

Capítulo 3

Tiempo de relajación espín-espín T_2

Este capítulo consta de dos secciones. En la primera daremos un repaso rápido de las secuencias de pulsos que se utilizan para medir T_2 y veremos cuáles son las diferencias entre ellas, qué información se obtiene de cada una y en qué casos es conveniente usarlas. En la segunda sección se describirán los experimentos que realizamos en nuestro laboratorio, los resultados esperados, y los resultados que finalmente obtuvimos.

3.1. Las secuencias utilizadas

3.1.1. La FID, T_2^*

La primera secuencia que explicaremos nos brinda un método sencillo a partir del cual se pueden medir señales de resonancia magnética. Colocamos la muestra que queremos estudiar en la bobina cuyo eje se orienta perpendicularmente a H_0 .¹ Aplicamos a la bobina un voltaje alterno perpendicular a H_0 .

En el caso particular en que aplicamos un pulso de $(\frac{\pi}{2})_\alpha$ la magnetización es volteada al plano x-y donde comenzará a precesar en torno al campo estático. Esta precesión produce un flujo magnético alterno en la bobina generando una fem que puede ser detectada.

En términos de la matriz densidad, si partimos de un estado de equilibrio térmico (2.30), y en la aproximación de alta temperatura,

$$\begin{aligned}\rho_R(0^+) &= e^{-i\frac{\pi}{2}I^x} \rho_{eq} e^{i\frac{\pi}{2}I^x} \\ &\approx e^{-i\frac{\pi}{2}I^x} \frac{1}{Tr(\mathbb{I})} \left(\mathbb{I} + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} I^z \right) e^{i\frac{\pi}{2}I^x} \\ &\approx \frac{1}{Tr(\mathbb{I})} \left(\mathbb{I} + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} I^y \right)\end{aligned}\tag{3.1}$$

¹En realidad se utilizó un cabezal de CP-MAS (cross polarization magic angle spinning) en condiciones estáticas. La bobina forma un ángulo de 54.7^{circ} con H_0 pero esto no es relevante para nuestro experimento.

El primer término, correspondiente a la matriz identidad, no puede ser modificado por ninguna dinámica y por lo tanto no producirá ninguna señal. Por esto, en adelante podremos omitir el primer término y escribiremos $\rho_R(0^+) = I^y$.

A partir de aquí, la matriz densidad evolucionará con el Hamiltoniano del sistema \mathcal{H} , de acuerdo a

$$\rho_R(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)(I^y)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right) \quad (3.2)$$

Esta señal que medimos, a la que llamamos FID (free induction decay) que es el decaimiento de la señal libre de H_1 , decae con el tiempo por ser un estado de no equilibrio térmico, o dicho de otra manera no es un autoestado de \mathcal{H} .

Al hacer una transformada de Fourier de la misma se obtiene un espectro de frecuencia centrada en ν_0 cuyo ancho a altura mitad está relacionado con el tiempo de relajación de la FID, que llamaremos T_2^* .

Pensamos que el sistema de espines se encuentra en presencia de un campo magnético estático que puede ser inhomogéneo a lo largo de la muestra. Esto y los distintos entornos electrónicos que afectan a los espines, implica que la frecuencia de resonancia será distinta a lo largo de la muestra, y lleva a que los espines que se encuentran en una porción de la muestra se desfasen respecto de otros espines ubicados en una región diferente de la muestra.

El Hamiltoniano del sistema desde la terna rotante queda representado por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{inh} + \mathcal{H}_d \quad (3.3)$$

donde, $H_{inh} = -\sum_j \hbar \Delta\omega_j I_j^z$ y $\Delta\omega_j = \omega_{0,j} - \omega$ es el corrimiento local de la frecuencia de resonancia.

La FID es el resultado de la suma total de todas las porciones de la muestra. A medida que las distintas porciones se van desfasando, la FID va decayendo consecuentemente. Es decir el proceso de decaimiento de la FID es causado por la interacción dipolar, pero también por la inhomogeneidad del campo estático o inhomogeneidades intrínsecas de la muestra, es por esto que hablamos de un tiempo característico $T_2^* < T_2$.

3.1.2. Eco de Hahn

En la sección anterior discutimos que ocurre cuando el campo estático es inhomogéneo a lo largo de la muestra. Motivado por esto, Erwin Hahn descubre en 1950 uno de los hechos mas relevantes para el desarrollo de métodos de resonancia magnética pulsada, los ecos de espín.

En su trabajo original Hahn [10] muestra que si se aplica un pulso de $(\frac{\pi}{2})$ un tiempo τ luego de que aplicamos el primer pulso, también de $(\frac{\pi}{2})$, aparece al tiempo 2τ luego del primer pulso un "eco" de la señal inducida por el decaimiento libre.

Para entender como esto ocurre es mas fácil considerar que damos un pulso inicial $(\frac{\pi}{2})_x$ esperamos el tiempo τ , y luego damos un pulso de (π) . En la figura 3.1.2 se muestra en detalle esta secuencia y utilizando una representación vectorial para los espines mostramos como es la evolución durante la misma. Los

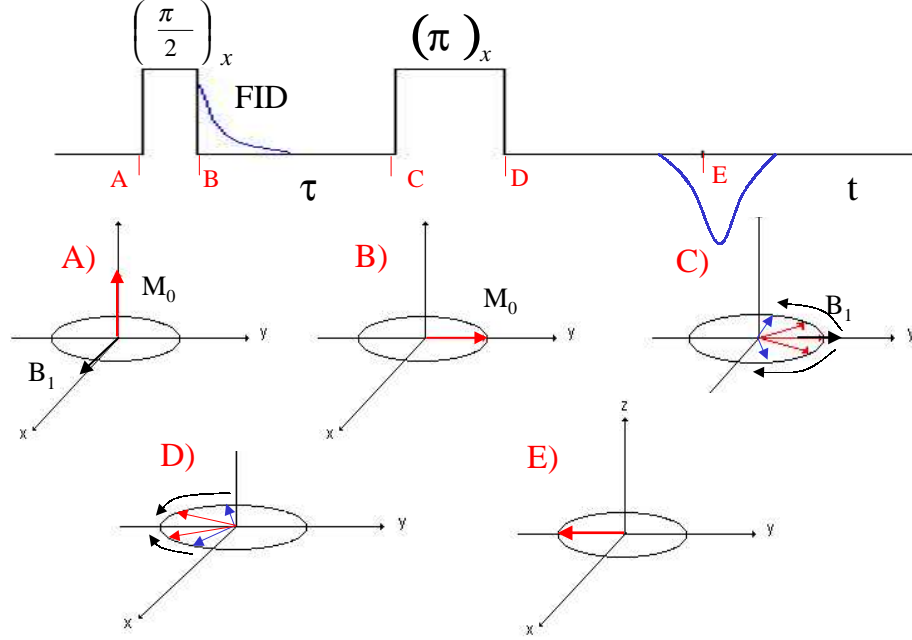


Figura 3.1: Representación vectorial de la evolución de los espines al aplicarle la secuencia del eco de Hahn.

vectores rojos representan espines *lentos* y los azules espines *rápidos*. Recordando que el sistema evoluciona bajo el Hamiltoniano (3.3), definimos:

$$\mathbf{X}(\theta) = \exp(-i\theta I^x) \quad (3.4)$$

para representar la aplicación de un pulso alrededor del eje \mathbf{x} , y

$$U(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right) \quad (3.5)$$

que representa el operador de evolución durante el tiempo t .

