UNIVERSIDADE DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

FERNANDA RODRIGUES DA SILVA

Construção de um Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica
em Banda S

**Tese apresentada à Escola de Engenharia
de São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para obtenção do
Título de Doutor em Engenharia Elétrica.**

Orientador: Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento.

**São Carlos, SP
2007**

“A persistência é o caminho do êxito”

(Chaplin)

AGRADECIMENTO

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado esta oportunidade.

Aos meus pais, Orlanda e Clodomiro, as minhas irmãs Marcela e Andreza e ao meu marido Magno, agradeço todo o amor, carinho, compreensão e respeito.

Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento pela orientação e estímulo durante a realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Jose Carlos Sartori, que durante todos estes anos, muito me ensinou.

A Éster, a Bel, ao Beto, ao Possato e ao Ruy Bertho que sempre me atenderam com grande dedicação.

À Regiane, Luciana, Carlos, Valtemir, Danilo, Graciela e tantos outros que foram tão importantes durante este cinco anos de dedicação à tese.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	1
TEORIA BÁSICA DE RPE.....	4
2.1. Introdução à espectroscopia.....	4
2.2. O efeito Zeeman.....	6
2.3. Interações hiperfinas.....	11
2.4 Forma e Largura de Linha.....	13
2.5. Processo de relaxação.....	16
DESCRIÇÃO DO SISTEMA CONSTRUÍDO – INSTRUMENTAÇÕES	
BÁSICAS.....	18
3.1 Esquema simplificado de um espectrômetro de RPE.....	18
3.2 Arranjo Típico de um Espectrômetro.....	20
3.2.1 A Cavidade.....	23
3.2.2 A fonte.....	26
3.2.3 O eletroímã.....	27
3.2.4 O sistema de modulação e detecção.....	28
3.2.5 Sistema de registro.....	31
ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA EM	
BANDA S.....	32
4.1. Descrição do sistema.....	32
4.2 Pré-Amplificador.....	37
4.2.1. Introdução.....	37
4.2.2 Projeto do Pré-Amplificador.....	38
4.3. Controle Automático de Frequência (CAF).....	42
4.3.1. Princípio de funcionamento do CAF.....	43
4.3.2. Comparador de Fase.....	47
4.3.3 Descrição do circuito.....	51
4.3.4. Desempenho.....	54
4.4. Circuito de Alimentação.....	61

4.5. Cavity Ressonante.....	65
4.5.1. Ressonador Bridged Loop-Gap(BLGR).....	67
4.5.2. Fator de Qualidade.....	75
4.5.3. Resultados.....	78
4.5.4. Montagem do ressonador no centro do ímã.....	80
4.6. Bobinas de modulação de campo.....	82
4.6.1 Caracterização da Bobina de Modulação de Campo.....	84
CARACTERIZAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE BANDA S.....	85
5.1 Sensibilidade.....	85
5.1.1 Fator Q da Cavity e Fator de Preenchimento.....	88
5.1.2 Potência do Sinal de Microondas.....	88
5.1.3 Largura de Faixa-Constante de Tempo.....	89
5.1.4 Temperatura.....	90
5.1.5 Frequência.....	90
5.2 Avaliação Prática das Características do Espectrômetro.....	91
5.2.1 Relação Sinal-ruído.....	91
5.2.2 Teste de largura de linha.....	93
5.2.3 Teste de Saturação.....	97
5.3 ESTREITAMENTO DA LARGURA DE LINHA POR EFEITO “G-STRAIN” E “A-STRAIN”	100
CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1. Transição associada com a absorção de energia eletromagnética.....	5
Figura 2. 2. Espectro de RPE.....	6
Figura 2. 3. Precessão de um elétron em torno do campo magnético aplicado (para um campo magnético da ordem de 0,1 Tesla, a frequência de Larmor equivale a aproximadamente 1010Hertz.....	7
Figura 2. 4. Efeito de um campo magnético sobre a energia de um elétron desemparelhado, supondo que os elétrons desemparelhados da amostra possuam todos a mesma energia E_0 na ausência do campo externo B_0	8
Figura 2. 5. Espectro esquemático de absorção de um experimento de RPE.....	10
Figura 2. 6. Campo magnético local no elétron (B_1) devido à proximidade do núcleo.....	12
Figura 2. 7. Divisão do sinal de RPE devido ao campo magnético local de um núcleo próximo.....	13
Figura 2. 8. Forma de linha lorentziana (a) Espectro de absorção (b) Primeira derivada do espectro.....	14
Figura 2. 9. Forma de linha gaussiana (a) Espectro de absorção (b) Primeira derivada do espectro.....	14
Figura 3. 1. Representação simplificada de um espectrômetro de absorção de RPE.....	19
Figura 3. 2. Diagrama em bloco de um espectrômetro típico de banda X operando em detecção sensível à fase de 100kHz.....	22
Figura 3. 3. Diagrama em bloco da ponte de microondas.....	23
Figura 3. 4 (a) Cavidade ressonante retangular. (b) Cavidade ressonante cilíndrica.....	24
Figura 3. 5 Representação esquemática de um circulador de quatro portas.....	25

Figura 3. 6 Representação da modulação de campo e seu resultado na curva de absorção.....	30
Figura 4. 1 Diagrama em blocos de um espectrômetro de RPE para atuar na Banda S.....	34
Figura 4. 2 Circuito elétrico do pré-amplificador.....	39
Figura 4. 3 Ganho teórico do pré-amplificador.....	40
Figura 4. 4. Atenuador de 40dB.....	41
Figura 4. 5 Ganho experimental do pré-amplificador.....	41
Figura 4. 6 (a) Trilhas condutoras do lado inferior da placa (b) Sobreposição as duas figuras.....	42
Figura 4. 7. Diagrama em blocos do espectrômetro de RPE.....	44
Figura 4. 8. Resposta em frequência da cavidade e o sinal de modulação para o CAF.....	45
Figura 4. 9 Diagrama em blocos do controle automático de frequência.....	46
Figura 4. 10. Detecção da fase pela multiplicação de dois sinais.....	48
Figura 4. 11. Saída do detector quando as frequências do oscilador e da cavidade coincidem.....	50
Figura 4. 12. Diagrama esquemático do CAF.....	52
Figura 4. 13. Saída do comparador de fase (sinal defasado 180°), frequência do oscilador de microonda inferior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto A).....	55
Figura 4. 14. Saída do filtro passa-baixa (sinal defasado 180°), frequência do oscilador de microonda inferior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto B).....	55
Figura 4. 15 Saída do amplificador DC (sinal defasado 180°), frequência do oscilador de microonda inferior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto C).....	56
Figura 4. 16. Saída do somador (sinal defasado 180°), frequência do oscilador de microonda inferior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto D).....	56
Figura 4. 17. Saída do comparador de fase (sinal em fase), frequência do oscilador de microonda superior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto A).....	57
Figura 4. 18. Saída do filtro passa-baixa (sinal em fase), frequência do oscilador de microonda superior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto B).....	57
Figura 4. 19. Saída do amplificador DC (sinal em fase), frequência do oscilador de microonda superior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto C).....	58
Figura 4. 20. Saída do somador (sinal em fase), frequência do oscilador de microonda superior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto D).....	58

Figura 4. 21. Saída do comparador de fase (o oscilador de microondas e a cavidade na mesma frequência). (Ponto A).....	59
Figura 4. 22. Saída do filtro passa-baixa (o oscilador de microondas e cavidade na mesma frequência). (Ponto B).....	59
Figura 4. 23. Saída do amplificador DC (o oscilador de microondas e cavidade na mesma frequência). (Ponto C)	60
Figura 4. 24. Saída do somador (o oscilador de microondas e cavidade na mesma frequência). (Ponto D).....	60
Figura 4. 25. Circuito de alimentação do sistema.....	63
Figura 4. 26. Potência de microonda refletida na cavidade ressonante.....	65
Figura 4. 27. Padrões dos campos elétrico e magnético em uma cavidade retangular de RPE.....	66
Figura 4. 28. Ressorador <i>Bridged Loop-Gap</i> (a) Vista do ressoador com a blindagem (b) seção transversal no plano xy	68
Figura 4. 29. Distribuição dos campos no ressoador BLGR em seção transversal no plano xy (a) Distribuição do campo elétrico (b) Distribuição do campo magnético (referência [12]).....	69
Figura 4. 30. Vista do sistema ressonante.....	72
Figura 4. 31. Mecanismo de acoplamento do sistema ressonante.....	73
Figura 4. 32. Gráfico da potência versus frequência.....	74
Figura 4. 33. Configuração do ressoador Bridged Loop-Gap, onde c raio do ressoador, h a altura, $\square$ a largura da ponte e d separação da fenda.....	75
Figura 4. 34 Tela do programa Qzero.....	78
Figura 4. 35 Tela principal do programa de aquisição de dados.....	79
Figura 4. 36 Cálculo do fator Q para o Ressorador <i>Bridged Loop-Gap</i> em banda S. ..	80
Figura 4. 37. Fixação do ressoador em banda S no centro do ímã.....	81
Figura 4. 38. Bobinas de modulação (a) ressoador e a bobina (b) bobina.....	83
Figura 5. 1. Sinal distorcido devido ao excesso da constante de tempo.....	89
Figura 5. 2 Espectro do Strong-Pitch em banda X.....	92
Figura 5. 3 Espectro do Strong-Pitch em banda S.....	93
Figura 5. 4 Largura de linha versus Intensidade de Modulação em Banda X.....	94
Figura 5. 5.Largura de Linha versus Intensidade de modulação em Banda S.....	95
Figura 5. 6. Espectro do DPPH em banda S para o teste da largura de linha.....	96

Figura 5. 7. Teste da largura de linha do espectro do DPPH em banda S para frequências de modulação de 25kHz.....	97
Figura 5. 8. Potência inserida na amostra versus escala do atenuador.....	98
Figura 5. 9. Teste de Saturação (a) Espectro de intensidade do sinal (b) Intensidade em função da potência para banda S.....	99
Figura 5. 10 Espectro do CuTFAsO4 (a) Banda X (b) Banda S.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1. Campo ressonante, Bres, para g igual a dois em frequências selecionadas.....	11
--	----

RESUMO

O objetivo deste projeto, intitulado “Construção de um Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica em Banda S”, é a construção e a caracterização de um sistema de microondas para espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica operando na faixa de 2-4 GHz, banda S. O trabalho aqui apresentado demonstra em detalhes a viabilidade da construção e caracterização do espectrômetro operando em banda S.

A vantagem em se utilizar um espectrômetro em banda S é permitir o estudo de amostras que apresentam estruturas paramagnéticas com interações hiperfinas e superhiperfinas parcialmente resolvidas em frequências mais altas, provocados por distribuições sobre os parâmetros de EPR, especialmente sobre o fator g (g -strain) e as interações hiperfinas (A -strain) devido a um mosaico de campo cristalino local.

A caracterização do sistema é apresentada levando-se em conta a potência de microondas na amostra, o efeito de largura de linha do sinal, a relação sinal-ruído e o fator de preenchimento do Ressonador *Brigded Loop-Gap*.

O desempenho do equipamento é demonstrado por meio da análise do espectro do CuTFAsO_4 , o qual possui uma interação hiperfina mal resolvida em banda X.

ABSTRACT

The purpose of this project, entitled “Construction of Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer in S Band”, is a construction and characterization of a microwave system for electron paramagnetic resonance spectroscopy in 2-4 GHz, S band. In this work we present the advantages for the construction and characterization of a spectrometer in S band.

The advantage of the S band spectrometer is the possibility to study samples which present paramagnetic structures with hyperfine and superhyperfine interactions presenting partial resolution in higher frequency due to the effects known as g-strain and A-strain.

The characterization of the system is presented taking in account the microwave power in the sample, line width, signal to noise relation and filling factor of the Bridged Loop-Gap Resonator.

The performance of the instrument is demonstrated by the spectra of CuTFASO_4 which has a hyperfine interaction badly decided in X band.

CAPÍTULO 1

Introdução

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou Ressonância do Spin Eletrônico (RSE) é uma técnica de espectroscopia utilizada na investigação de sistemas atômicos ou moleculares que possuam elétrons desemparelhados, tais como: estudos de defeitos paramagnéticos em cristais iônicos, íons metálicos paramagnéticos, radicais moleculares e até em sistemas moleculares complexos como proteínas e membranas biológicas. Na prática, esta técnica tem sido aplicada em diversos campos como: processos de datação arqueológica em cerâmicas antigas, estalactites, controle de exposição de radiações ionizantes, além de pesquisas básicas em diversas áreas da física, da química e da biologia molecular.

Publicadas em diversas revistas especializadas, bem como em livros e textos com circulação mundial, a RPE se difere dos outros métodos de espectroscopia de microondas pelo fato de se referir às substâncias paramagnéticas nas quais os níveis de energia podem ser sintonizados pela aplicação de um campo magnético estático que pode ser ajustado, e

transições entre eles serem induzidas por radiação na faixa de microondas, ressoando em uma frequência fixa escolhida.

