

# Experimentos de difusión utilizando como bobina de gradiente un hilo de corriente\*

María Cecilia Bravo Canales<sup>1</sup> y Miguel Martín Landrove<sup>1\*\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física y Centro de Resonancia Magnética, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, A.P. 47586, Caracas 1041-A, Venezuela.

Recibido: 17-01-05 Aceptado: 01-07-05

## Resumen

Hasta ahora para realizar estudios de auto-difusión apoyados en RMN se exige que el gradiente de campo magnético sea uniforme en todo el volumen de muestra. Nosotros proponemos una bobina de gradiente no uniforme, dada por un alambre "infinito" por el que circule una corriente, y nos planteamos realizar los experimentos "Constant Gradient Spin Echo" CGSE y "Pulsed Gradient Spin Echo" PGSE. Se desarrolló una propuesta analítica para la interpretación de los resultados y se realizaron simulaciones con el fin de validar las aproximaciones que sirven de base a lo anterior. Por último se realizaron experimentos, con los que se evidencia que nuestra bobina de gradiente no uniforme constituye una nueva metodología de trabajo para estudios de auto-difusión.

**Palabras clave:** Eco de Espín; gradiente de campo magnético; resonancia magnética.

## Diffusion experiments using a straight wire as a gradient coil

### Abstract

In NMR self-diffusion experiments, it is a common practice to use a uniform magnetic field gradient over the sample volume. In the present work, it is proposed the use a straight infinite wire to produce a non uniform magnetic field gradient to perform Constant Gradient Spin Echo (CGSE) and Pulsed Gradient Spin Echo (PGSE) experiments. Analytical expressions were derived to describe the experimental results and some simulations were carried on to validate some of the approximations taken. Finally, experiments were performed, establishing a new methodology for the self-diffusion coefficient determination using non uniform magnetic field gradients.

**Key words:** Diffusion; magnetic field gradient; magnetic resonance; Spin Echo.

### 1. Introducción

A partir de la mitad de este siglo, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), ha permiti-

do estudiar el movimiento molecular, imponiendo a la muestra un gradiente de campo uniforme (1-3). Esto proporciona a los espines nucleares de una frecuencia de Larmor de-

\* Trabajo presentado en el II Congreso Venezolano de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Oriente. Cumaná, 2000.

\*\* Autor para la correspondencia. E-mail: martin@fisica.ciens.ucv.ve

pendiente de su posición en la muestra. Así, al cambiar la fase de la magnetización transversal, debido a un cambio de posición se tendrá un indicativo del movimiento molecular. Cuando un gradiente de campo magnético  $\vec{g}(\vec{r})$  se impone, el espín está en la posición  $\vec{r}$  y su frecuencia de Larmor esta dada por  $\omega_o = \gamma(B_o + \vec{g} \cdot \vec{r})$ ; así el cociente de magnetizaciones con y sin gradiente, a un tiempo  $t'$ , vendrá dado por  $M(\vec{g}) / M(0) = \exp(i\phi)$ , donde  $\phi = \gamma \vec{g} \cdot \vec{r} t$ , la fase adquirida debido al gradiente al cabo del tiempo  $t$ . Como los espines se mueven, en otro instante de tiempo  $t'$ , conducirá a una modificación de la amplitud de la señal dada por  $\exp(i\Delta\phi)$ , siendo  $\Delta\phi = \gamma(\vec{g} \cdot \vec{r} t) - \gamma(\vec{g}' \cdot \vec{r}' t')$ . En caso de gradiente uniforme, a partir de suponer que  $\Delta\phi$  sigue una distribución normal, se encontró (3):

$$\frac{E_t(\vec{g})}{E_t(0)} = \exp(C_t) \quad [1]$$

donde  $E_t(\vec{g})$ , es la máxima amplitud del eco, cuando está presente el gradiente, y  $E(0)$  cuando no lo está. Ante una secuencia tipo PGSE,  $t = \Delta$  y  $C_t$ , viene dada por: (1, 3).