Con lo anterior podemos escribir la matriz densidad para la secuencia de Hahn

$$\rho_R(\tau, t) = U(t) \mathbf{X}(\pi) U(\tau) \mathbf{X}\left(\frac{\pi}{2}\right) \rho_{eq} \mathbf{X}^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right) U^\dagger(\tau) \mathbf{X}^\dagger(\pi) U^\dagger(t) \quad (3.6)$$

De la definición del Hamiltoniano durante la evolución libre (3.3) podemos ver como los pulsos le afectan a cada término

$$\mathbf{X}(\pi) \mathcal{H}_{inh} \mathbf{X}^\dagger(\pi) = -\mathcal{H}_{inh} \quad (3.7)$$

Del Hamiltoniano dipolar sabemos que se refiere a interacciones entre espines; que es bilineal en operadores de espín; y que, por lo tanto:

$$\mathbf{X}(\pi) \mathcal{H}_d \mathbf{X}^\dagger(\pi) = \mathcal{H}_d \quad (3.8)$$

De acuerdo a lo dicho, tendremos

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}(\pi) U(\tau) \mathbf{X}^\dagger(\pi) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{X}(\pi) \mathcal{H} \mathbf{X}^\dagger(\pi)\right) \\
&= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (-\mathcal{H}_{inh} + \mathcal{H}_d) \tau\right) \\
&= \tilde{U}(\tau)
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Se puede ver, también, que

$$\mathbf{X}(\pi) \mathbf{X}\left(\frac{\pi}{2}\right) \rho_{eq} \mathbf{X}^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right) \mathbf{X}^\dagger(\pi) = -\mathbf{X}\left(\frac{\pi}{2}\right) \rho_{eq} \mathbf{X}^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right) \tag{3.10}$$

Con todo esto, podemos reescribir (3.6)

$$\rho_R = -U(t) \tilde{U}(\tau) \mathbf{X}\left(\frac{\pi}{2}\right) \rho_{eq} \mathbf{X}^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right) \tilde{U}^\dagger(\tau) U^\dagger(t) \tag{3.11}$$

Resulta evidente que en $t = \tau$ recuperamos (3.2) es decir tenemos un eco de la FID. Todo lo anterior vale estrictamente cuando trabajamos sólo con la parte secular del Hamiltoniano dipolar.

Este experimento muestra que lo que aparentemente era irreversible, el decaimiento de la FID por la inhomogeneidad del campo, es en realidad causado por una dinámica reversible. Hahn, al darse cuenta de que el motivo microscópico del decaimiento era el desfase entre los espines, logró revertirlo desde el punto de vista macroscópico.

Cabe destacar que, utilizando la técnica desarrollada por Hahn, vamos a medir el verdadero tiempo de relajación, T_2 , que nos interesa. El proceso de relajación en este caso está producido por interacciones dipolares entre los espines.

En este trabajo vamos a trabajar específicamente con sólidos y la técnica que utilizamos es resonancia magnética nuclear en sólidos. Pero es interesante, antes de continuar con los próximos temas, detenernos un poquito en que mide el eco de Hahn en caso de trabajar con sistemas líquidos.

En sistemas líquidos las moléculas están en continuo movimiento, debido a esto $\langle \mathcal{H}_d \rangle = 0$, pero si la inhomogeneidad del campo es grande y el coeficiente de difusión (D) también lo es, los ecos se van a ver atenuados. Se puede deducir a partir de las ecuaciones de Bloch que la magnetización luego de aplicar la secuencia de Hahn, va a satisfacer

$$M(2\tau) = M(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left[-\left(\gamma \frac{\partial H}{\partial z}\right)^2 \frac{2}{3} D \tau^3\right] \tag{3.12}$$

3.1.3. La secuencia de Carr-Purcell

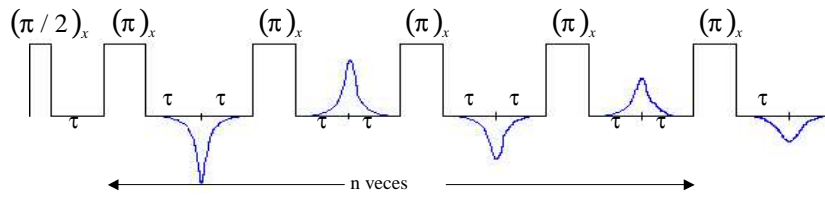
De acuerdo a lo antes expuesto para medir T_2 utilizando la técnica de ecos de espín se debe realizar una secuencia de mediciones variando el tiempo τ entre pulsos. Luego, de la envolvente de las amplitudes de los ecos en función de 2τ se obtiene el valor del tiempo de relajación espín-espín, T_2 . Todo este proceso es

muy lento, pues antes de hacer cada nueva medición variando τ debe esperarse un tiempo del orden de algunas veces T_1 para que el sistema relaje.

Carr y Purcell [11] desarrollaron un método a partir del cual se puede obtener toda la envolvente con un único tren de pulsos, es decir en una sola medición. Veamos (fig.3.2) como es la secuencia de pulsos.

Supongamos que al tiempo $t = 0$ aplicamos un pulso $(\frac{\pi}{2})_x$, en condición de resonancia $\omega = \omega_0$, a la muestra que se encuentra en equilibrio térmico. Como ya sabemos, este pulso voltea la magnetización al eje $+\mathbf{y}$. A continuación, al tiempo $t = \tau$ damos un pulso $(\pi)_x$, tendremos un eco formado cuando $t = 2\tau$ con la magnetización en el eje $-\mathbf{y}$. Si aplicamos un pulso $(\pi)_x$ al tiempo $t = 3\tau$, tendremos un nuevo eco formándose a $t = 4\tau$ con la magnetización en el eje \mathbf{y} . Así, sucesivamente, aplicamos pulsos $(\pi)_x$ cada $(2n + 1)\tau$ y se formarán ecos cada $(2n + 2)\tau$ con la magnetización en el eje $-\mathbf{y}$ para n par y en el \mathbf{y} para valores n impares.

Secuencia de Carr Purcell



Secuencia de Carr Purcell Meiboom Gill

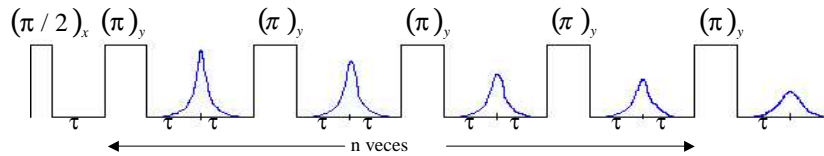


Figura 3.2: Secuencias

Como las componentes de la magnetización en el plano x-y decaen exponencialmente con constante de tiempo T_2 , de la misma forma va a decaer esta secuencia de ecos.