Embora, no início, os experimentos em RPE tenham tido uma extensiva exploração utilizando baixa frequência de microondas, a relação sinal ruído (S/N) foi muito pobre. Conseqüentemente, em 1947 foi estabelecido que os experimentos de RPE seriam mais favoráveis operando na faixa de 9 GHz. Desde então, a maioria dos espectrômetros, incluindo quase todos os espectrômetros de RPE comercializados, opera na faixa de 9-10 GHz, sendo a segunda frequência disponível de 35 GHz.

Contudo, cerca de duas décadas atrás, foi re-enfatizado o valor do desempenho de RPE, em várias faixas de microondas incluindo frequências inferiores às da Banda X [1-5]. Este fato se deve a melhoria da tecnologia de microondas, que tornou flexível o desempenho de espectrômetros de RPE em frequências inferiores à 9GHz.

O grande estímulo para a operação em baixas frequências de microondas está relacionado a algumas conveniências obtidas para algumas dificuldades encontradas em faixas de frequências superiores. Por exemplo, em materiais de alta condutividade, tais como, metais e semicondutores fortemente dopados, o efeito de penetração da radiação de microondas na amostra (“skin depth”) pode ser extremamente inconveniente em frequências mais altas, e uma forma possível para se contornar tal situação é através do emprego desses materiais **pulverizados**, o que nem sempre é muito conveniente. Uma dificuldade semelhante ocorre em soluções aquosas e líquidas com altas perdas dielétricas quando utilizados nas faixas de microondas mais altas, pois o volume das amostras examinadas é **um fator restritivo** [6].

Além disto, os espectrômetros de microondas em bandas mais altas (X, Q) freqüentemente apresentam espectros pouco resolvidos em materiais policristalinos com

alargamento de linhas produzidas por pequenas variações na geometria local dos centros paramagnéticos, de forma que a estrutura hiperfina acaba se perdendo, não podendo ser precisamente visualizada. Este efeito é comumente apresentado na literatura por efeito produzido por “g-strain” e “A-strain” [7]. Quando a amostra é examinada em baixas frequências, estas variações de campo são reduzidas a uma quantia desprezível, de modo que, um aumento na resolução do desdobramento hiperfino possa ser obtido. Uma aplicação interessante do uso de espectrômetros em baixa frequência é a possibilidade de investigar a condutividade de polímeros condutores nas diversas faixas de microondas através da RPE [8]. Outras vantagens dos espectrômetros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em baixa frequência podem ser encontradas na referência [1]. Hoje é possível encontrar, até comercialmente, espectrômetros de RPE de onda contínua e também em regime pulsado operando em baixas frequências de microondas [9-12].

Neste trabalho descreveremos minuciosamente o projeto e a construção de um espectrômetro de RPE de onda contínua que será utilizado no Laboratório do Grupo de Biofísica Molecular do IFSC para a pesquisa com técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica em banda S.

Com estas considerações, apresentamos no segundo capítulo uma introdução básica da teoria de espectroscopia de onda contínua de RPE. No terceiro capítulo será descrita a composição fundamental de um espectrômetro de RPE apresentando as principais características de cada estágio. No quarto capítulo será apresentado o sistema de microondas para espectroscopia paramagnética eletrônica para banda S, que é o tema deste trabalho. No quinto capítulo serão apresentados os resultados obtidos para algumas amostras analisadas. O sexto capítulo será dedicado às considerações finais.

CAPÍTULO 2

Teoria Básica de RPE

Esta seção apresenta uma introdução básica da teoria de espectroscopia de onda contínua de RPE, auxiliando na compreensão do funcionamento de um espectrômetro de RPE.

2.1. Introdução à espectroscopia

A espectroscopia é essencialmente um método de determinação dos níveis de energia relacionados com moléculas e átomos. Os métodos experimentais empregados para sua análise consistem, fundamentalmente, em medidas de frequência, porque a diferença de energia entre dois níveis envolvidos em uma transição, determina a frequência de radiação que é absorvida ou emitida pela molécula ou átomo. A equação fundamental de espectroscopia é dada por [13]:

$$h\nu = | E_1 - E_2 | \quad \text{Equação 2. 1}$$

em que h é a constante de Planck igual a $6,6260755 \times 10^{-27}$ J s, ν é a frequência de radiação e E_1 e E_2 são os níveis de energias dos estados inicial e final dos sistemas que emitem ou absorvem a radiação.

O problema da espectroscopia experimental é medir com boa precisão a frequência de radiação emitida ou absorvida, pois isto requer que se considerem questões tais como largura de linha, intensidade e padrões de frequência. Se estes dados experimentais forem obtidos para um grande número de transições em um sistema, modelos e teorias poderão ser investigados de forma que sejam capazes de fornecer informações sobre as interações existentes dentro de uma molécula ou átomo em particular. Assim, dados experimentais, derivados das frequências características das linhas espectrais, podem ser usados para comprovar, modificar e ampliar as teorias sobre as forças atômicas e moleculares.

Figura 2. 1. Transição associada com a absorção de energia eletromagnética.

A absorção de microondas em compostos diversos tem sido muito estudada por meio da técnica de espectroscopia por RPE. O uso da técnica de RPE pode ser estendido para moléculas ou sistemas não paramagnéticos através do uso de marcadores de spin inseridos, permitindo obter dados sobre a configuração da molécula ou do sistema investigado.

A absorção de energia causa transições do estado de energia mais baixo para o mais alto, Figura 2. 1. Convencionalmente em espectroscopia, é varrida a frequência na qual ocorre a absorção correspondente à diferença de energia dos estados, Figura 2. 2. Este registro é chamado espectro. Para experimentos em RPE a frequência é varrida na faixa de gigahertz (10^9 Hertz).

Figura 2. 2. Espectro de RPE.

2.2. O efeito Zeeman

As diferenças de energias em RPE são devidas às interações de elétrons desemparelhados na amostra com o campo magnético produzido por um eletroímã no laboratório. Este efeito é conhecido como efeito Zeeman.

Os elétrons possuem um momento magnético que normalmente está aleatoriamente orientado. Quando colocados na presença de campo magnético externo, estes dipolos magnéticos tendem a assumir orientações discretas paralelas ou antiparalelas ao campo

aplicado. Estas orientações correspondem aos níveis de energia determinados pela mecânica quântica, sendo o número de energia possível definida pelo valor do spin.

Na presença de um campo magnético aplicado, os spins do elétron experimentam um torque, o qual o induz a efetuar um movimento de precessão em torno do campo aplicado com frequência bem definida, Figura 2. 3. Este movimento de rotação, análogo ao movimento de precessão de um pião na presença do campo gravitacional da Terra, é denominado precessão de Larmor. A frequência de precessão depende das características físicas do elétron e da intensidade do campo magnético aplicado. Esta relação é expressa na forma:

$$\omega = \gamma B_o$$

Equação 2. 2

em que γ é a razão giromagnética.

Figura 2. 3. Precessão de um elétron em torno do campo magnético aplicado (para um campo magnético da ordem de 0,3 Tesla, a frequência de Larmor equivale a aproximadamente 10^{10} Hertz).

Para uma substância, na qual as moléculas possuem apenas um elétron desemparelhado, o único momento magnético associado é aquele com spin $S=1/2$. Ao ser aplicado o campo magnético externo, os spins assumem dois sentidos de orientação possíveis,

o estado paralelo é designado $m_s = +1/2$ e o estado antiparalelo é $m_s = -1/2$, sendo m_s o número quântico de spin. Desta forma são obtidos dois estados de energia:

$$E_+ = \frac{1}{2} g \beta B_o, \quad \text{para } m_s = +1/2$$

Equação 2. 3

$$E_- = -\frac{1}{2} g \beta B_o \quad \text{para } m_s = -1/2.$$

em que β é uma constante chamada magnéton de Bohr ($9,2740154 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$), B_o é a intensidade do campo magnético aplicado e g é um parâmetro experimental adimensional com valor igual a dois, quando se considera o elétron livre .

Estes dois estados não possuem a mesma energia, como ilustrado na Figura 2. 4, e suas diferenças crescem proporcionalmente à intensidade do campo magnético.

Figura 2. 4. Efeito de um campo magnético sobre a energia de um elétron desemparelhado, supondo que os elétrons desemparelhados da amostra possuam todos a mesma energia E_o na ausência do campo externo B_o .

A diferença entre os dois níveis de energia é igual a:

$$\Delta E = g\beta B_o \quad \text{Equação 2. 4}$$

A uma determinada temperatura, a população do nível de energia superior é menor que a do nível de energia inferior, assim parte dos elétrons deste nível pode ser deslocada ao nível superior através da absorção de fótons de energia, com intensidade igual à diferença de energia entre os mesmos, ou seja:

$$h\nu = \Delta E = g\beta B_o \quad \text{Equação 2. 5}$$

Vale ressaltar, que tal transição ocorre somente para elétrons desemparelhados [14-18], deste modo, as amostras devem apresentar comportamento paramagnético.

Em outras palavras, as transições entre níveis de energia, em uma amostra paramagnética imersa em um campo magnético B_o , podem ser obtidas através da incidência sobre a mesma de uma onda eletromagnética de frequência ν igual a:

$$\nu = \frac{g\beta B_o}{h} \quad \text{Equação 2. 6}$$

Este processo se denomina Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Nos experimentos de RPE o que se obtém do processo são espectros de absorção de energia em função do campo magnético, como mostra esquematicamente a Figura 2. 5.

Figura 2. 5. Espectro esquemático de absorção de um experimento de RPE

A observação do espectro quer seja feita através da variação da frequência ou através da variação do campo, deve satisfazer a Equação 2.6, equação básica de RPE.

Logo, a forma mais comum de representação do espectro de absorção é aquela em que no eixo horizontal, como na Figura 2. 5 tem-se como variável independente o campo magnético.

Esses espectros fornecem informações importantes que podem ser extraídas através da posição, largura e forma de linha de absorção, permitindo um estudo sobre o comportamento dos spins e suas interações com a rede a que estão ligados.

Todavia, o campo ressonante não é a única característica de identificação de um composto, isto porque o espectro pode ser observado em diferentes frequências. O fator g , que é independente da frequência de microondas, é muito mais objetivo para este propósito. Os valores mais altos de g ocorrem em campos magnéticos com valores mais baixos e vice-versa, equação 2.7.

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_o} \quad \text{Equação 2. 7}$$

Uma lista de campos ressonantes para um g igual a dois, em frequências de microondas comumente disponível em espectrômetros de RPE, é apresentada abaixo:

Banda	Frequência (GHz)	B _{res} (G)
L	1,1	392
S	3,0	1070
X	9,75	3480
Q	34,0	12000
W	94,0	34000

Tabela 2. 1. Campo ressonante, B_{ress}, para g igual a dois em frequências selecionadas.

2.3. Interações hiperfinas

As informações obtidas por meio das medidas do fator g são muito úteis, entretanto, não fornecem informações mais detalhadas sobre a estrutura molecular da amostra. Todavia, o elétron desemparelhado, o qual fornece o espectro de RPE, é muito sensível à existência de campos de interações locais ao meio onde está inserido.

O núcleo de um átomo, em uma molécula ou complexo, possui um momento magnético o qual produz um campo magnético no elétron. A interação entre o elétron e o núcleo é chamada de interação hiperfina. Esta interação nos fornece uma grande quantidade

de informações sobre a amostra a ser analisada, tais como: a identidade e o número de átomos que compõem a molécula ou complexo, assim como as distâncias em relação ao elétron desemparelhado.

Figura 2. 6. Campo magnético local no elétron (B_1) devido à proximidade do núcleo.

O momento magnético do núcleo age como uma barra magnética, produzindo um campo magnético no elétron, B_1 . Este campo magnético será oposto ou adicional ao campo magnético produzido pelo eletroímã, dependendo do alinhamento do momento do núcleo.

Para um núcleo de spin $\frac{1}{2}$, semelhante ao núcleo de hidrogênio, observa-se que um único sinal de absorção de RPE se divide em dois sinais, neste cada B_1 se distancia do sinal original, como mostrado na Figura 2. 7.

Figura 2. 7. Divisão do sinal de RPE devido ao campo magnético local de um núcleo próximo.

A existência de um segundo núcleo faz com que o sinal seja dividido em um par, resultando assim em quatro sinais. Para N núcleos de spin $1/2$, geralmente se observa 2^N sinais de RPE. Desta forma, algumas vezes o número de sinal é tão grande, que acaba se sobrepondo, e o que se observa é um sinal cuja largura de linha é maior, resultante da soma destas interações.

2.4 Forma e Largura de Linha

Grandes quantidades de informações podem ser obtidas através da análise cuidadosa da largura e forma de uma linha de absorção. As duas formas de linhas mais comuns são a Lorentziana e a Gaussiana, Figura 2. 8 e Figura 2. 9, que são expressas da seguinte maneira.

$$\text{Lorentziana} \quad y = Y_{\max} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (H - H_r)^2} \quad \text{Equação 2. 8}$$

$$\text{Gaussiana} \quad y = Y_{\max} \exp \left[\frac{(-\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right] \quad \text{Equação 2. 9}$$

Figura 2. 8. Forma de linha lorentziana (a) Espectro de absorção (b) Primeira derivada do espectro

Figura 2. 9. Forma de linha gaussiana (a) Espectro de absorção (b) Primeira derivada do espectro

A forma da linha de absorção depende do grau de contribuição de quaisquer dos seguintes efeitos: interação de cada dipolo eletrônico e os demais dipolos eletrônicos e nucleares na amostra, e a interação de cada dipolo magnético com as moléculas diamagnéticas da vizinhança, tais como: efeito do movimento de vibração, rotação e translação desta espécie e da troca de elétrons entre elas, estando todos estes sob a influência de um campo magnético estático, e de um campo magnético oscilante oriundo da microonda.