$$C_\Delta = -\gamma^2 \delta^2 g^2 D (\Delta - \delta / 3) \quad [1a]$$

y en este caso la expresión se conoce con el nombre de ecuación de Stesjkal-Tanner (ST); siendo  $\gamma$  la constante giromagnética,  $\delta$  el tiempo que dura el pulso de gradiente,  $g$  la magnitud de dicho pulso,  $D$ , el coeficiente de auto-difusión, y  $\Delta$  el tiempo entre pulsos. En el caso de un experimento CGSE, usando una secuencia CPMG,  $C_t$ , está dado por:

$$C_{m\pi} = -\frac{2}{3} \gamma^2 \tau^2 g^2 D m\pi \quad [1b]$$

En nuestro caso no es de esperarse que la ecuación [1] se cumpla, por cuanto a priori se desconoce la distribución de  $\Delta\phi$ . Se encontró que el decaimiento para una muestra de geometría cilíndrica depende de la distancia del alambre a la muestra, y de un pa-

rámetro, que análogamente a  $C_t$ , es una combinación de parámetros experimentales. Los resultados predichos analíticamente fueron completamente avalados por simulaciones y experimentos. Se hizo uso de la suposición de que las ecuaciones [1], [1a] y [1b], son válidas en un diferencial de volumen de muestra, lo cual fue evaluado también.

## 2. Estudio Analítico

Al considerar un gradiente no uniforme, se hace la suposición de que este es uniforme para pequeños intervalos de  $\vec{r}$ . Así la señal es la superposición de cada una de las contribuciones de estos elementos de volumen y la atenuación del eco viene dada por un promedio espacial de la forma:

$$E = \int_{g_{\min}^2}^{g_{\max}^2} F(g^2) \frac{E_t(g^2)}{E_t(0)} dg^2 \quad [2]$$

donde  $F(g^2)$  es la función de distribución del gradiente cuadrado, la cual es para una muestra de geometría cilíndrica, tal como la que se ilustra en la Figura 1.

$$F(g^2) = \frac{\mu_o i}{4\pi^2 R^2} (g^2)^{-3/2} \times \cos^{-1} \left\{ (g^2)^{1/4} \frac{\frac{\mu_o i}{2\pi (g^2)^{1/2}} + d^2 - R^2}{2\sqrt{\frac{\mu_o i}{2\pi} d}} \right\} \quad [3]$$

En la Figura 2 se puede ver la forma de la curva descrita por la ecuación [3] para diferentes distancias del alambre a la muestra. Sustituyendo las ecuaciones [1], y [3], en la ecuación [2], tendremos que el decaimiento de la señal en nuestro caso, vendrá dado por:

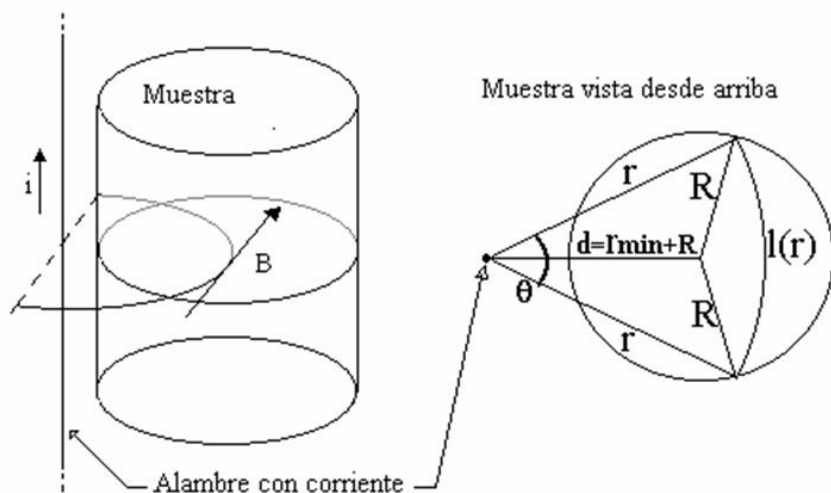


Figura 1. Esquema abreviado del montaje experimental, mostrando los parámetros involucrados en los cálculos.