Si pensamos de nuevo en líquidos donde las moléculas difunden, con constante de difusión D , se puede ver que esta secuencia reduce los efectos de la difusión en el decaimiento. En este caso se obtiene para la magnetización

$$M(n2\tau) = M(0) \exp \left[- \left(\gamma \frac{\partial H}{\partial z} \right)^2 D (2n\tau) \frac{1}{3} \tau^2 \right] \exp \left(- \frac{2n\tau}{T_2} \right) \quad (3.13)$$

Por lo tanto, si cambiamos τ , pero mantenemos $2n\tau$ constante variamos el factor que acompaña a la constante D , pero dejamos fijo el factor que acompaña a T_2 , y podemos hacer el efecto de la difusión despreciable.

Pero, recordemos, que nosotros vamos a estar tratando con sistemas sólidos, y que en estos sistemas en principio, no hay difusión molecular. Por lo tanto el tiempo T_2 calculado ya sea con la secuencia de ecos de espín, o con la secuencia de Carr-Purcell debe ser el mismo.

3.1.4. Pulsos Imperfectos

En la secuencia de Carr-Purcell aplicamos un tren de pulsos. Puede ocurrir que las rotaciones de los pulsos no sean exactamente de π y esto causaría efectos acumulativos que pueden hacerse cada vez mas grandes. Pensemos, por simplicidad, que el pulso inicial de $(\frac{\pi}{2})$ sí es perfecto. Para $t = \tau^-$, los espines se han desparramado en el plano x-y. Nos detengamos en un espín particular, que está formando un ángulo θ con el eje $-\mathbf{y}$. Ahora en $t = \tau$ damos un pulso de $(\pi + \delta\phi)_x$ ($\delta\phi$ representa el error en el pulso), el ángulo que el espín que estamos observando forma con el eje \mathbf{y} ya no es θ y por lo tanto luego de evolucionar $t = \tau$ ya no habrá refocalización total de la inhomogeneidad del campo estático. Este error puede resultar problemático, en la práctica H_1 nunca es uniforme a lo largo de toda la muestra y, como consecuencia, a algunas partes de la muestra le aplicamos un pulso de π y a otras no.

Una forma simple de evitar esta clase de problemas es, aplicar un pulso de π alternando la dirección del campo de rf H_1 entre el eje x y el eje $-x$. De esta forma el error acumulado se compensa cada dos pulsos. En adelante nos referimos a esta secuencia como *Carr-Purcell alternando fases*.

3.1.5. La secuencia de Carr-Purcell-Meiboom-Gill

Meiboom y Gill fueron los primeros en darse cuenta lo que podía ocurrir si había un error en los pulsos, y como solucionarlo. Ellos introdujeron un corrimiento de fase de $\frac{\pi}{2}$ entre el campo de radio frecuencia del primer pulso de $(\frac{\pi}{2})$ y el de todos los demás pulsos de π . Es decir, si el primer pulso es $(\frac{\pi}{2})_x$ los demás pulsos serán de $(\pi)_y$. Todos los ecos se formarán en el eje \mathbf{y} , y si hay un error en el pulso de π , se puede ver que en este caso no se acumulará (fig.3.2).

Tampoco tendremos error acumulado si a los pulsos de π los damos alternadamente una vez alrededor del eje y y otra vez alrededor del eje $-y$. A esta última secuencia nos referiremos como *Carr-Purcell-Meiboom-Gill alternando fases*. En ausencia de difusión, las mediciones de T_2 realizadas con esta secuencia deben coincidir con las realizadas con el eco de Hahn.

3.2. Los experimentos

El espectrómetro de RMN que se utilizó en estos experimentos es un *Bruker MSL-300* los núcleos ^1H resuenan a 300 MHz, corresponde a un campo magnético $H_0 = 7,1T$. Nosotros medimos ^{13}C a una frecuencia de resonancia de 75.478 MHz.

Como dijimos en el capítulo 2, el ^{13}C es un núcleo poco abundante (abundancia natural 1,1%) y no es de los mas sensibles $\gamma_{\text{C}} = \frac{\gamma_{\text{H}}}{4}$. Por lo tanto es necesario adicionar varias FID para obtener una relación señal ruido que nos permita un buen análisis. Una limitación aquí, es que entre las distintas FID debemos esperar $\approx 5T_1$ para que el sistema vuelva al equilibrio. Dado el valor de T_1 medido (ver figuras (2.2),(2.3)) fijamos la espera entre FID (ó entre trenes de pulsos) en 160s.

El mismo orden en el que explicamos las secuencias fue el que seguimos con los experimentos que realizamos en el laboratorio y que contaremos en las próximas secciones.

3.2.1. La FID

Lo primero que hicimos fue adquirir una FID. De la señal obtenida, haciendo un ajuste exponencial pudimos estimar el tiempo de relajación T_2^* .

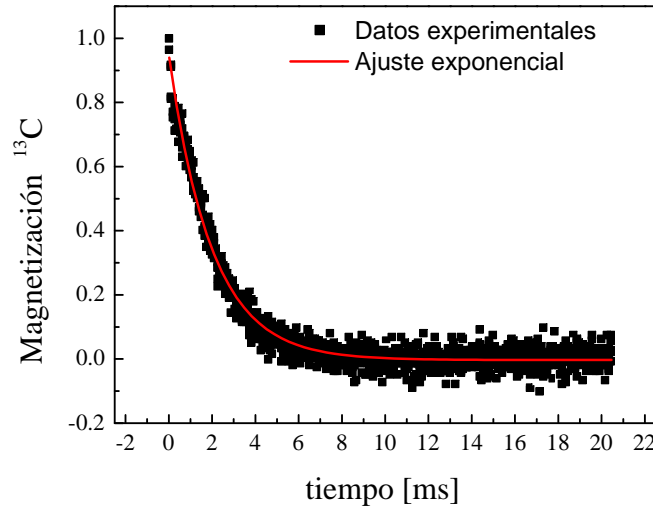


Figura 3.3: Se muestra la señal obtenida luego de adicionar ocho FID (normalizada a 1). Se realizó un ajuste con la función $\exp(-\frac{t}{T_2^*})$. Del ajuste exponencial se obtiene el valor $T_2^* = (1,97 \pm 0,02)ms$