Os parâmetros descritos nestas linhas são: a amplitude máxima $Y_{\max}$ e a largura total na meia altura 2Γ . A escolha destes parâmetros deve ser tal que a área integrada abaixo da curva seja unitária.

Existem duas formas de expressar a largura da linha. A primeira é através da meia largura na meia altura da própria linha de absorção (Γ) e a segunda é por meio da largura total pico-a-pico (ΔH_{pp}) da curva da primeira derivada. Estas larguras são mostradas na Figura 2. 8 e Figura 2. 9, cujas expressões são apresentadas abaixo:

Lorentziana	$\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Gamma$	Equação 2. 10
-------------	---	----------------------

Gaussiana	$\Delta H_{pp} = \left(\frac{2}{\ln 2} \right)^{1/2} \Gamma$	Equação 2. 11
-----------	---	----------------------

em que a meia largura na meia altura é definida na Figura 2. 8b e Figura 2. 9b

Formas lorentzianas são comumente encontradas em linhas de RPE de amostras em soluções aquosas, onde a concentração do centro paramagnético é baixa. Já as formas gaussianas podem ser observadas se a linha for uma superposição de muitos componentes.

2.5. Processo de relaxação

Após a excitação, os elétrons retornam ao equilíbrio, perdendo energia pela emissão de radiação eletromagnética e pela transferência de energia entre a rede (através de acoplamentos vibracionais e rotacionais) ou entre eles. Este processo requer um certo tempo, chamado de tempo de relaxação, ocorrendo por dois caminhos possíveis, um através da entrega de energia para a rede (interação spin-rede) com tempo característico T_1 e o outro através da troca de energia no sistema de spin (interação spin-spin) com tempo característico T_2 .

A relaxação spin-rede depende da vizinhança molecular, ou seja, o quanto fortemente os spins estão acoplados à rede. Em geral, no caso de sólidos esta rede é a rede cristalina, na qual se localiza o spin, já nos líquidos a rede se refere ao movimento térmico das moléculas.

Os valores de T_1 são geralmente menores em sólidos. Isto se reflete no fato de que as frequências vibracionais presentes em uma rede sólida são tipicamente maiores que as frequências de precessão de Larmor habituais. No entanto, em líquidos puros, nas moléculas pequenas, os movimentos translacionais são tão rápidos que não permitem uma troca eficiente de energia. Então, líquidos puros apresentam tempos de T_1 mais longos. O tempo de relaxação T_1 também aumenta em temperaturas mais baixas, conseqüentemente a largura de linha fica mais estreita o que leva a um aumento na resolução do espectro de absorção [16].

Na relaxação spin-spin um elétron desemparelhado interage com seus vizinhos, ou seja, com outro dipolo magnético que está nas proximidades. Esta interação surge da influência do campo magnético de um íon paramagnético no momento de dipolo do íon vizinho, esta diminui com o aumento da distância entre os átomos.

Esta interação não dissipa energia e não contribui para que o sistema retorne ao estado de equilíbrio. Entretanto, fornece um excesso de energia a uma determinada posição do spin,

propiciando transições para com a rede, produzindo deste modo, um maior distanciamento dos níveis por meio do efeito mútuo entre íons paramagnéticos, alargamento da linha de absorção.

CAPÍTULO 3

Descrição do Sistema construído – Instrumentações Básicas

No capítulo anterior foi apresentada uma breve descrição da teoria básica de RPE. Este capítulo apresentará os principais aspectos práticos para experimentos em espectroscopia de RPE. Teoria e prática estão interligadas para o desenvolvimento da técnica. Um bom exemplo disto é a primeira detecção de RPE realizada por Zavoisky em 1945. Embora, o efeito Zeeman já fosse conhecido há muitos anos, a primeira detecção de RPE teve que esperar a descoberta do radar após a Segunda Guerra Mundial, somente a partir desse momento os cientistas tiveram os componentes necessários para a construção de um espectrômetro suficientemente sensível.

3.1 Esquema simplificado de um espectrômetro de RPE

Um espectrômetro de RPE possui várias unidades que realizam funções específicas. Aqui será apresentada uma breve descrição de cada estágio, facilitando deste modo, a compreensão de seu funcionamento. Uma análise mais detalhada de cada estágio pode ser encontrada no livro do Poole [14].

Como qualquer outra forma de espectroscopia a RPE consiste fundamentalmente em uma fonte de radiação, uma unidade de absorção que contém a amostra e um detector. Um espectro de absorção de uma amostra é obtido, varrendo a frequência de radiação nela incidente e medindo a quantidade de radiação que fica retida na amostra com a utilização de um detector.

Figura 3. 1. Representação simplificada de um espectrômetro de absorção

Em grande parte dos espectrômetros de RPE comerciais é comumente utilizado como fonte de radiação um oscilador de microondas com diodo Gunn. Esta válvula requer como fonte de alimentação uma tensão DC, de valor relativamente alto, podendo ser sintonizada eletronicamente em uma faixa de frequência pequena, ou manualmente em faixas maiores.

Neste equipamento, a radiação de microondas é transmitida por um guia de onda com seções retangulares cujas dimensões são da ordem do comprimento de onda da microonda utilizada. Como unidade de absorção é utilizada uma cavidade ressonante, a qual concentra a radiação de microondas na amostra. A quantidade de radiação que penetra na cavidade é controlada por minúsculas aberturas (íris) localizadas nas paredes que ligam o guia de onda à cavidade.

As microondas podem ser detectadas através de um diodo semicondutor o qual retifica a corrente de maneira que esta possa ser medida por um nível contínuo. A intensidade de radiação de microondas incidente no detector é determinada pela corrente retificada no mesmo.

Apesar de na prática os espectrômetros serem mais complexos, como será mostrado na próxima seção, o princípio de funcionamento é o mesmo.

3.2 Arranjo Típico de um Espectrômetro

O espectrômetro de transmissão mostrado na seção anterior possui o inconveniente de possuir um sistema de detecção muito pouco sensível.

Espectrômetros modernos são desenvolvidos para possuir alta sensibilidade. Com este objetivo, emprega-se um sistema de detecção no qual se utiliza a modulação do campo magnético permitindo uma melhor amplificação do sinal e detecção sensível à fase, com grande vantagem na relação sinal-ruído. Além disso, a energia de microondas absorvida na cavidade é obtida por reflexões e não por transmissão, como citado anteriormente. A cavidade é introduzida entre as peças polares de um ímã facilitando o manuseio da amostra, bem como a rotação do campo magnético, o que é necessário para estudos com amostras paramagnéticas em forma de monocristais.

Um equipamento típico é mostrado na Figura 3. 2, agrupado conforme a função de seus componentes. Neste, o bloco chamado fonte, contém todos os componentes que controlam ou medem a frequência e a intensidade da microonda. O bloco cavidade inclui os componentes que envolvem a amostra, controlando e direcionando a microonda para a amostra. O bloco de detecção e modulação monitora, amplifica e grava o sinal. E finalmente, o bloco eletroímã fornece uma variação linear, estável e homogênea para o campo magnético.

A Figura 3.3 mostra como a microondas segue da fonte até o detector. No ponto A está a fonte de microondas. A potência desta fonte de microondas não pode ser variada facilmente, desta maneira, para controlar este nível de potência, o próximo componente localizado no ponto B, é um atenuador variável. Este atenuador é um dispositivo que bloqueia o fluxo da radiação de microondas, permitindo controlar precisamente a potencia que incidirá na amostra.

Como o espectrômetro é um espectrômetro de reflexão, este mede a quantidade de radiação refletida pela cavidade de microondas contendo a amostra, ponto D. Para medir somente a radiação refletida pela cavidade, no ponto C tem-se um circulador que funciona como um dispositivo que permite esta detecção.

A potência da microonda é convertida em sinal elétrico por meio de um detector. Para que este opere com sensibilidade máxima, o detector deve estar trabalhando em sua região linear. Para assegurar que o detector opere neste nível, existe um braço de referencia, ponto F, que fornece ao detector alguma potência extra ou alguma polarização extra à microonda. No ponto F, também está o deslocador de fase que assegura que as microondas do braço de referência estejam em fase com as refletidas, quando os dois sinais se combinarem no diodo detector.

Todos os componentes serão descritos dentro dos blocos aos quais pertencem, sendo que o primeiro bloco a ser apresentado será a cavidade, devido a sua grande importância no sistema.

Figura 3. 2. Diagrama em bloco de um espectrômetro típico de banda X operando em detecção sensível à fase de 100kHz

Figura 3. 3. Diagrama em bloco da ponte de microondas

3.2.1 A Cavidade

O coração de um espectrômetro de RPE é a cavidade ressonante, pois é nela que se localiza a amostra. As principais exigências para um bom desempenho de uma cavidade são: estar sintonizada com a frequência do oscilador, que a amostra esteja localizada em uma região de campo magnético intenso e que na região de campo elétrico não haja materiais com forte absorção dielétrica.

Uma cavidade ressonante pode ser considerada como um volume limitado por uma superfície condutora, no interior da qual pode ser excitado um campo eletromagnético. As energias elétricas e magnéticas são armazenadas no volume da cavidade. As paredes da

cavidade por apresentarem condutividade finita dissipam potência, apresentando dessa forma, uma resistência finita.

A geometria da cavidade ressonante é arbitrária. Todavia, as cavidades mais comumente utilizadas em espectrômetros de RPE são as retangulares e cilíndricas, mostradas na Figura 3. 4 (a) e (b), respectivamente.

Figura 3. 4 (a) Cavidade ressonante retangular. (b) Cavidade ressonante cilíndrica.

A eficiência de uma cavidade é medida pelo fator de qualidade, universalmente representada por Q . O valor de Q está intimamente ligado à condutividade elétrica de suas paredes internas, sendo inversamente proporcional às perdas. Uma definição para o fator de qualidade é dada abaixo:

$$Q = \frac{2\pi \text{ (máxima energia armazenada na cavidade)}}{\text{energia dissipada por ciclo}}$$

Por meio desta definição, observa-se que a energia armazenada aumenta com o volume da cavidade para uma determinada frequência fixa, e o fator Q aumenta pela diminuição das perdas de energia da corrente flutuante nas paredes da cavidade ou na

amostra. Todavia, uma diminuição no fator Q pode ocorrer se a amostra contendo alta constante dielétrica se estendesse até as regiões destinadas ao campo elétrico de microondas.

O guia de onda se acopla à cavidade por meio de aberturas na parede da mesma, íris, Figura 3. 4 (a) e (b). A impedância de acoplamento da cavidade pode ser modificada por um material de alta constante dielétrica perpendicular ao campo elétrico ou através de um parafuso ajustável na porta de entrada da cavidade, permitindo assim, uma otimização no casamento de impedância. A disposição destes materiais depende da forma e do tamanho da amostra na cavidade. Neste trabalho não será utilizada uma cavidade propriamente dita, mas sim um ressonador do tipo *Bridged Loop-Gap* (BLGR) desenvolvido para este sistema que será descrito no próximo capítulo.

Pertencem também ao bloco cavidade, o circulador e o sintonizador. O circulador é um dispositivo não recíproco, ou seja, com propriedades distintas para ondas incidente no sentido direto ou reverso. Em um circulador o sinal entra na porta i e sai pela porta $i+1$. O circulador é utilizado para direcionar a potência de microondas para a cavidade e direcionar o sinal refletido da cavidade para o detector. A operação de um circulador de quatro portas está mostrado na Figura 3. 5 , na qual a terminação em carga serve para absorver qualquer potência que possa ser refletida no braço do detector.

Figura 3. 5 Representação esquemática de um circulador de quatro portas

O sintonizador de parafuso móvel consiste em um parafuso de profundidade variável que pode se deslocar longitudinalmente pelo guia de uma distância de no mínimo meio comprimento de onda, tendo o efeito de alterar o casamento de impedância e mudando a relação de onda estacionária.

3.2.2 A fonte

Nos espectrômetros convencionais o sinal de microondas é produzido por uma válvula osciladora Klystron. Esta válvula é formada por um cátodo aquecido por corrente contínua, um ânodo e um eletrodo refletor. O ânodo é uma cavidade adjacente, cujas paredes de frente ao cátodo e ao refletor são grades metálicas. O tamanho desta cavidade determina o comprimento de onda da frequência fundamental. Esta válvula permite a alteração de sua frequência de oscilação dentro de um intervalo limitado por meio de parafuso de sintonia. Por exemplo, em banda X as válvulas variam de 8 a 10GHz, com potência da ordem de alguns décimos de watts.

Este bloco também possui um sistema o qual mantém a frequência da cavidade ressonante e a do Klystron em sintonia, conhecido como Controle Automático de Frequência (CAF). Este sistema tem como base a modulação do potencial do refletor do Klystron, com um pequeno sinal alternado de alguns kHz.