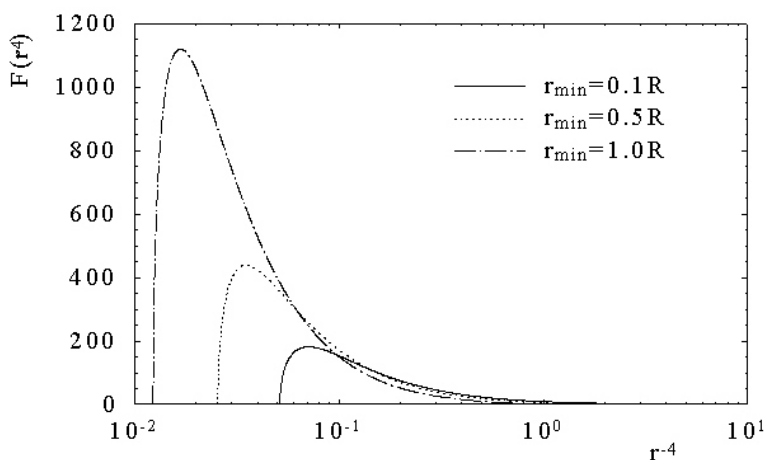


Figura 2. Función de distribución de  $g^2$ , para diferentes distancias del alambre a la muestra ( $r_{\min}$ )  $g^2 \propto r^{-4}$ .

$$\frac{E(d, C_1)}{E(0)} = \int_{X_{\min}}^{X_{\max}} \frac{1}{2\pi X^{3/2}} \text{Arc cos} \left\{ X^{1/4} \frac{(d/R)^2 - 1 + X^{-1/2}}{2d/R} \right\} \exp(-C_1 X) dX \quad [4]$$

donde

$$X = \left( \frac{2\pi R^2}{\mu_0 i} g \right)^2 \quad [4a]$$

y el parámetro  $C_1$  para el experimento CGSE con secuencia CPMG, vendrá dado por:

$$C_1(m\tau) = \frac{2}{3} \left( \frac{\gamma \mu_0}{2\pi R^2} \right)^2 D \tau^2 (m\tau) i^2 \quad [4b]$$

mientras que para el experimento PGSE con secuencia tipo ST, será:

$$C_1(\Delta) = \left( \frac{\gamma \mu_0}{2\pi R^2} \right) D \delta^2 (\Delta - \delta/3) i^2 \quad [4c]$$

además:

$$X_{\min} = \left( \frac{R}{r_{\min} + 2R} \right)^4 \quad \text{y} \quad X_{\max} = \left( \frac{R}{r_{\min}} \right)^4 \quad [4d]$$

El decaimiento para un  $r_{\min}$  fijo, depende únicamente de un parámetro, que se ha denotado como  $C_1$ , y que juega el mismo papel que  $C_1$ , en la teoría de gradiente uniforme. En otras palabras, las ecuaciones [4b] y [4c], sustituyen a las ecuaciones [1ª] y [1b]. Para determinar la forma matemática de esta dependencia, se resolvió numéricamente la ecuación integral [4]. Los resulta-

dos son curvas (Figura 3) a las que se le ajusta muy bien una exponencial estirada.

### Simulaciones

El movimiento difusivo fue simulado a partir de caminatas aleatorias en tres dimensiones. Para el tamaño del paso, se consideraron dos variantes, una fue la longitud  $s$  del paso fija, obtenida de la ecuación de Einstein ( $n_t \langle S^2 \rangle = 6Dt$ ), donde  $n_t$  es el número de pasos en el tiempo  $t$  y la otra fue  $s$  variable y obtenerlo, de manera aleatoria según  $s = \sqrt{6Dt} \cdot \xi$ , siendo  $\xi$  una variable que sigue una distribución normal, con media