Luego haciendo una transformada de Fourier de la señal obtuvimos la forma de la línea con la que estamos trabajando. Como vimos la señal FID ajusta bien con una función exponencial, por lo tanto esperamos que la forma de línea que obtengamos sea una función Lorenziana y que vamos a poder estimar el ancho de la misma, mediante la expresión

$$T_2^* = \frac{1}{\pi\nu} \quad (3.14)$$

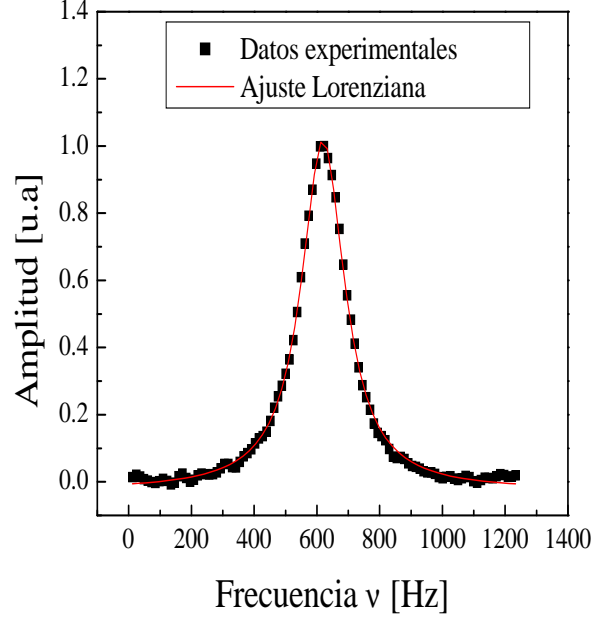


Figura 3.4: La función utilizada en el ajuste es $y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\nu}{4((\omega - \omega_c)^2 + \nu^2)}$, y se obtuvo para el ancho de la línea a altura mitad $\nu = (167 \pm 1) \text{ Hz}$

Sin embargo, obtener una forma de línea Lorentziana llama nuestra atención, estas formas de línea son características de muestras líquidas, mientras que para muestras sólidas se espera tener formas de línea Gaussianas.

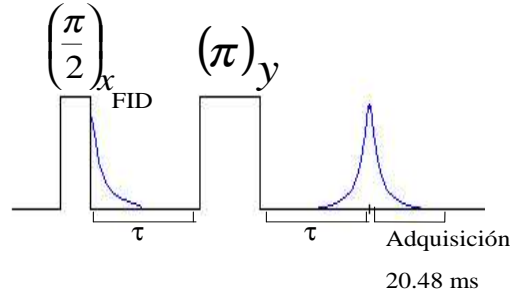
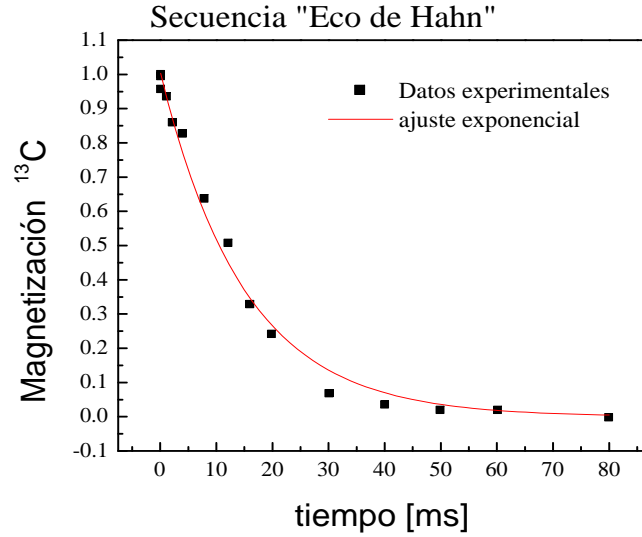
No debemos olvidar que en el sistema sólido que estamos observando las moléculas no están fijas, si no que las moléculas de C_{60} se encuentran realizando movimientos isotrópicos de rotación alrededor de múltiples ejes [12], este movimiento es, probablemente, el que nos lleva a tener la forma de línea Lorentziana observada.

3.2.2. El eco de Hahn

Utilizando la secuencia mostrada en la figura 3.5 realizamos nuestra primera medición del tiempo de decoherencia T_2 . Como el tiempo de relajación espín-red es muy largo ($T_1 \approx 32s$) debimos esperar un tiempo $d_0 = 160s$ entre experimentos, con lo cual la adquisición de la curva de magnetización en función del tiempo se hace bastante lenta. Los resultados experimentales que obtuvimos se muestran en la figura 3.6

El tiempo de decoherencia, T_2 , que obtenemos con esta secuencia es un orden mayor que el tiempo de decaimiento de la FID, T_2^* , lo que nos dice que hay ciertas inhomogeneidades que la secuencia del eco de Hahn está refocalizando.

Calculamos cuál sería el ancho de línea que aportan las inhomogeneidades, esta estimación la podemos hacer de la relación [8].

Figura 3.5: Secuencia: Eco de Hahn, utilizada para medir T_2 Figura 3.6: El ajuste exponencial se hizo con la función $M = M_0 \exp(-\frac{t}{T_{2,EH}})$, el resultado que se obtuvo de dicho ajuste fue $T_{2,EH} = (15,0 \pm 0,7)ms$

$$\frac{1}{T_{2,EH}} = \frac{1}{T_2^*} + \gamma \Delta H_0 \quad (3.15)$$

Obtenemos un ancho de línea debido a las inhomogeneidades de $\nu_{inh} \approx 138Hz$ este valor es muy grande para deberse a inhomogeneidades del campo estático, y es aparentemente debido a anisotropía de corrimiento químico incompletamente promediado [12].

El cálculo anterior nos da la idea de que la muestra va a tener ciertas inhomogeneidades intrínsecas, que hacen que espines ubicados en distintos lugares de la muestra resuenen a distintas frecuencias.

3.2.3. Secuencia Carr-Purcell

En acuerdo con lo que explicamos cuando vimos la parte teórica de las secuencias, llamamos secuencias de Carr-Purcell (CP) a todas las secuencias en las que los pulsos de π se den alrededor del eje \mathbf{x} , luego del primer pulso de $(\frac{\pi}{2})_x$. Dentro de estas secuencias vamos a diferenciar tres casos que utilizamos en los experimentos, de acuerdo a como se eligen las fases de los pulsos de π .

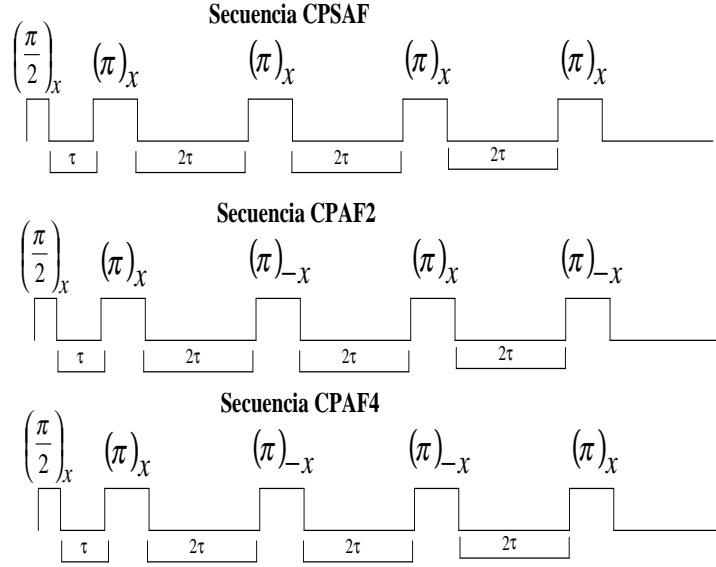


Figura 3.7: Variaciones de la secuencia de Carr-Purcell de acuerdo a como se tomen los pulsos de π