O CAF funciona da seguinte maneira: caso a frequência de microondas do Klystron não coincida com a frequência de ressonância da cavidade, aparecerá na saída do detector coerente ou em fase uma tensão de erro. A polarização desta tensão de erro identificará se o desvio ocorre acima ou abaixo da frequência de ressonância da cavidade. Este sinal de erro se transforma em um potencial contínuo com polarização adequada que ao ser aplicado ao

refletor do Klystron corrige automaticamente o desvio, restabelecendo novamente a frequência original.

Em um espectrômetro típico o Klystron está ligado ao circulador por meio de um isolador e um atenuador variável. O isolador é um dispositivo o qual atenua fortemente os sinais em um sentido e, no sentido contrário apresenta baixa atenuação. Deste modo, os sinais refletidos pela ponte são impedidos de retornar ao Klystron prevenindo instabilidade nas oscilações. Após o isolador, o próximo componente é o atenuador variável, este dispositivo bloqueia o fluxo de microondas. Com o atenuador é possível controlar convenientemente a intensidade de microondas que será aplicada na amostra.

3.2.3 O eletroímã

O eletroímã é uma fonte de campo magnético estável. O campo fornecido pelo ímã deve ser estável e uniforme sobre o volume da amostra. A estabilidade do campo é alcançada através da energização do ímã com uma provisão altamente regulada de potência. Sistemas modernos utilizam para controle da energização do ímã um sensor por efeito-Hall. Neste qualquer variação no campo magnético e na estabilidade é detectada.

Como o espectro de RPE surge da varredura do campo magnético é necessário um dispositivo que atue de forma automática na velocidade de deslocamento do sistema de registro, deste modo ocorrerá uma perfeita correspondência entre a posição do espectro registrada e o campo magnético. Isto permitirá um deslocamento manual no registro do campo, melhorando a observação em certo ponto no espectro.

Para um melhor desempenho deve se manter a temperatura do eletroímã constante. Desta maneira, são utilizados sistemas de refrigeração à água para uma proteção maior contra

aquecimento excessivo. No caso de interrupção acidental do fluxo de água a pressão desta atua sobre uma válvula solenoidal que abre o circuito da fonte de alimentação.

3.2.4 O sistema de modulação e detecção

A principal desvantagem do espectrômetro mostrado na Figura 3. 1 é a alta contribuição de componentes de ruído, pois na grande maioria das situações práticas o sinal detectado é extremamente fraco e portanto, difícil de ser separado do ruído intrínseco do equipamento.

Uma alternativa para este problema é apresentada na Figura 3. 2, na qual é utilizada a técnica de detecção sensível à fase. Nesta é aplicado um campo magnético alternado (chamado modulação de campo) adicional ao campo magnético estático, corresponde à absorção. Deste modo, limitando as contribuições de ruído muito próximas à frequência de modulação.

A modulação mais comumente empregada é de 100kHz, a qual é aplicada utilizando pequenas espiras de Helmholtz em torno da cavidade na direção do campo magnético estático. Para que ocorra a penetração do campo de 100kHz na amostra é necessário o uso de paredes muito finas na cavidade.

A vantagem deste sistema de modulação de campo é a eliminação do ruído que não está próximo aos 100kHz e que eventualmente possa aparecer como modulação, desta forma melhorando a relação sinal-ruído. Outra vantagem é que o sinal resultante da detecção é AC, mais fácil de ser amplificado do que um sinal DC, produzindo na saída um sinal mais intenso. A amplitude de modulação AC do campo pode variar na faixa de alguns μT até alguns de mT (Tesla), dependendo da largura do sinal observado.

Em resumo, o funcionamento do espectrômetro mostrado na Figura 3. 2 pode ser descrito da seguinte maneira. Após a detecção, o sinal de 100kHz passa por uma amplificação em banda estreita podendo reduzir ainda mais o ruído por meio de um detector sensível à fase. Esta redução é alcançada pela rejeição de todas as componentes de ruído exceto aquelas na mesma banda estreita, em torno de 100kHz.

A operação do detector sensível à fase pode ser facilmente compreendida tendo em mente que o campo em que é aplicada a amostra é composto por duas componentes: uma constante e outra alternada na frequência de modulação de 100kHz, definidas como:

$$H_{ef} = H_o + H_m \cos w_m t \quad \text{Equação 3. 1}$$

A componente constante do campo magnético é varrida linearmente durante o processo de medida sobre uma determinada faixa ΔH_o em torno de H_o . O termo $H_m \cos \omega_m t$ representa a componente alternada referente à modulação do campo. Como resultado o campo efetivo é igual a:

$$H_{ef} = H_o + \Delta H_o + H_m \cos w_m t \quad \text{Equação 3. 2}$$

Se a varredura for mais lenta que o período do sinal modulante para pequenos períodos de deslocamento de campo vários ciclos de modulação surgirão. Em virtude deste fato, admite-se que o campo seja efetivamente constante. Portanto, a modulação resultante é convertida em modulação do sinal de microondas, como mostrado na Figura 3. 66.

Figura 3. 6 Representação da modulação de campo e seu resultado na curva de absorção

Observa-se da curva que para campos na região A-C, campos menores que a ressonância, a modulação da absorção e a modulação de campo possuem a mesma fase e para os campos na região B-C, campos maiores que H_0 , as fases são opostas. Deste modo, na ressonância o sinal surge como uma retificação de onda completa.

Na saída do detector de microondas o sinal recuperado se for decomposto em suas componentes harmônicas, regiões AC e CB, Figura 3. 6, a componente fundamental será a de maior amplitude, e em torno do ponto C a segunda harmônica será a componente dominante. Admitindo que o detector opere na sua região linear (corrente X tensão), as componentes de amplitude e fase do sinal demodulado serão dependentes em cada ponto da forma da curva de absorção. Os sinais apresentados na Figura 3. 6 são de essencial importância para a compreensão do detector sensível à fase.

3.2.5 Sistema de registro

A saída DC do detector sensível à fase é aplicada, geralmente, a um registrador que traça o espectro à medida que o campo magnético é varrido. Geralmente é utilizado um registrador X-Y onde o eixo x é excitado diretamente pela unidade de varredura do campo. Todos os espectrômetros possuem também um osciloscópio que auxilia na visualização do espectro e no procedimento de sintonia do Klystron.

Neste capítulo foram apresentadas as principais partes que compõem um espectrômetro convencional. A abordagem apresentada teve como intenção mostrar a função básica dos elementos de um espectrômetro de RPE, sem a pretensão de detalhar o circuito específico. Um aprofundamento maior poderá ser obtido nas seguintes referências [14], [16], [19] e [20].

CAPÍTULO 4

Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica em Banda S

No capítulo anterior visando apenas apresentar os conceitos básicos de cada estágio foram estudadas as principais partes de um espectrômetro convencional. Este capítulo tem como objetivo apresentar um estudo mais específico do sistema de microondas para RPE em banda S, que é propriamente o tema proposto deste trabalho.

Assim para um melhor entendimento do dispositivo desenvolvido será apresentada na próxima seção uma descrição sucinta do diagrama em bloco do sistema construído.

4.1. Descrição do sistema

O diagrama em bloco do espectrômetro para medidas de RPE é mostrado na Figura 4.1. Vale ressaltar, que alguns componentes do sistema proposto se tratam de módulos comerciais sendo estes:

- ❖ Oscilador de microondas,
- ❖ Acopladores direcionais,
- ❖ Phase Shifter (Deslocador de Fase),
- ❖ Amplificador de baixo ruído,
- ❖ Detectores,
- ❖ Circuladores.

Outros estágios do projeto que necessitavam de funções específicas ou deveriam apresentar características adequadas para satisfazer as exigências do equipamento de processamento e registro do sistema Varian, foram projetados e construídos.

Conforme mostra a Figura 4.1 o sistema escolhido utiliza como fonte de microondas um oscilador transistorizado da Engelman (CC-24) que opera na faixa de 2 a 4 GHz. Neste oscilador, a frequência de operação é determinada por um circuito ressonante sintonizável mecanicamente através da variação do comprimento de um trecho de linha coaxial. O oscilador dispõe de uma entrada para controle automático de frequência (CAF) que permite desvios de 250 kHz/V. Esta entrada também pode ser usada para varredura em frequência em torno da frequência central, determinada pela sintonia mecânica. A varredura em frequência é importante para a sintonia da cavidade onde está colocada a amostra a ser analisada. A saída deste oscilador é ligada ao circulador 1 de três portas, sendo a porta 3, terminada com 50 ohms, funcionando, portanto, como um isolador entre a fonte de microondas e o restante do sistema.

Figura 4. 1 Diagrama em blocos de um espectrômetro de RPE para atuar na Banda S

À entrada do acoplador direcional 1 é aplicada ao sinal de microondas presente na porta 2 do circulador 1. Este sinal segue através do atenuador ajustável 1 até o circulador 2 de quatro portas. O nível de sinal de microondas aplicado à amostra é controlado pelo atenuador 1.

A cavidade ressonante (BLGR), onde se localiza a amostra a ser analisada, está ligada à porta 2 do circulador de quatro portas. O sinal refletido pelo ressoador sai na porta 3 seguindo para o estágio de amplificação e de detecção. Como terminação da porta 4 é colocada uma carga de 50 ohms. A utilização deste circulador de 4 portas assegura ao sistema um melhor desempenho, pois com a terminação resistiva na porta 4, as reflexões ocorridas na porta 3 serão absorvidas pela carga produzindo uma isolação maior ao sistema.

O ressoador contendo a amostra deve ser convenientemente ajustado à frequência de microondas para que ocorra perfeita adaptação de impedância, garantindo com isso a máxima potência absorvida. Assim, quando o campo magnético externo for aplicado e ocorrer a condição de ressonância, a amostra absorve uma quantidade de energia por unidade de tempo e por unidade de volume alterando a impedância do ressoador, tendo como consequência desta perturbação parte do sinal de microondas refletido. Este sinal, por apresentar uma intensidade muito baixa, é aplicado a um amplificador de RF de baixo ruído. Este estágio de amplificação é de fundamental importância na obtenção de uma boa relação sinal-ruído.

Do amplificador de RF o sinal segue através do acoplador direcional 2 para o detector. Como detector foi empregado um diodo que apresenta alta sensibilidade, baixo ruído e excelente linearidade.

Para garantir um bom isolamento, logo em seguida ao acoplador direcional 1 (Narda Microwave Mod.4013C-6 para a faixa de 2,0 – 4,0 GHz), o sinal passa pelo circulador 3,

seguido por um atenuador e um deslocador de fase (Phase Shifter: Narda Microwave Mod.3572, 1,0 – 5,0 GHz). Esta seção disposta entre os dois acopladores direcionais é chamada de braço de referência e é utilizada para polarizar o diodo detector. Isto ocorre porque parte do sinal de microondas oriundo do oscilador é derivada para o braço de referência e “somada” ao sinal vindo da cavidade no acoplador direcional 2. O ajuste da fase no braço de referência permite que a junção dos dois sinais resulte em aumento ou diminuição do sinal no diodo detector. Desta forma, é possível ajustar o nível de sinal no diodo detector para que este funcione na sua região mais linear. Este recurso é chamado de “Bias” ou polarização do detector.

As interligações entre os vários estágios de alta frequência utilizam cabos coaxiais semi-rígidos de 50 ohms e conectores do tipo SMA. Os sinais de baixa frequência presentes na saída do detector (modulação de campo magnético e modulação de controle automático de frequência) são amplificados no Pré-Amplificador e seguem daí para a unidade de processamento e registro do Espectrômetro Varian, para o Sistema de Controle Automático de Frequência (CAF) e também para um indicador de corrente do detector.

Desta forma, a unidade de processamento e registro da Varian pode ser utilizada para as outras bandas necessitando para isso, apenas ser conectada à ponte de microondas correspondente.

O estágio responsável pelo Controle Automático de Frequência (CAF) gera um sinal de referência de 20kHz que é utilizado para modular em frequência o sinal de microondas, sendo para isto aplicado à entrada do CAF do oscilador de microondas.

No estágio CAF, o sinal de referência é comparado com o sinal que retorna do detector, e qualquer erro de fase entre esses sinais implica numa tensão DC de correção que retorna à entrada do CAF do oscilador de microondas obrigando-o a acompanhar os desvios

do ressoador. A tensão de correção do CAF pode ser observada através de um medidor com zero central que indica quando o oscilador e cavidade estão sintonizados.

Uma chave comanda os sinais aplicados à entrada do CAF do oscilador com duas posições: Sintonia e Operação. Na posição de sintonia, a entrada do CAF do oscilador recebe um sinal em forma de “dente de serra” proveniente da unidade de processamento e registro do Varian que produz varredura em frequência, útil para o ajuste da cavidade. Durante este processo, a curva de resposta da cavidade pode ser observada no osciloscópio. Na posição de operação, a entrada do CAF do oscilador recebe o sinal de referência e a tensão DC para correções provenientes do estágio de CAF. Nas seções seguintes serão descritos detalhadamente os estágios desenvolvidos e implementados.

4.2 Pré-Amplificador

4.2.1. Introdução

O pré-amplificador é o primeiro estágio de amplificação próximo à detecção do sinal de RPE. O sinal que entra no pré-amplificador consiste da combinação do próprio sinal de RPE mais ruído. Este ruído pode surgir de uma ou mais fontes, tais como: gerador de microondas, detector, etc. Deste modo, idealmente, a principal função de um pré-amplificador é amplificar os sinais incidentes sem a introdução de ruído no sistema.