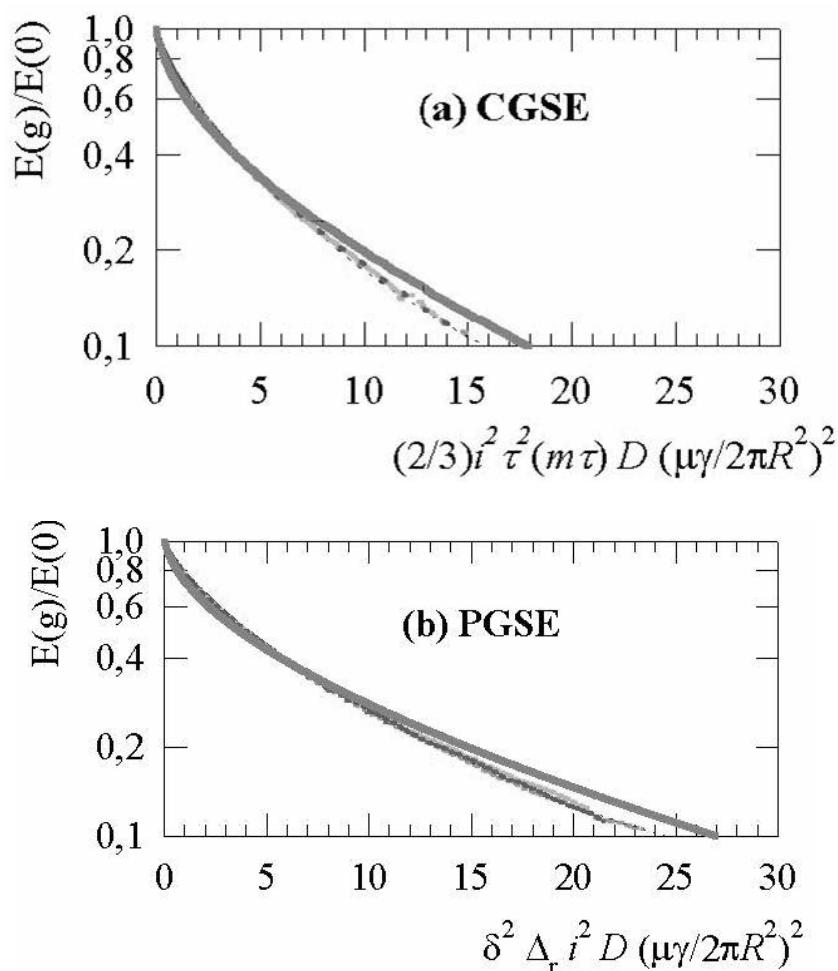


Figura 3. Decaimiento en función de  $C_1$ . Las curvas punteadas fueron obtenidas de la simulación para diversos valores de  $D$ ,  $i$ ,  $\delta$  o  $\tau$  y  $R$ .

cero y varianza 1. Para la simulación de los experimentos CGSE y PGSE, se calcula para cada caminante, la fase que éste acumula durante el tiempo de una secuencia. La atenuación del eco ó señal al cabo de este tiempo, vendrá dada por el promedio sobre el ensemble,  $\langle \exp(i\Delta\phi) \rangle = \langle \cos(\Delta\phi) \rangle + i\langle \sin(\Delta\phi) \rangle$ . Para realizar la simulación en un pequeño volumen se le dio a todos los caminantes la misma posición inicial, de manera que al transcurrir el tiempo  $t$  del experimento, estos han abarcado un volumen de muestra muy pequeño en comparación con el total. Así para cada caminante tendremos el  $\Delta\phi$  al transcurrir  $t$ , y se encontró que  $\Delta\phi$  se distribuía en forma normal en todos los casos. Además se probó la validez de la ecuación de ST en un diferencial de volumen, lo que valida la ecuación [2]. La distribución de fase obtenida bajo simulación para toda la muestra no pudo ser ajustada a una distribución normal, lo cual implica la invalidez de la ecuación de ST a nivel de toda la muestra. Simulaciones realizadas variando los parámetros involucrados en  $C_1$ , originaron un número de curvas que colapsan en una, cuando se gráfica el decaimiento en función de  $C_1$ , como puede verse en la Figura 3. Esto

es una contundente prueba de que la interpretación analítica fue correcta.

### Experimentos

Los experimentos se realizaron a 90 MHz ( $H^1$ ), en un espectrómetro BRUKER CXP100, combinado con una interface MACSPECT TECMAG y un manejador de gradiente de DOTY SCIENTIFIC INC. Las muestras utilizadas tenían geometría cilíndrica con radio  $R=5\text{mm}$ . La forma exponencial estirada del decaimiento fue corroborada para las curvas experimentales de la Figura 4, y en la Figura 5 evidenciándose la dependencia con  $C_1$ . La dispersión de las curvas en la Figura 5, obedece a la reproducibilidad de nuestro equipo (4).