Vamos a denotar

- *CPSAF* (*Carr Purcell sin alternar fases*) Se dan todos los pulsos de π alrededor del eje \mathbf{x} .
- *CPAF2* (*Carr Purcell alternando fases, ciclos de dos fases*). En este caso vamos a dar el primer pulso de π alrededor del eje \mathbf{x} y el pulso siguiente lo vamos a dar alrededor del eje $-\mathbf{x}$, y sucesivamente iremos alternando estas dos fases

- *CPAF4* (*Carr Purcell alternando fases, ciclos de cuatro fases*). El primer pulso de π se dá alrededor del eje \mathbf{x} , los dos pulsos siguientes son aplicados alrededor del eje $-\mathbf{x}$, y por último damos otro pulso alrededor del eje \mathbf{x}

Las tres secuencias se muestran en la figura 3.7. Estas secuencias no deberían resultar diferentes al realizar una medición, pues tal como vimos en el teórico las tres están refocalizando la inhomogeneidad del campo estático o posibles inhomogeneidades intrínsecas de la muestra. Ninguna de las secuencias revierte las interacciones lineales en espín dadas por el Hamiltoniano dipolar, pues este Hamiltoniano es transparente a pulsos de π , cualquiera sea su fase.

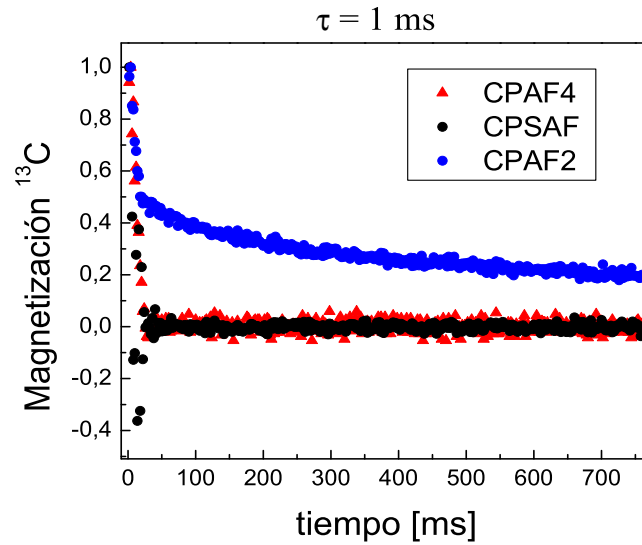


Figura 3.8: En la figura se comparan los resultados obtenidos con las secuencias de Carr Purcell para las tres formas distintas en que alternamos las fases de los pulsos. El experimento que se muestra es para una separación $\tau = 1\text{ms}$ entre el pulso de $\frac{\pi}{2}$ y el primer pulso de π

Medimos utilizando las tres secuencias y nos encontramos con algunas sorpresas interesantes. Cuando aplicamos las secuencias *CPSAF* y *CPAF4* los tiempos de decaimiento coinciden con el medido utilizando la secuencia del eco de Hahn. En cambio cuando utilizamos la secuencia *CPAF2* encontramos que la magnetización persiste para tiempos mayores que $T_{2,EH}$ y el decaimiento es muy lento ($\approx 1\text{seg}$). Los resultados de estas tres secuencias se muestran en la figura 3.8

Secuencia CPAF2

Vale la pena detenernos en los resultados obtenidos con esta secuencia antes de continuar con nuevos resultados.

Si bien en la figura 3.8 mostramos los resultados obtenidos para un valor de $\tau = 1ms$, este mismo experimento lo realizamos para valores de τ que van desde $\tau = 80\mu s$ hasta $\tau = 8ms$.

El propósito de estos experimentos era buscar si existe alguna relación entre los tiempos de decaimiento que la magnetización presenta utilizando esta secuencia y el valor τ que estamos eligiendo para la secuencia.

Nos encontramos con un nuevo comportamiento, dependiendo del rango de valores en el que se encuentre τ figura (3.9).

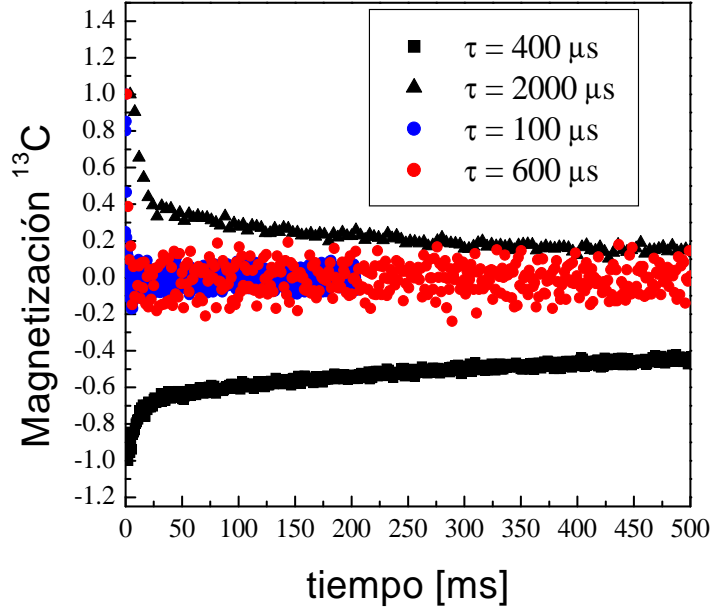


Figura 3.9: Mediciones tomadas con la secuencia $CPAF2$, variando la separación τ .

- Para valores de $\tau < 250\mu s$ no se observan colas, la magnetización observada cae, y lo hace incluso en tiempos menores que $T_{2,EH}$.
- Para valores de $300\mu s < \tau < 500\mu s$ aparecen las colas largas en la magnetización, pero comienzan con valores negativos de magnetización.
- Si tenemos $550\mu s < \tau < 600\mu s$ nuevamente la magnetización cae abruptamente a cero. No hay colas largas.
- Para $\tau > 650\mu s$ volvemos a obtener colas largas en la magnetización, ahora desde valores positivos.

Tratando de obtener una explicación de este comportamiento realizamos un grupo de mediciones en cuadratura, esto es, adquirimos simultáneamente magnetización en los ejes y , x (las mediciones anteriores no habían sido tomadas en cuadratura pues sólo observábamos magnetización en el eje y). Observamos que para los valores de τ en los que no se observan las colas largas en la magnetización del eje y , tenemos señal en el eje x , figura (3.10).

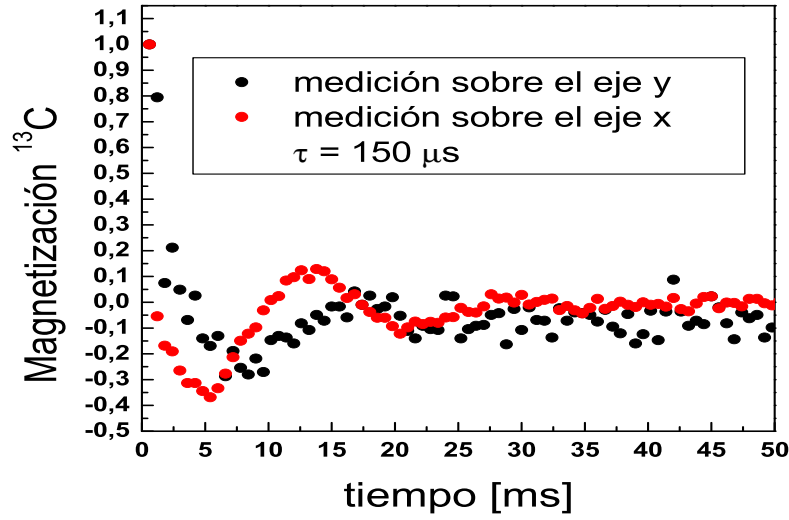


Figura 3.10: Mediciones en cuadratura tomadas con la secuencia *CPAF2*, para un valor de τ corto.