Com o intuito de manter baixo-ruído, a escolha dos dispositivos amplificadores deve ser bem criteriosa com relação ao ruído próprio do componente. Deste modo, o circuito projetado emprega como amplificadores operacionais o AD797 da Analogic Device. Este amplificador possui baixo ruído, da ordem de 0,9 nV/Hz e baixa distorção harmônica de -120 dB na faixa de áudio sendo ideal para pré-amplificadores.

A avaliação do desempenho do circuito de amplificação foi realizada através da análise de simulações no software Orcad e pela observação experimental em placa de teste.

4.2.2 Projeto do Pré-Amplificador

O circuito do pré-amplificador pode ser dividido em dois estágios de amplificação A1 e A2, Figura 4. 2. O estágio A1 apresenta um ganho de tensão de 100 vezes para frequências desde DC até 100 kHz amplificando, desse modo, todos os sinais incidentes que são: o sinal modulado pela modulação de campo de 100 kHz, de onde são extraídas as informações de RPE; a modulação de 20kHz necessária para o CAF e os sinais para o osciloscópio, quando o sistema estiver na condição de sintonia.

Figura 4. 2 Circuito elétrico do pré-amplificador

A saída do estágio A1 é amplificada por A2 cuja realimentação é produzida por R5 e C2 reduzindo o ganho para 0,1 para frequência de 35 Hz a 100kHz e mantendo o ganho de malha aberta para DC.

O resistor R1 que atua como terminação para o diodo detector está ligado à C4 e não a terra, permitindo que as componentes AC da corrente do diodo detector sejam aterradas na junção R1 e R6 pela ação combinada de A1 e A2.

Para compensar a componente DC positiva, produzida pelo diodo detector, pode se manter a tensão sobre C4 suficientemente negativa por meio de A2. Isto é possível, pois este estágio possui um alto ganho para baixas frequências e uma pequena variação na saída de A1 é suficiente para causar uma variação negativa na saída de A2, uma vez que este atua como um inversor. O estágio A1 possui um ganho de tensão de 100 vezes, assim sua tensão de

entrada é mantida normalmente próxima de zero. Desta forma, o detector tem como carga uma impedância que para AC é relativamente alta (impedância de entrada de A1 em paralelo com R1) e para DC é muito baixa.

R7 e C3 monitoram a corrente do detector por meio da tensão de saída de A2. As componentes de alta frequência são atenuadas por L1 e C1 que formam um filtro passa-baixa. Os trimpots P1 e P2 são utilizados para ajustar a tensão de “offset” dos amplificadores operacionais.

A curva do ganho do circuito em função da frequência obtida pelo software Orcad é mostrada na Figura 4. 3. Na simulação podemos observar que o ganho de 40 dB se mantém para as frequências desde DC até valores maiores que 100 kHz, amplificando igualmente todos os sinais de interesse anteriormente citados.

Figura 4. 3 Ganho teórico do pré-amplificador

Na análise experimental, para a verificação do ganho, é aplicado na entrada do pré-amplificador um atenuador de 40dB constituído por um divisor resistivo, $R_b/(R_a+R_b)$, Figura 4. 4. Este atenuador permite que o sinal aplicado na entrada do pré-amplificador seja bem pequeno evitando distorções no sinal de saída, visto que este sinal é muito difícil de ser ajustado pelo gerador de funções.

Figura 4. 4. Atenuador de 40dB

Por meio da análise experimental observamos que os resultados medidos (Figura 4. 5) apresentam boa concordância com os resultados teóricos, indicando a eficiência do pré-amplificador.

Figura 4. 5 Ganho experimental do pré-amplificador

A disposição final dos componentes na placa de circuito impressa é mostrada na Figura 4. 6.

Figura 4. 6 (a) Trilhas condutoras do lado inferior da placa (b) Sobreposição as duas figuras.

4.3. Controle Automático de Frequência (CAF)

A principal função de um espectrômetro de RPE é medir com exatidão a razão entre a frequência de microondas e a intensidade do campo magnético correspondente à absorção ressonante. Para manter a alta precisão de tal medida é necessário estabilizar tanto a

freqüência de microondas quanto o campo magnético, de tal forma que variações nestas duas componentes sejam menores que as variações desejáveis para a determinação do fator g , resultante desta razão.

Somente a utilização de fontes de alimentação reguladas não produz estabilidade suficiente, por isso nesta etapa do projeto será discutido um método de estabilização da freqüência, o CAF.

A técnica de controle automático de freqüência tem sido bastante utilizada em espectroscopia de RPE de onda contínua nas últimas décadas [21]-[30]. Este dispositivo ajusta o oscilador de microondas a operar na freqüência de ressonância da cavidade onde se localiza a amostra, tornando possível medir a curva de absorção do fenômeno de RPE de forma estável.

Na ausência do CAF, o fator de dispersão do sinal de RPE pode afetar a forma de linha do espectro medido. Além disso, variações mecânicas, de temperatura ou variações devido à própria amostra podem influenciar na freqüência de ressonância da cavidade, dificultando o registro do sinal de RPE.

O oscilador de microondas empregado no projeto utiliza uma cavidade coaxial para determinar a freqüência de ressonância. Neste, a variação de sua freqüência pode ser obtida por meio de um ajuste mecânico atuando no comprimento da linha de transmissão. Ajustes ou pequenas alterações na freqüência também podem ser conseguidas por meio da entrada do AFC (Automatic Frequency Control) permitindo pequenas variações de $\pm 0,15\%$ da freqüência de saída para tensões DC externas na faixa de $\pm 5-15V_{dc}$ aplicada àquela entrada.

4.3.1. Princípio de funcionamento do CAF

O objetivo de um estabilizador de frequência é responder a todas as mudanças de frequência e permitir por meio de um mecanismo adequado, que a frequência retorne ao seu valor correto. Por exemplo, se a frequência do oscilador de microondas for comparada à frequência de ressonância da cavidade e, variações ocorrem na frequência do oscilador, uma pequena tensão de erro é produzida, tendo polaridade positiva para frequência com valores superiores à frequência de ressonância da cavidade, e polaridade negativa para frequências com valores inferiores à frequência de ressonância da cavidade. Esta tensão de erro é aplicada ao oscilador de maneira a fazê-lo retornar ao seu valor inicial.

Para melhor entender este processo deve-se observar o diagrama em blocos do espectrômetro da Figura 4. 7. O sinal de microondas, presente na porta 1 do circulador 2, quando na frequência de ressonância da cavidade será absorvido por esta na porta 2. Deste modo, nenhum ou muito pouco sinal será percebido na porta 3, onde se encontra o detector.

Figura 4. 7. Diagrama em blocos do espectrômetro de RPE

As outras frequências, fora da ressonância, serão refletidas na porta 2, surgindo na porta 3 com variações de intensidade conforme a absorção da cavidade. Um esboço típico da resposta em frequência de uma cavidade ressonante, observada na saída do detector, é mostrado na Figura 4. 8, onde também são apresentadas as formas de ondas resultantes da modulação do CAF.

Figura 4. 8. Resposta em frequência da cavidade e o sinal de modulação para o CAF.

Na saída do detector, se a frequência do oscilador de microondas (v_A) for inferior à frequência de ressonância da cavidade (v_0), aparecerá um sinal defasado de 180° em relação ao sinal de entrada (forma de onda A). Caso o oscilador opere com frequência (v_B) acima da

freqüência de ressonância, o sinal detectado B estará em fase com o sinal de entrada. Entretanto, se o oscilador e a cavidade estiverem na mesma freqüência, o sinal detectado terá o aspecto de um sinal retificado de onda completa (forma de onda C).

O sinal detectado, após ser amplificado, é direcionado a uma das entradas de um comparador de fase enquanto recebe na outra entrada o sinal de referência de 20 kHz, o mesmo utilizado na modulação do CAF, Figura 4. 9, nesta os blocos em amarelo foram construídos e os blocos em azul foram importados.

Não há um valor específico para a freqüência de modulação do CAF, tendo apenas como restrição a sua proximidade com a freqüência de modulação do campo, pois isto dificultaria a separação e o processamento dos dois sinais. Este problema também ocorrerá se a amplitude de modulação do CAF for muito intensa, porque mesmo estando sua freqüência distante da freqüência de modulação de campo, algum harmônico poderá coincidir com aquela e atuar como sinal de interferência ou ruído.

Figura 4. 9 Diagrama em blocos do controle automático de freqüência.

Após o comparador de fase, o sinal passa por um filtro passa-baixas, o qual fornece uma tensão DC com polaridade positiva para frequências do oscilador acima da frequência de ressonância da cavidade, e polaridade negativa para frequências do oscilador abaixo da frequência de ressonância da cavidade. Quando as frequências do oscilador e da cavidade coincidem a tensão de saída do filtro é nula. Essas tensões correspondem ao erro de fase, após serem amplificadas retornam à entrada do oscilador para possíveis correções de desvios de frequência.

4.3.2. Comparador de Fase

Por simplicidade, um comparador de fase ou detector de fase é um multiplicador que possui um valor de ganho associado, K_d .

Para um melhor entendimento, considere dois sinais senoidais $s_1(t)$ e $s_2(t)$, ambos possuindo a mesma frequência ω e fase diferentes ϕ_1 e ϕ_2 , respectivamente. Relembrando que este conceito não compromete a análise do CAF, visto que o sinal proveniente do detector e aquele de referência têm a mesma frequência, possuindo apenas desvios de fase, isto quando o oscilador operar acima ou abaixo da frequência de ressonância da cavidade.

$$\begin{aligned}s_1(t) &= A_1 \sin(\omega t + \phi_1(t)) \\ s_2(t) &= A_2 \sin(\omega t + \phi_2(t))\end{aligned}$$

Figura 4. 10. Detecção da fase pela multiplicação de dois sinais.

Na saída do comparador de fase o sinal será dado por:

$$s_3(t) = s_1(t)s_2(t)$$

$$s_3(t) = K_d A_1 A_2 \sin(\omega t + \phi_1(t)) \sin(\omega t + \phi_2(t))$$

em que K_d é o ganho do comparador de fase.

Utilizando a identidade trigonométrica na equação acima, obtemos o seguinte resultado:

$$s_3(t) = \frac{K_d A_1 A_2}{2} \cos[\phi_1(t) - \phi_2(t)] - \frac{K_d A_1 A_2}{2} \cos[2\omega t + \phi_1(t) + \phi_2(t)]$$

Equação 4. 1

Por meio da Equação 4. 1, observa-se que o comparador de fase é composto por dois termos, o primeiro que é função apenas da diferença de fase dos dois sinais, e o segundo termo que está em função da frequência que é duas vezes o sinal de frequência ($2\omega t$), mais a soma das duas fases.

A segunda parte da Equação 4. 1, que tem como componente o dobro do sinal de frequência, pode ser descartada utilizando-se um filtro passa-baixas na saída do comparador de fase. Este rejeitará as componentes de alta frequência presentes na saída do multiplicador, restando apenas o termo DC ou valor médio proporcional à diferença de fase entre eles.

$$s_e(t) = \frac{K_d K_f A_1 A_2}{2} \cos[\phi_1(t) - \phi_2(t)]$$

ou

Equação 4. 2

$$s_e(t) = \frac{KA_1 A_2}{2} \cos[\phi_1(t) - \phi_2(t)]$$

em que $K=K_d K_f$ e K_f é a constante de atenuação do filtro passa-baixa.

Se os sinais estiverem em fase, ϕ_1 igual ϕ_2 então,

$$s_e(t) = \frac{KA_1 A_2}{2}$$

Se a defasagem entre os sinais for 180° , a saída no filtro será:

$$s_e(t) = -\frac{KA_1 A_2}{2}$$

Assim na saída do filtro passa-baixas a tensão será positiva ou negativa caso a diferença de fase seja 0° ou 180° , respectivamente.

Como dito anteriormente, se o oscilador e a cavidade ressonante estiverem na mesma frequência na saída do detector, o sinal terá aspecto de um sinal retificado de onda completa,

como na Figura 4. 11. Na verdade, a forma de onda deste sinal dependerá da curva de resposta da cavidade e também da linearidade do comparador.

Figura 4. 11. Saída do detector quando as frequências do oscilador e da cavidade coincidem.

O sinal representado na figura acima pode ser descrito através da série de Fourier como:

$$s_1(t) = \frac{4A_m}{4\pi} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{3} \cos 2\omega t - \frac{1}{15} \cos 4\omega t - \frac{1}{35} \cos 6\omega t + \dots \right]$$

O sinal de referência é dado por:

$$s_2(t) = A_2 \sin(\omega t + \phi_2)$$

Multiplicando os dois sinais, na saída do comparador tem-se:

$$s_e(t) = s_1(t)s_2(t)$$

$$s_e(t) = \frac{2A_m A_2 K}{\pi} \sin(\omega t + \phi_2) + \frac{2A_m A_2 K}{3\pi} \sin(\omega t - \phi_2) - \frac{2A_m A_2 K}{3\pi} \sin(3\omega t + \phi_2) + \dots$$

Equação 4. 3

Da Equação 4. 3 observa-se que a saída do comparador de fase não possui um nível DC, ou seja, possui um valor médio nulo. Deste modo, na saída do filtro passa-baixas, a saída será nula.