### 3. Conclusiones

La determinación del coeficiente de auto-difusión utilizando la resonancia magnética nuclear no está condicionada a tener un gradiente uniforme en el volumen de muestra. Se encontró que utilizando una bobina de gradiente tan sencilla como lo es un alambre por el que circula una corriente, se

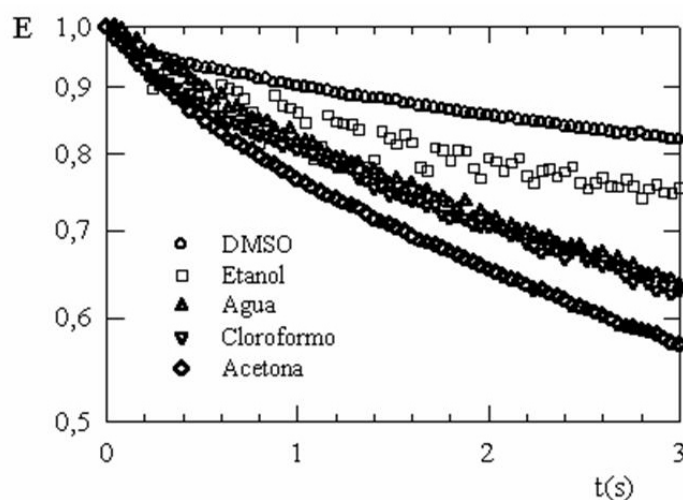


Figura 4. Caída del eco ante un experimento CGSE con secuencia CPMG, para diferentes fluidos, a temperatura de  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ,  $i=0,81 \pm 0,01\text{A}$  y  $\tau=10\text{ms}$ .

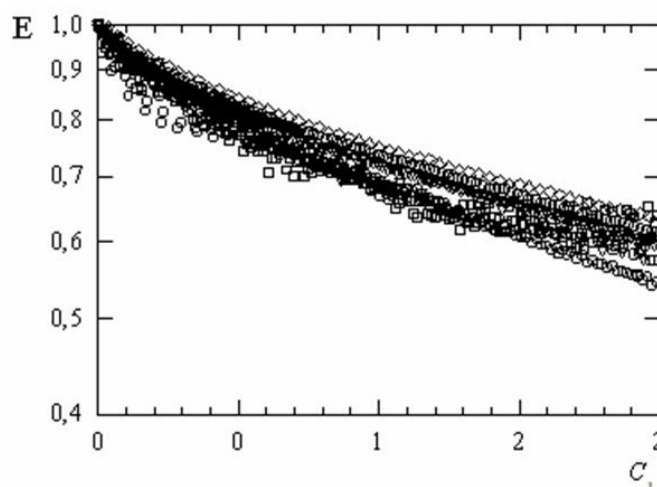


Figura 5. Nueve curvas experimentales, en función de  $C_1$ , obtenidas variando  $i, \tau D$ . La exponencial estirada  $\exp\{\beta * C_1^\alpha\}$ , ajustada a estas curvas, fue con  $\alpha=0,9\pm 0,03$  y  $\beta=-0,36\pm 0,05$ . El error asociado a ambos coeficientes puede disminuirse aumentando el número de mediciones de cada curva.

pueden obtener los coeficientes de difusión asociados a una amplia gama de líquidos simples. El decaimiento del eco sigue una curva tipo exponencial estirada, dependiendo de la distancia del alambre a la muestra y del parámetro  $C_1$ , dado en la ecuación [4]. Esto nos permite sugerir una rutina de trabajo que permite obtener el coeficiente de auto-difusión. A partir de simulaciones se demostró que la diferencia de fase no se distribuye en forma normal, como ocurre en el caso de gradiente uniforme. En nuestro caso se trata de una distribución simétrica de colas largas, a la que tampoco se ajusta bien una curva lorentziana.

### Referencias Bibliográficas

1. STEJSKAL E.O., TANNER J.E. *J of Chem Phys* 42: 288-292, 1965.
2. STEJSKAL E.O. *J of Chem Phys* 43: 3597-3603, 1965.
3. CALLAGHAN P.T. *Principles Nucl Mag Re. Microscopy* Clarendon Press, N.Y., 371-419, 1991.
4. BRAVO M.C. Experimentos de difusión en RMN utilizando como bobina de gradiente un hilo de corriente (Trabajo de maestría), Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela), pp. 113, 1999.