3.2.4. Secuencia de Carr Purcell Meiboom Gill

Nos referiremos en adelante a secuencias de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (MG) a todas aquellas en las que se apliquen los pulsos de π alrededor del eje \mathbf{y} , luego del pulso inicial $(\frac{\pi}{2})_x$.

En total analogía a lo que hicimos para la secuencias anteriores, vamos a hacer con ésta tres tipos de experimentos variando las fases de los pulsos de π .

Vamos a denotar a las secuencias como: *MGSF* (*C-P Meiboom Gill sin alternar fases*); *MGAF2* (*C-P Meiboom Gill alternando fases, ciclos de dos fases*) y *MGAF4* (*C-P Meiboom Gill alternando fases, ciclos de cuatro fases*) tal como se explicó en las secuencias de Carr Purcell, de acuerdo a la fase con la que se dan los pulsos de π .

Nuevamente los resultados obtenidos nos sorprendieron. En este caso las secuencias *MGAF2* y *MGAF4* decaen con el tiempo $T_{2,EH}$; y con la secuencia *MGSF* la magnetización persiste en el tiempo, dando lugar a decaimientos lentos (colas largas). Los datos de estos experimentos están volcados en la figura (3.11).

Secuencia MGSF

De la misma forma que en el caso en que usamos la secuencia de Carr Purcell, repetimos los experimentos con esta secuencia para distintos valores de τ ($80\mu s < \tau < 8ms$).

Utilizando esta secuencia obtuvimos que para todos los valores de τ elegidos en la misma, se observa que la magnetización perdura en el tiempo dando lugar

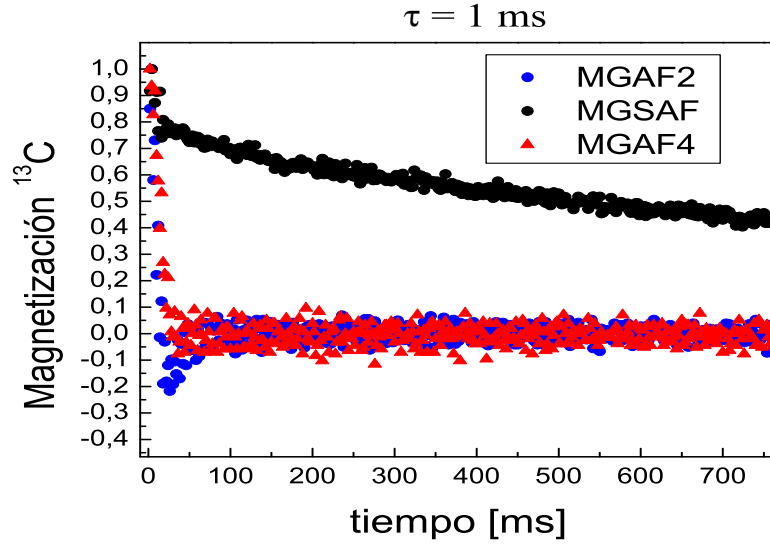


Figura 3.11: En la figura se comparan los resultados obtenidos con las secuencias de Carr, Purcell, Meiboom, Gill alternando las fases de los pulsos tal cual se explicó en el texto(3.2.4). La separación entre el pulso de $\frac{\pi}{2}$ y el primer pulso de π es $\tau = 1ms$

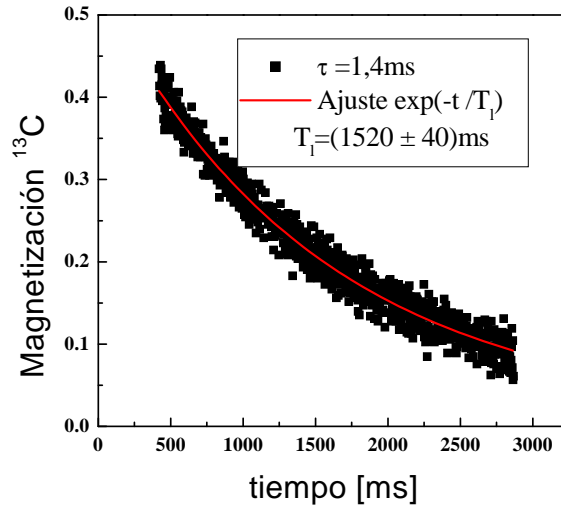


Figura 3.12: Para hacer un buen ajuste de la cola se quitaron los primeros 150 puntos de la medición, la parte del decaimiento rápido.

a colas largas con valores positivos.

Para esta secuencia pudimos encontrar una relación entre los tiempos de decaimiento de la colas de magnetización (T_l) y el valor de τ utilizado en la secuencia.

Para cada valor de τ graficamos la señal obtenida y ajustamos la cola de la magnetización con una función exponencial de la forma $\exp(-\frac{t}{T_l})$, ver figura (3.12). Luego con esos valores obtenidos hicimos un gráfico T_l vs. τ , y obtuvimos que esa curva puede ser también ajustada por una función exponencial de la forma $A \left[1 - \exp(-\frac{\tau}{\tau_c}) \right]$. Los resultados del ajuste se pueden ver en la figura (3.13).

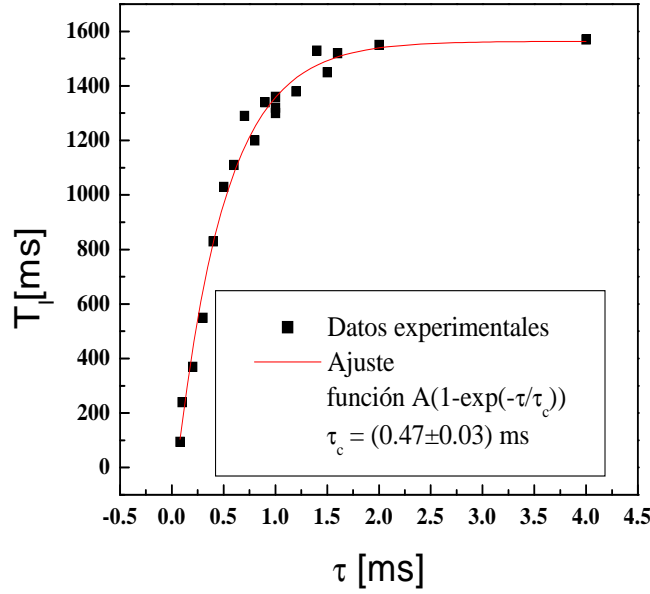


Figura 3.13: Ajuste exponencial de las colas de magnetización observada para cada τ , calculamos T_l . Graficamos T_l vs. τ

3.2.5. Comparación entre las secuencias

Resulta interesante ver por un lado la magnetización obtenida utilizando las secuencias que decimos que decaen en el tiempo $T_{2,EH}$, y por otro lado comparar los resultados de las secuencias de las que se obtienen colas largas en la magnetización. Estas comparaciones se muestran en las figuras (3.14) y (3.16).