4.3.3 Descrição do circuito

O circuito do CAF empregado neste projeto foi baseado na referência [25]. Essencialmente, o circuito é o mesmo, porém foi incluído na entrada do CAF um filtro passa-baixa e também na saída do amplificador DC um circuito de monitoração do medidor de correção do CAF. A descrição dos vários componentes e funções do CAF descrito neste projeto são apresentados na Figura 4. 12. O sinal obtido na saída do detector é amplificado no pré-amplificador e segue para a entrada do CAF. Este sinal é composto pelo sinal de modulação do CAF (20kHz) e o sinal de modulação do campo magnético (100kHz), que embora esteja distante da frequência de interesse, pode atuar como ruído se não for suficientemente atenuado.

Deste modo, na entrada do CAF um filtro passa-baixa com frequência de corte de 100kHz é utilizado para evitar interferências do sinal de modulação do campo, usado para a detecção do sinal de RPE. A saída do filtro passa-baixa é isolada e amplificada por um amplificador operacional de baixo ruído AD797 da Analog Device, o sinal resultante segue para o comparador de fase. Os capacitores C_a e C_b na entrada e saída do pré-amplificador têm a função de remover possíveis níveis DC do diodo detector e tensão de *offset*, respectivamente.

Figura 4. 12. Diagrama esquemático do CAF

A saída do pré-amplificador é conectada ao comparador de fase. Para a construção deste foi utilizado um circuito integrado de alta precisão AD630 da Analog Devices[31]. Neste, o potenciômetro P2 é utilizado para ajustar a tensão de *offset*. Na saída do comparador, um filtro passa-baixa é utilizado para eliminar níveis AC indesejáveis no sinal de saída. Para a construção do filtro foi utilizado o amplificador operacional de baixa tensão de *offset* OP 77 da Analog Devices [32]. O sinal DC resultante é amplificado fornecendo os apropriados níveis de correção ao oscilador. A faixa de variação do nível DC pode ser controlada por meio do potenciômetro de P3 que atua no ganho do operacional.

Da saída do amplificador DC, outra derivação segue para o medidor de correção do CAF, fornecendo amplificação necessária para acioná-lo. O potenciômetro P4 ajusta o ganho do amplificador e P5 ajusta o nível DC da saída, posicionando o medidor no centro da escala quando o oscilador estiver na mesma frequência de ressonância da cavidade.

Para prover conveniente otimização de fase um oscilador de quadratura é utilizado. O oscilador CI 4423 da Texas Instruments [33] que combina baixa distorção ($<0.8\%$), larga faixa de frequência (0,002Hz – 20kHz) e facilidade no ajuste de frequência em um encapsulamento de 14 pinos não requerendo nenhum componente externo para obter a frequência de 20kHz.

O sinal senoidal de 10V proveniente do CI 4423 é atenuado até poucos milivolts antes da modulação da portadora de microondas. O potenciômetro P6 no *driver* de modulação permite o ajuste da amplitude da tensão de 20kHz. Este sinal é somado à tensão de erro por meio de um circuito de malha fechada. A saída do somador é aplicada ao oscilador de microondas. A chave S3 permite a operação do oscilador, com ou sem a atuação do CAF.

Por outro lado, o sinal do oscilador de referência passa pela chave S1 que direciona ambos os sinais de 0° ou 90° , pelos estágios de mudança de fase de 0° ou 180° , por meio da

utilização do amplificador operacional existente no 4423. Este sinal passa pela variável de 0° a 90° do deslocador de fase, antes de ser dirigido para a outra entrada do comparador de fase. O deslocador de fase é implementado pelo amplificador operacional LF351, o qual produz mínima distorção quando na frequência de 20kHz. A função deste deslocador de fase é compensar as diferentes defasagens sofridas pelo sinal até chegar à entrada do comparador de fase.

Os acopladores ópticos utilizados no pré-amplificador, no *driver* de modulação e no deslocador de fase eliminam o ruído produzido pelos seus respectivos potenciômetros.

4.3.4. Desempenho

O desempenho do CAF foi testado em três etapas. Primeiro foi analisado quando a frequência do oscilador de microonda é inferior à frequência de ressonância da cavidade. Para isto, foi aplicado à entrada do CAF um sinal defasado de 180° do sinal de referência e foram observadas as saídas do comparador de fase (A), do filtro passa-baixa (B), do amplificador DC (C) e do somador (D). As curvas foram obtidas através do Osciloscópio Digital da Tektronix modelo TDS340A.

Figura 4. 13. Saída do comparador de fase (sinal defasado 180°), frequência do oscilador de microonda inferior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto A)

Figura 4. 14. Saída do filtro passa-baixa (sinal defasado 180°), frequência do oscilador de microonda inferior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto B)

Figura 4. 15 Saída do amplificador DC (sinal defasado 180°), frequência do oscilador de microonda inferior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto C)

Figura 4. 16. Saída do somador (sinal defasado 180°), frequência do oscilador de microonda inferior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto D)

Posteriormente, foi analisado quando a frequência do oscilador de microonda é superior à frequência de ressonância da cavidade. Para isto, foi aplicado um sinal com a mesma fase do sinal de referência e foram observados os mesmos pontos de saída.

Figura 4. 17. Saída do comparador de fase (sinal em fase), frequência do oscilador de microonda superior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto A)

Figura 4. 18. Saída do filtro passa-baixa (sinal em fase), frequência do oscilador de microonda superior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto B)

Figura 4. 19. Saída do amplificador DC (sinal em fase), frequência do oscilador de microonda superior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto C)

Figura 4. 20. Saída do somador (sinal em fase), frequência do oscilador de microonda superior à frequência de ressonância da cavidade. (Ponto D)

Para observar o desempenho do circuito, quando o oscilador de microondas e a cavidade estão na mesma frequência, foi aplicado à entrada do CAF um sinal retificado de onda completa.

Figura 4. 21. Saída do comparador de fase (o oscilador de microondas e a cavidade na mesma frequência).

(Ponto A)

Figura 4. 22. Saída do filtro passa-baixa (o oscilador de microondas e cavidade na mesma frequência).

(Ponto B)

Figura 4. 23. Saída do amplificador DC (o oscilador de microondas e cavidade na mesma frequência). (Ponto C)

Figura 4. 24. Saída do somador (o oscilador de microondas e cavidade na mesma frequência). (Ponto D)

Como pode ser observado pelos gráficos, o CAF projetado atende a todas as especificações exigidas para este estágio. Quando se aplica um sinal defasado de 180° do sinal de referência, na saída do comparador de fase, obtém-se um sinal retificado de onda completa

de valor negativo, conseqüentemente no filtro passa-baixa um sinal DC negativo. Como o amplificador DC atua como um amplificador inversor, o sinal na saída está invertido em relação ao sinal de entrada e na saída do somador obtém-se uma onda senoidal somada a um nível DC negativo.

Aplicando um sinal em fase com o da entrada obtém-se na saída do comparador um sinal retificado positivo, na saída do filtro um nível DC positivo e no somador uma senoidal somada a um nível DC positivo.

Entretanto, se o oscilador de microondas e a cavidade ressonante estão em fase na entrada do CAF, temos um sinal retificado de onda completa, resultando na saída do comparador um sinal com valor médio nulo. Deste modo, a saída do filtro passa-baixa apresenta um valor nulo.

Já se o oscilador de microondas e a cavidade ressonante estão na mesma frequência, isto equivale a ter, na entrada do CAF, um sinal retificado de onda completa, resultando na saída do comparador um sinal com valor médio nulo. Deste modo, a saída do filtro passa-baixa apresenta um valor de tensão nulo.

4.4. Circuito de Alimentação

A base de alimentação do sistema é realizada por meio das tensões de +20V e -20V, fornecidas pela unidade de processamento e registro da Varian, de onde as outras tensões serão derivadas.

As etapas do CAF e do pré-amplificador são alimentados com tensões de +15V e -15V e o amplificador de RF com +15V. Para obter estas tensões foram utilizados circuitos

reguladores de tensão, LM 7815 [34] para + 15V e LM 7915 [35] para -15V, Figura 4. 25. As correntes de consumo foram de 183mA para a fonte de +20V e 163mA para a fonte de -20V.

Figura 4. 25. Circuito de alimentação do sistema

É importante ressaltar que a alimentação do oscilador de microondas e do amplificador de RF é feita de forma seqüencial e temporizada obedecendo a seguinte ordem: primeiramente é alimentado o amplificador de RF, posteriormente, o oscilador de microondas e para o desligamento a ordem é inversa, como será mostrado a seguir. Isto é feito para não danificar o amplificador de RF que deve ser alimentado primeiro, antes de receber o sinal.

Os circuitos de acionamento para os dois relés são idênticos, sendo que os transistores T1, T2 e T3 acionam o Relé 1 e os transistores T4, T5 e T6 acionam o Relé 2.

Quando é ligada a chave S2A, surge na base do transistor T1 uma tensão capaz de levá-lo à condução, resultando na queda de tensão de seu coletor. Os emissores de T1 e T2 estão ligados no mesmo resistor. Deste modo, quando T1 conduz a tensão sobre este resistor aumenta, levando T2 ao corte. Com T2 no corte, a tensão em seu coletor aumenta, levando T3 à condução. Isto resulta no acionamento de Relé 1 que alimenta o amplificador de RF com +15V.

A alimentação do oscilador de microondas é retardada, pois depende do carregamento do capacitor C13. Isto porque, quando S2A é acionada, o capacitor C13 é carregado lentamente por meio de R8 que possui um valor de resistência alto. Desta forma, a tensão necessária para levar T4 à condução é atingida somente após um período da constante de tempo dada por este capacitor e esta resistência.

Quando se desliga S2, o capacitor C13 é aterrado por meio da seção B desta mesma chave e do resistor R7, resultando em uma descarga mais rápida de C13 do que de C12 que se descarrega por meio de R2, T1, R4 e também R1. Assim, o tempo para desligar o Relé 1 será maior que para desligar o Relé 2.

Conseqüentemente, T4 vai para o corte antes de T1, tirando a alimentação do oscilador antes que a do amplificador de RF seja desligada. A isolação entre os dois circuitos de

acionamento é feita por D1, já os diodos D2 e D3 protegem os transistores T3 e T6 contra sobre tensão produzida pelas bobinas dos relés.

4.5. Cavidade Ressonante

Antes de iniciar esta seção serão recordados alguns conceitos básicos das propriedades de uma cavidade ressonante bem como, as mudanças em suas propriedades que devido à absorção resultam em um sinal de RPE.

Uma cavidade ressonante nada mais é do que uma caixa metálica de forma retangular ou cilíndrica na qual ressoa uma determinada frequência de microondas. Por meios ressonantes a cavidade armazena energia de microondas. Entretanto, na ressonância nenhuma energia de microondas será refletida, mas se manterá dentro da cavidade.

Figura 4. 26. Potência de microonda refletida na cavidade ressonante

Como dito anteriormente, as cavidades ressonantes são caracterizadas pelo seu fator de qualidade ou Q , indicando quão eficientemente a cavidade armazena energia. Quando Q aumenta, a sensibilidade do espectrômetro também aumenta.

Uma consequência da ressonância é que existe uma onda estacionária dentro da cavidade. Esta onda estacionária tem suas componentes de campos elétrico e magnético fora de fase, ou seja, onde o campo magnético é máximo, o campo elétrico é mínimo e vice-versa. A distribuição espacial das amplitudes dos campos elétrico e magnético em uma cavidade retangular é mostrada na Figura 4. 27.

Figura 4. 27. Padrões dos campos elétrico e magnético em uma cavidade retangular de RPE.

Esta distribuição dos campos elétrico e magnético em uma cavidade é muito importante para experimentos em RPE, pois muitas amostras contêm forte absorção dielétrica degradando o valor de Q pelo aumento na energia dissipada. Conseqüentemente, se a amostra for colocada onde o campo elétrico é mínimo e o campo magnético é máximo ter-se-á um sinal de RPE com alta sensibilidade. Deste modo, a cavidade deve ser projetada para otimizar a localização da amostra.

Com estas considerações, conclui-se que, quando a amostra absorve energia o fator de qualidade Q diminui devido ao aumento das perdas e a mudança de acoplamento referente à absorção da amostra que muda a impedância da cavidade. A cavidade, portanto, não está criticamente acoplada e as microondas serão refletidas voltando para a ponte resultando em um sinal de RPE.

4.5.1. Ressorador *Bridged Loop-Gap*(BLGR)

Uma vasta gama de artigos mostrando diferentes tipos de estruturas ressonantes concentradas já foi descrita [36-41]. Todavia, ressoadores convencionais possuem excelente fator de qualidade, levando-se em conta o tamanho das amostras normalmente envolvidas no processo de caracterização, o fator de preenchimento é baixo, isto é, as dimensões dessas cavidades são relativamente grandes em relação ao espaço disponível para uso efetivo da amostra. Outro aspecto que também deve ser ressaltado é o fato de que o campo magnético em cavidades padrões não é homogêneo e, portanto, alta homogeneidade do campo será somente obtida quando se restringe o tamanho da amostra.

