni(II) .