Podemos ver que para tiempos muy cortos la señal que se obtiene utilizando las secuencias *CPAF4*; *MGAF4* coinciden con la señal que se obtiene si utilizamos la secuencia de Hahn (fig. 3.14). Las señales que se obtienen utilizando las secuencias *MGAF2* y *CPSAF* presentan una pequeña oscilación hacia valores negativos antes de finalmente decaer en el mismo tiempo $T_{2,EH}$. Durante esta oscilación se alcanza a ver un zig-zag en las curvas, un comportamiento anómalo que explicaremos un poco mas adelante y que llamamos comportamiento par-impar (fig. 3.15).

Para el caso en que las señales se obtienen utilizando las secuencias *MGSAF* ó *CPAF2* se observa que la señal perdura en el tiempo dando lugar a colas en la magnetización para ambos casos (ver figura (3.16)).

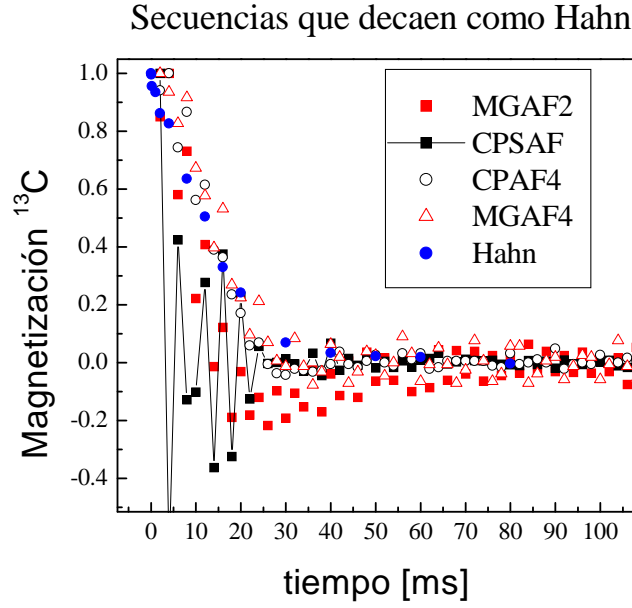


Figura 3.14: Midiendo el tiempo de decoherencia T_2 utilizando cualquiera de las secuencias que se muestran en la figura, obtenemos $T_{2,EH} = 15ms$, y no se observan colas a tiempos largos.

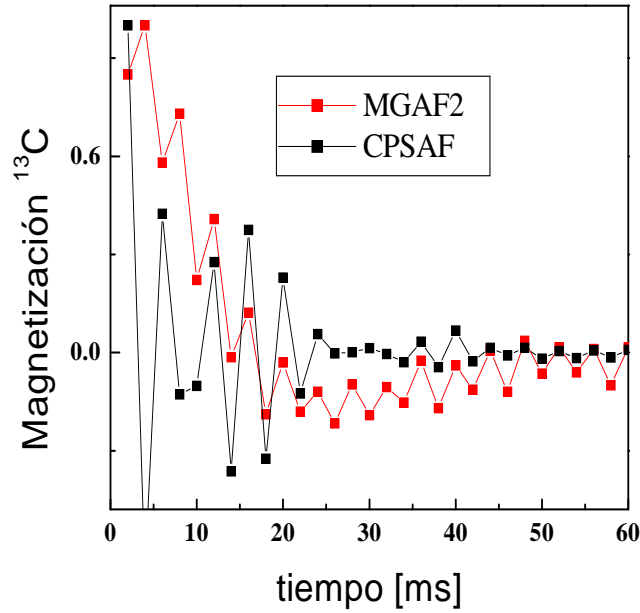


Figura 3.15: Comportamiento para tiempos cortos en las secuencias $CPSAF$ y $MGAF2$. Note el zig-zag (comportamiento par-impar)

Si hacemos un análisis cuidadoso de estos decaimientos de la magnetización, vemos que ambos presentan un comportamiento con dos tiempos característicos. Tenemos un primer decaimiento rápido para tiempos cortos y luego, para

tiempos largos, presentan decaimientos lentos.

Hicimos un ajuste exponencial para calcular ambos tiempos de decaimiento, utilizamos la función $M = M_0 + A_1 \exp(-\frac{t}{T_l}) + A_2 \exp(-\frac{t}{T_s})$, pero este ajuste no es muy bueno así que hicimos también un ajuste exponencial, $\exp(-\frac{t}{T_s})$ de la magnetización quedándonos sólo con los datos correspondientes a los tiempos cortos.

De los resultados obtenidos (ver figura 3.16) queremos destacar que tanto para tiempos cortos como para tiempos largos se observa que la magnetización medida utilizando la secuencia *MGS*AF cae más lentamente que la magnetización medida con la secuencia *CP*AF2.

Esto nos lleva a pensar en que haya un posible efecto de *spin-lock* en juego en estos comportamientos que estamos observando. Con esto nos referimos a que como luego del pulso inicial de $(\frac{\pi}{2})_x$ la magnetización es voltaeda al eje *y* y como los pulsos de la secuencia *MGS*AF son aplicados poniendo un campo alterno en esta misma dirección, estemos trabando la magnetización. Esto explicaría parcialmente las diferencias entre las secuencias que estamos utilizando.

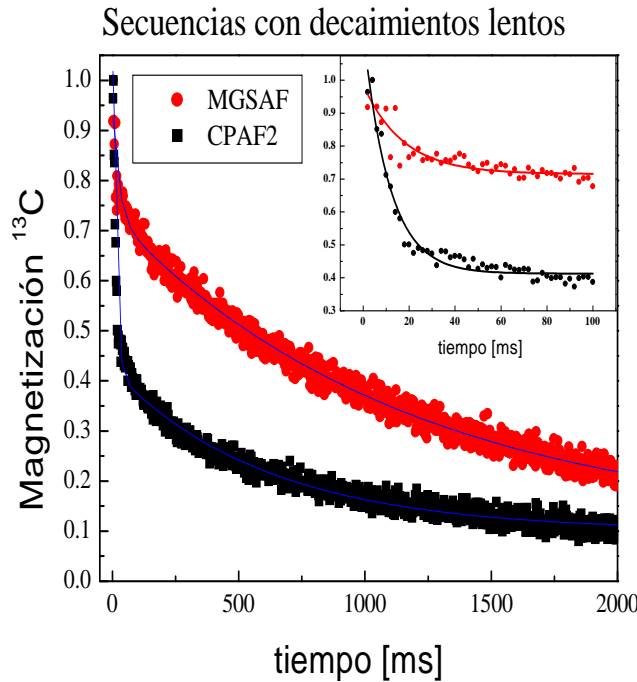


Figura 3.16: Los resultados del ajuste con $M = M_0 + A_1 \exp(-\frac{t}{T_l}) + A_2 \exp(-\frac{t}{T_s})$ son, para *MGS*AF: $A_1 = 0,623 \pm 0,004$; $T_l = (1170 \pm 20)ms$; $A_2 = 0,21 \pm 0,01$; $T_s = (25 \pm 2)ms$, y para *CP*AF2: $A_1 = 0,321 \pm 0,002$; $T_l = (610 \pm 10)ms$; $A_2 = 0,70 \pm 0,01$; $T_s = (12 \pm 4)ms$. Del ajuste con $\exp(-\frac{t}{T_s})$ para tiempos cortos se obtiene para *MGS*AF $T_s = (17 \pm 2)ms$ y para *CP*AF2 $T_s = (11,3 \pm 0,7)ms$