Um bom exemplo de ressoador que apresenta excelentes propriedades, tais como homogeneidade de campo magnético, fator de preenchimento alto, fator de qualidade relativamente elevado e facilidade de construção, foi apresentado por J. Forrer e S. Pfenninger [42], apresentando dimensões típicas da ordem de $1/10$ do comprimento de onda da frequência ressonante. Na Figura 4. 28 pode ser observado um esboço do ressoador *Bridged Loop-Gap*(BLG).

Figura 4. 28. Ressonador *Bridged Loop-Gap* (a) Vista do ressonador com a blindagem (b) seção transversal no plano xy

A distribuição do campo magnético no interior do BLGR é muito homogênea, diminuindo de intensidade à medida que se aproxima da área da fenda e atingindo o seu menor valor na região onde o anel e a ponte se sobrepõem.

Um estudo sobre as configurações de campo elétrico e magnético para o sistema completo destes ressoadores é feito na referência [12], onde métodos computacionais permitem a análise da distribuição de campo em vários pontos do ressonador, como é mostrado na Figura 4. 29(a) e (b).

Figura 4. 29. Distribuição dos campos no ressoador BLGR em seção transversal no plano xy (a) Distribuição do campo elétrico (b) Distribuição do campo magnético (referência [12])

Observa-se neste estudo, que a maior intensidade de campo elétrico é encontrada entre a ponte e o anel, havendo alta intensidade do campo magnético na região da amostra que é envolvida pelo anel. No que se refere à densidade do fluxo magnético nota-se que, no interior do anel esta é da ordem de 10 a 20 vezes maior que a densidade do fluxo entre o ressoador e a

blindagem, resultando em um alto fator de preenchimento permitindo assim a utilização de amostras com volumes maiores.

Todas essas informações sobre o Ressorador *Bridged Loop-Gap* são muito importantes em experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), onde o posicionamento apropriado de uma amostra, com alta perda dielétrica, é vital para que não haja redução do sinal de RPE. Por estas razões, este ressoador com algumas modificações na sua versão original foi escolhido para integrar o sistema de RPE em banda S.

Diversos trabalhos, utilizando o ressoador BLGR têm sido publicados [42]-[47]. Nestes sistemas, embora as aplicações sejam distintas em todas estas situações observa-se um destaque para o desempenho e baixo custo destes ressoadores. Nestas publicações, os ressoadores apresentam valores para o fator de qualidade da ordem de 400 a 700 [12][48], quando operando em baixa frequência de microondas.

Neste projeto será utilizado um BLGR com um fator de qualidade de duas vezes maior que os apresentados na literatura. A implementação e caracterização deste ressoador foi realizada em 2002 [49]. Os resultados obtidos foram surpreendentes considerando a facilidade de construção e a versatilidade com relação à modificação da frequência, bem como o fator de qualidade que pouco se altera mesmo quando se emprega amostra aquosa em seu interior. É também importante ressaltar, que o custo financeiro deste ressoador construído é de pelo menos de uma ordem de grandeza menor que aqueles encontrados comercialmente.

4.5.1.1 Implementação do Ressorador *Bridged Loop-Gap*

Para a blindagem do ressoador *Bridged Loop-Gap* foi utilizado acrílico e para o seu corpo foi empregado quartzo, de alto grau de pureza. Nas superfícies metálicas foi utilizado alumínio convencional em forma de folha fina, do tipo de uso doméstico. A fixação da

película metálica de alumínio nas paredes do corpo do ressoador foi feita com óleo de silicone, o que permitiu uma boa aderência entre as partes. A utilização do óleo de silicone simplificou a operação de troca da fita metálica externa (ponte), tornando assim, mais fácil à mudança da frequência de ressonância do ressoador. Na blindagem a película metálica ficou dobrada para fora, na parte superior, permitindo melhor contato com a tampa.

Figura 4. 30. Vista do sistema ressonante

O sistema de acoplamento é do tipo indutivo como pode ser observado na Figura 4. 30, sendo a espira formada pelo prolongamento do condutor central do cabo coaxial semi-rígido, que alimenta o ressoador com microondas. O comprimento interno deste cabo, que suporta a espira de acoplamento, foi determinado experimentalmente [50], de forma a manter a espira suficientemente distante da parte superior da blindagem, para que sua interferência na operação do sistema não fosse significativa. A Figura 4. 30 mostra algumas vistas do sistema completo em vários ângulos.

A espira de acoplamento deve ter um diâmetro aproximadamente igual ao diâmetro externo do tubo de quartzo, com espaçamento suficiente para garantir variações suaves do parâmetro de acoplamento. Nesta montagem, a espira de acoplamento permanece fixa e o corpo do ressoador é que se movimenta sem rodar, aproximando ou distanciando do anel, alterando assim as condições de acoplamento.

Figura 4. 31. Mecanismo de acoplamento do sistema ressonante

A estrutura de acoplamento é composta por uma peça cilíndrica com rosca interna. Através desta rosca fica acoplado um êmbolo metálico que se desloca sem rodar, no interior da peça cilíndrica, quando a mesma gira. Esta peça cilíndrica possui uma aba na parte

superior, apoiada entre a base da blindagem e um anel de sustentação, o que permite que esta gire sem sofrer deslocamento. Dois parafusos colocados lateralmente na direção perpendicular ao eixo do êmbolo conduzem o deslocamento na direção do eixo do sistema impedindo o movimento de rotação. Na parte superior do êmbolo é presa uma peça isolante que atua como separação e suporte entre o êmbolo e o corpo do ressoador. Este sistema de acoplamento permite um ajuste de acoplamento extremamente fino. A Figura 4. 31 mostra um corte transversal do sistema de acoplamento.

4.5.1.2. Dimensionamento do Ressorador *Bridged Loop-Gap*

A escolha da frequência de ressonância do ressoador *Brigded Loop-Gap* tomou como referência o oscilador de microondas a ser utilizado no projeto. Com este intuito, utilizando o analisador de espectro modelo HP 8592L, foi realizado um levantamento do nível de potência do oscilador de microondas.

Figura 4. 32. Gráfico da potência versus frequência

Observa-se da Figura 4. 32, que o maior nível de potência do oscilador de microondas se localiza próximo a 2,0 GHz. Contudo, a escolha de uma frequência tão próxima da banda L não seria interessante para o projeto, uma vez que esta faixa já foi estudada antes pelo grupo. Por isso, optou-se por uma frequência no meio da banda S, a qual possuísse um bom nível de potência.

A frequência escolhida foi de 2,67 GHz e para esta frequência o ressoador possui as seguintes características:

c(mm)	h(mm)	d(mm)	l (mm)
4,5	22,0	1,0	5,0

Figura 4. 33. Configuração do ressoador *Brigded Loop-Gap*, onde c raio do ressoador, h a altura, ℓ a largura da ponte e d separação da fenda.

4.5.2. Fator de Qualidade

O fator de qualidade descarregado Q_0 e o coeficiente de acoplamento k são parâmetros muito importantes para um ressoador de microondas. Q_0 determina o limite máximo para o desempenho geral do ressoador, e k descreve a interação do ressoador com os circuitos de microondas externos.

A literatura contém inúmeras publicações com vários métodos de medida do fator de qualidade, por exemplo: métodos gráficos [57][52], método de transmissão de duas portas [53][54], método de reflexão de uma porta [55], método de multipontos de uma porta [56] e método de multipontos baseado no extremo da reatância [57]-[60].

Em algumas publicações [61]- [64], as medidas do fator de qualidade foram realizada graficamente, usando compasso e régua. Atualmente, as medidas são realizadas com analisadores de rede vetorial e os dados são executados numericamente em um PC [65][66].

Para o cálculo do fator Q_0 do ressonador empregado neste projeto foi utilizado o método de multipontos, no qual vinte ou mais pontos são obtidos automaticamente do analisador de rede. Estes pontos são processados por um computador calculando o valor do fator Q .

Os resultados destes dados não fornecem apenas os três parâmetros fundamentais (frequência, fator Q_0 e coeficiente de acoplamento), mas também estimam o desvio padrão e as perdas de acoplamento.

Neste trabalho foi utilizado um programa baseado no método de multipontos desenvolvido por Kajfez, conhecido como Qzero [56]. Neste método vinte ou mais pontos são obtidos automaticamente do analisador de rede. Estes pontos são processados por um computador e determinam o valor do fator Q . Os resultados destes dados não fornecem apenas os três parâmetros fundamentais (frequência, fator Q_0 e coeficiente de acoplamento), mas também estimam o desvio padrão e as perdas de acoplamento.

Os dados de entrada para Qzero devem ser organizados em arquivos que contenham três colunas (formato ASCII).

$$f \quad \text{Real}(S_{11}) \quad \text{Imag}(S_{11})$$

O processamento de dados discutidos aqui consiste no ajuste de medida dos números complexos do coeficiente de reflexão de um círculo Q ideal [67]. O programa primeiro faz uma estimativa da frequência de ressonância carregada, e então calcula os coeficientes complexos a_1 , a_2 e a_3 :

$$S_{11} = \frac{a_1 t + a_2}{a_3 t + 1} \quad \text{Equação 4.4}$$

O processo para o cálculo dos coeficiente e suas incertezas é descrito em [56].

A variável t é a variável da frequência normalizada:

$$t = 2 \frac{f - f_l}{f_o} \quad \text{Equação 4.5}$$

em que f é a frequência de operação, f_o é a frequência de ressonância do ressoador descarregado e f_l é a frequência do ressoador carregado. Para Q com altos valores, pode se substituir f_o por f_l sem comprometimento na precisão.

O processo é repetido várias vezes, cada vez um novo valor é calculado destacando os pontos próximos da ressonância e suprimindo os pontos distantes desta. Os valores resultantes de Q_l , Q_o e k são dispostos no canto esquerdo da carta de Smith, Figura 4. 344.

Figura 4. 34 Tela do programa Qzero

4.5.3. Resultados

Para executar o processo de medida do fator Q, foi necessário desenvolver um programa que realizasse a aquisição de dados do analisador de rede HP8720C equipado com uma placa de aquisição GPIB da Agilent.

O programa foi desenvolvido com o software LabView, o qual fornece a flexibilidade de uma poderosa linguagem de programação gráfica, possibilitando um desenvolvimento completo a partir da plataforma computacional escolhida. Através deste software foi possível capturar os dados do equipamento.

Figura 4. 35 Tela principal do programa de aquisição de dados

Obtidos os dados, são selecionados os 20 pontos mais próximos da frequência de ressonância do BLGR em banda S e a partir daí aplicados ao programa Qzero.

Figura 4. 36 Cálculo do fator Q para o Ressorador *Bridged Loop-Gap* em banda S

Os pontos medidos são indicados pelos pontos pretos. Do lado esquerdo da carta estão os resultados obtidos; $Q_L=754,1 \pm 52,2$, $Q_0=1070,5 \pm 77,3$ e $f_L=2,67100\text{GHz}$.

4.5.4. Montagem do ressoador no centro do ímã

O ressoador foi fixado no centro do ímã por meio de uma haste de alumínio, a qual em sua extremidade superior possui uma base com o mesmo formato do flange utilizada no guia de banda X e em sua extremidade inferior é preso o ressoador.

Figura 4. 37. Fixação do ressoador em banda S no centro do ímã

A fixação da cavidade é realizada parafusando o suporte do ressoador na extremidade do guia, do mesmo modo que é realizado em banda X. O comprimento da haste pode ser alterado para facilitar o melhor posicionamento do ressoador. Na parte externa do ressoador são colocadas as bobinas de modulação, cujo suporte se encaixa perfeitamente as peças polares do ímã. Experimentos com variações angulares são alcançados devido ao espaçamento existente entre os diâmetros do suporte das bobinas e do corpo do ressoador.

4.6. Bobinas de modulação de campo

A modulação do campo magnético aplicado à amostra é produzida por um conjunto de bobinas dispostas externamente à blindagem, construída em [50]. Este conjunto de bobinas foi construído para obter a melhor adaptação de impedâncias entre as partes. Os mesmos valores de indutância e frequência de ressonância indicados pela Varian foram mantidos, visto que a adaptação com o sistema de processamento e registro deve ser perfeita.

Estas duas bobinas foram ligadas em série e dispostas de maneira a produzir um campo magnético na mesma direção que o campo constante do ímã. A indutância total do conjunto é da ordem de $180\,\mu\text{H}$ e para gerar uma ressonância de 238 kHz valor idêntico ao sistema da Varian, uma associação de dois capacitores (valor total 2200 pF +330 pF) em paralelo foi utilizada.

As bobinas foram enroladas separadamente com enrolamento em forma de espiral plana. Para cada bobina foram necessárias 35 espiras, com fio esmaltado, bitola N° 25 (AWG).

(a)

(b)

Figura 4. 38. Bobinas de modulação (a) ressoador e a bobina (b) bobina

4.6.1 Caracterização da Bobina de Modulação de Campo

Para esta caracterização foi utilizado o medidor LCR, modelo 4284A, fabricado pela Hewlett-Packard. Este equipamento é capaz de medir 12 parâmetros de impedância, $|Z|e^{j\theta}$, em frequências de teste de 20 Hz a 1 MHz. As propriedades dielétricas foram determinadas para a frequência de 100 kHz, frequência do sinal de modulação do campo magnético.