3.2.6. Comportamientos par-impar

Cuando tomamos separaciones largas entre pulsos en las secuencias de *CPAF2* ó *MGSF* ($\tau \geq 8ms$) la magnetización perdura aún cuando estamos en tiempos mucho mayores que $T_{2,EH}$ y ambas decaen con el mismo tiempo $T_l = (110 \pm 10)ms$. Nótese que este valor ya no responde a la curva de la figura (3.13). Experimentos con $4ms \leq \tau \leq 8ms$ serán necesarios para dilucidar donde ocurre la transición que lleva a este cambio de un orden en la magnitud de T_l . Ya no se observa que la magnetización medida con la secuencia *MGSF* perdure por más tiempo (ver figura 3.17).

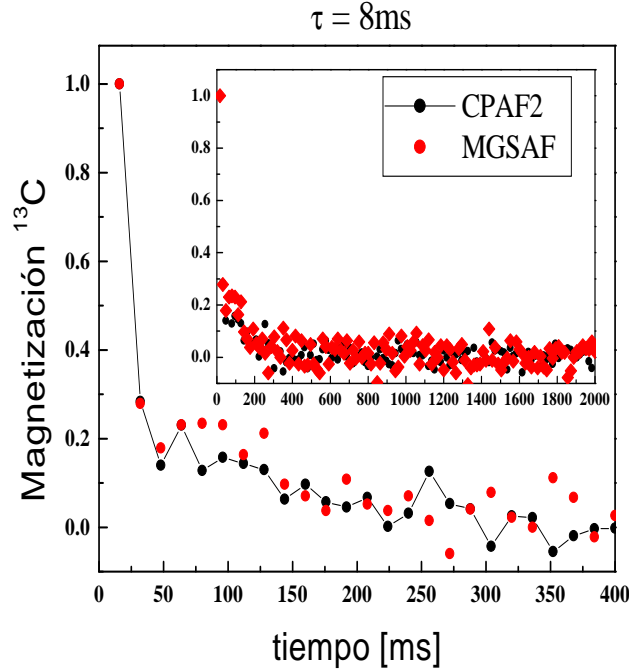


Figura 3.17: Para separaciones entre pulsos de π del orden del tiempo de decoherencia $T_{2,EH}$, persiste la señal observada si utilizamos las secuencias *CPAF2* y *MGSF*. Ambas señales decaen con el mismo tiempo característico $T_l = (110 \pm 10)ms$

Realizamos un nuevo experimento para separaciones, 2τ , entre pulsos de π del orden de $T_{2,EH}$. En éste no sólo adquirimos un punto cada $t = 2\tau$, esto es en el punto mas alto de cada eco; si no que adquirimos este punto y doce puntos más rodéandolo, con separaciones apropiadas para observar la formación del eco.

Este experimento lo repetimos para distintos valores de τ y en todos obtuvimos lo que llamamos *comportamiento par impar*.

Se observa que los ecos que se forman luego de un número par de pulsos de π , los llamaremos *ecos pares*, son de amplitud apreciablemente mayor que los que se forman luego de un número impar de pulsos de π , *ecos impares*. Incluso, cuando los ecos impares ya están dentro del ruido, seguimos observando los ecos pares.

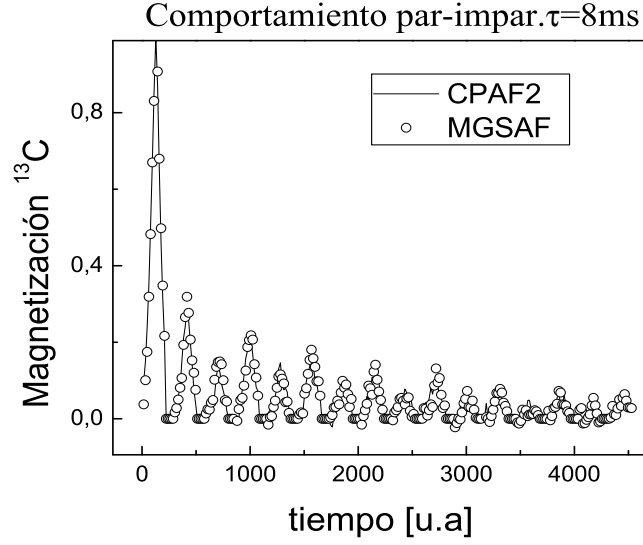


Figura 3.18: Comportamientos par impar, medidos para separaciones entre pulsos de π del orden del tiempo de decoherencia $T_{2,EH}$.

En la figura (3.18) mostramos el comportamiento par-impar de C_{60} . En silicio este tipo de comportamiento también había sido observado, pero no interpretado, [1].

3.3. Comentarios Finales

Vamos a destacar de este capítulo que:

- Obtuvimos el tiempo de decaimiento de la FID T_2^* y el tiempo de decaimiento $T_{2,EH}$, utilizando la secuencia del Eco de Hahn.
- Repetimos los experimentos que se habían hecho para silicio policristalino en C_{60} policristalino y obtuvimos el mismo tipo de comportamientos: colas largas y comportamiento par-impar utilizando la secuencia de Meiboom Gill, sin alternar fases (MGSAF).
- Además hicimos variaciones de las secuencias:
 - Alternando fases con ciclos de dos pulsos, y observamos que en este caso las colas largas y comportamiento par-impar se encuentran utilizando la secuencia de Carr Purcell (CPAF2).
 - Secuencias alternando fases con ciclos de cuatro pulsos; en este caso utilizando ambas secuencias obtenemos que la magnetización decae con el tiempo $T_{2,EH}$

- Observamos el comportamiento tipo par-impar en las secuencias que decaen en tiempos del orden de $T_{2,EH}$, para tiempos cortos. Esto no había sido observado en silicio.
- Analizamos la dependencia de los tiempos característicos del decaimiento de la magnetización vs. τ (separación entre el pulso de $\frac{\pi}{2}$ y el de π) para las secuencias CPAF2 y MGSAF. En este último caso, para $80\mu s \leq \tau \leq 4ms$ los tiempos de decaimientos de la cola (T_l) obedecen la ley $T_l = A \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right)\right)$, con $\tau_c = (0,47 \pm 0,03)ms$