	BLGR	Cavidade Retangular (Varian)	Cavidade Cilíndrica (Varian)
Indutância	217,72 μH	176,353 μH	211,009 μH
Resistência	4,18 Ω	6,08 Ω	6,063 Ω

Os resultados mostram que a bobina de modulação construída neste projeto possui valores de indutância e resistência muito próximos aos das cavidades comerciais da Varian, principalmente em relação à cavidade cilíndrica.

CAPÍTULO 5

Caracterização do Espectrômetro de Banda S

A sensibilidade de um espectrômetro de RPE é proporcional à relação sinal ruído no registrador ou osciloscópio. A construção dos amplificadores e a escolha do sistema de detecção devem ser criteriosas, no sentido de diminuir o nível de ruído intrínseco aos dispositivos e aos circuitos empregados. Especial atenção também deve ser dada ao nível de sinal obtido no experimento por meio da escolha da frequência, geometria da amostra e do sistema ressonante mais apropriado.

Desta maneira, antes de se iniciar a caracterização do espectrômetro construído, será feita uma descrição sucinta sobre os principais fatores que influenciam na sensibilidade de um espectrômetro de RPE.

5.1 Sensibilidade

Quando uma amostra paramagnética em uma cavidade ressonante é sintonizada por meio da condição ressonante, $\hbar\omega = g\beta H$, os spins desemparelhados interagem com o campo de rf (H1) na amostra. Esta interação produz mudanças na frequência (dispersão) ou no fator de qualidade (absorção) da amostra.

Uma amostra paramagnética em uma cavidade ressonante de frequência $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, absorverá energia de microondas em um campo magnético H_0 regulado pela seguinte equação [14]:

$$\hbar\omega_0 = g\beta H_0 \quad \text{Equação 5.1}$$

em que $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , β é o magnéton de Bohr, e g é o fator giromagnético do elétron. A potência média absorvida por unidade de volume é dada por [14]:

$$P = \frac{1}{2} \omega_0 H_1^2 \chi'' \quad \text{Equação 5.2}$$

em que H_1 é a amplitude do campo de microondas na amostra e χ'' é a susceptibilidade da amostra. A potência média absorvida pela amostra na ressonância produzirá mudanças no fator de qualidade ou Q da cavidade ressonante.

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_x} \quad \text{Equação 5.3}$$

em que Q_u é o fator de qualidade descarregado da cavidade, na ausência de amostra, e Q_x é a contribuição da amostra na ressonância para Q . Esta quantidade Q_x inclui perdas da cavidade, mais perdas dielétricas e de condutividade na amostra. Na ressonância as mudanças de Q para uma quantidade ΔQ são iguais à:

$$\Delta Q = -Q^2 \Delta(1/Q) = -Q_u^2 / Q_x \quad \text{Equação 5.4}$$

Assumindo:

$$Q_x \gg Q_u$$

E se χ'' é homogêneo para todo o volume da amostra, então temos:

$$Q_x = \frac{1}{\chi'' \eta} \quad \text{Equação 5.5}$$

em que η é o fator de preenchimento e χ'' é considerado constante para cada amostra. As equações 5.4 e 5.5 fornecem a mudança em Q

$$\Delta Q = 4\pi Q_u^2 \chi'' \eta \quad \text{Equação 5.6}$$

Nessa equação, ΔQ representa uma mudança na potência refletida. Desta forma, para uma dada potência aplicada pode se aumentar a sensibilidade maximizando o produto ηQ . A relação entre a mínima sensibilidade e estes parâmetros, para um espectrômetro que utiliza uma cavidade de reflexão e um detector operando na região linear é [50]:

$$\chi'' = \frac{1}{Q \eta \pi} \left(\frac{\Delta f K T}{2 P_o} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 5.7}$$

em que: K-constante de Boltzmann;

T – temperatura em que se verifica o experimento;

P_o – potência do sinal de microondas efetivamente aplicado à cavidade.

Δf – largura de faixa do sistema de detecção $\Delta f = 1/\tau$ em que τ é a constante de tempo de integração do sistema de detecção.

Para um espectrômetro de banda X, com Q igual a 5000, P_0 igual a 50 mW e Δf igual a 1 Hz, contendo um radical com largura de linha de 2G (exemplo DPPH) a susceptibilidade magnética teórica detectável corresponde a 10^{10} spins em temperatura ambiente. Contudo, na prática, utilizando-se de bons equipamentos comerciais, o limite de detecção está em torno de 10^{11} spins. Deste modo, é preferível representar esse valor como $5 \cdot 10^{10} \Delta H$, em que ΔH representa a largura de linha. Essa representação enfatiza a importância da largura de linha na determinação da sensibilidade.

Alguns termos que compõem a equação 5.7 serão descritos a seguir.

5.1.1 Fator Q da Cavidade e Fator de Preenchimento

O projeto de uma cavidade ressonante ou ressoador busca sempre otimizar o valor do fator de qualidade (Q), entretanto, o valor de Q é proporcional a $\nu^{-1/2}$ (devido ao efeito pelicular). Deste modo, as cavidades que operam em frequências mais baixas, em princípio devem ser mais sensíveis.

Contudo, existe um compromisso entre o valor do fator de qualidade (Q) e o fator de preenchimento η , pois em certas situações um desempenho ótimo requer um fator η tal, que a amostra acaba reduzindo consideravelmente o valor do fator Q da cavidade em relação ao Q não-carregado. Isto é observado principalmente em amostras com altas perdas dielétricas.

5.1.2 Potência do Sinal de Microondas

Um aumento da potência do sinal de microondas geralmente pode aumentar a sensibilidade, entretanto em certas amostras existe um limite para a potência aplicada. Esse

limite é imposto pela saturação do sistema de spin que em alguns casos ocorre até em baixos níveis de potência.

5.1.3 Largura de Faixa-Constante de Tempo

A constante de tempo filtra o ruído de saída pelo retardamento do tempo de resposta do espectrômetro. O aumento da constante de tempo diminui os níveis de ruído. Entretanto, se a constante de tempo é demasiadamente longa para a velocidade de varredura do campo magnético, pode-se distorcer o sinal ou mesmo filtrar outros sinais difíceis de serem extraídos do ruído.

Figura 5. 1. Sinal distorcido devido ao excesso da constante de tempo.

A Figura 5. 1 mostra a distorção e desaparecimento do sinal devido ao aumento da constante de tempo. Todavia, se for necessário o uso de uma constante de tempo longa para medir um sinal fraco, deve se usar uma taxa de varredura bem lenta. Uma regra útil para

evitar este inconveniente é utilizar um tempo de varredura para cada sinal que seja ao menos dez vezes o valor da constante de tempo.

5.1.4 Temperatura

Para a análise de amostras paramagnéticas com características invariantes com a temperatura, existe a vantagem em se utilizar às temperaturas mais baixas quanto possíveis, devido às condições mais favoráveis da distribuição de Boltzmann. Por exemplo, amostras sólidas podem ser examinadas usando sistemas de resfriamento a nitrogênio, hidrogênio ou hélio líquido.

Além do ganho real na sensibilidade, existe outra vantagem que é a redução na largura de linha do espectro analisado, em consequência da diminuição do tempo de relaxação, ocorrendo particularmente para íons metálicos de transição.

5.1.5 Frequência

Apesar da frequência não aparecer diretamente na equação 5.7, o fator de qualidade (Q) é proporcional à frequência (ν), como dito anteriormente. Deste modo, se o fator de preenchimento for mantido constante para o mesmo tipo de amostra, o menor valor da quantidade de spins detectável é proporcional a:

$$N_{0\min} \propto \nu_0^{-7/2}$$

Conseqüentemente, pode-se aumentar a sensibilidade de um fator de 100 quando se passa do comprimento de onda de 3cm (banda X) para o comprimento de 8mm (banda Q). Entretanto, na prática, isto nem sempre é verdadeiro, pois os osciladores (por exemplo, Klystron) para faixas mais altas, apresentam níveis de potência de saída, mais baixos, e as cavidades apresentam um fator de qualidade reduzido. Contudo, para amostras pequenas, como os monocristais, a vantagem obtida é significativa. No caso da construção de um espectrômetro de baixa frequência ocorre a perda da sensibilidade por causa deste fator.

5.2 Avaliação Prática das Características do Espectrômetro

Para a caracterização do espectrômetro de banda S foram comparados os resultados obtidos no espectrômetro de banda X da Varian com os obtidos no espectrômetro construído, sempre se utilizando os mesmos tipos de amostras. Os testes realizados foram em relação à potência de saturação, a largura de linha e a relação sinal-ruído.

5.2.1 Relação Sinal-ruído

As amostras freqüentemente utilizadas como padrões para teste de equipamento da Varian são o *Strong Pitch* e o *Weak Pitch* [68,69]. Pelo fato do espectrômetro em banda S apresentar uma sensibilidade inferior à dos espectrômetros comerciais em banda X, a amostra escolhida para o teste de comparação da relação sinal-ruído foi o *Strong-Pitch*, pois este apresenta uma maior concentração de spins/mm (10^{15}).

As Figura 5. 2 e Figura 5. 3 mostram os espectros do *Strong-Pitch* para as bandas X e S, respectivamente. As condições para a realização das medidas estão ilustradas nas mesmas.

Figura 5. 2 Espectro do Strong-Pitch em banda X.

Figura 5. 3 Espectro do Strong-Pitch em banda S.

O espectrômetro de banda X apresentou uma relação sinal-ruído da ordem de 170 vezes e o de banda S de 20 vezes. Como inúmeros fatores influenciam na sensibilidade do equipamento torna-se difícil identificar a contribuição de cada um deles, bem como sua contribuição na relação sinal-ruído final. Mas certamente um fator de ganho é justamente o fator de preenchimento por causa das características do ressoador *Bridged Loop-Gap*.

5.2.2 Teste de largura de linha

No teste de largura de linha a amostra utilizada foi o DPPH, informações sobre esta amostra poderão ser encontradas na referência [68]. Nesta avaliação variou-se a modulação do campo magnético e foi mantida constante a potência do sinal de microondas. Os valores de

modulação indicados na figura são aqueles encontrados no painel da unidade e processamento e registro da Varian calibrado para a bobina utilizada na cavidade retangular em banda X.

As medidas mostraram que a largura de linha mínima em banda S é da ordem de 47% mais estreita que em banda X. Também se verificou que a intensidade de campo de modulação na amostra em banda S é da ordem de 14 vezes menor que em banda X, isso devido à dificuldade de penetração de campo de modulação no interior da cavidade em consequência da blindagem, Figura 5. 4 e Figura 5. 5. A Figura 5.6 mostra o espectro do DPPH em banda S para o teste da largura de linha.

Figura 5. 4 Largura de linha versus Intensidade de Modulação em Banda X

Figura 5. 5.Largura de Linha versus Intensidade de modulação em Banda S

A redução da largura de linha é uma das vantagens nas medidas em frequências mais baixas, principalmente no estudo de interações superhiperfinas mal resolvidas em banda X. Os efeitos que levam ao estreitamento da linha são: o efeito de g-strain e A-strain [70].

Figura 5. 6. Espectro do DPPH em banda S para o teste da largura de linha.

Outro teste realizado em relação à largura de linha em banda S foi por meio da frequência de modulação, Figura 5.7. Neste teste variou-se a frequência de modulação de 100 kHz para 25 kHz. A análise mostrou que ocorreu uma melhor penetração do campo de modulação na amostra quando se utilizou a frequência de 25 kHz.

Figura 5. 7. Teste da largura de linha do espectro do DPPH em banda S para frequências de modulação de 25kHz.

5.2.3 Teste de Saturação

A amostra utilizada para realizar o teste de saturação foi o DPPH. Para esta avaliação a intensidade do sinal foi medida mantendo-se constante o ganho do equipamento e variando a potência.

A potência utilizada para esta análise foi obtida por meio da curva de calibração do atenuador Figura 5. 8, sendo a potência medida na entrada da cavidade. A amostra somente receberá toda a potência disponível pelo oscilador quando o acoplamento do sinal for perfeito. Em consequência disto, foi acrescentada à ponte de microondas uma estrutura composta de dois tocos ajustáveis (linhas de transmissão variáveis), o que permitiu um ajuste mais fino no acoplamento com o ressoador. Esta configuração tornou-se necessária, pois o ressoador

BLGR não é propriamente uma cavidade ressonante e alterações em seu acoplamento causam pequenas variações na frequência, dificultando uma adaptação perfeita de impedâncias.

Figura 5. 8. Potência inserida na amostra versus escala do atenuador

Observa-se na Figura 5. 8 um aumento da intensidade do sinal com o aumento da potência. Entretanto, a saturação da amostra não é atingida, pois a máxima potência disponível pelo oscilador, nesta frequência (2,67GHz), é de 16mW.

(a)

(b)

Figura 5. 9. Teste de Saturação (a) Espectro de intensidade do sinal (b) Intensidade em função da potência para banda S.

5.3 Estreitamento da Largura de Linha por Efeito “g-Strain” e “A-strain”

A Figura 5. 10 apresenta o espectro do complexo CuTFAsO_4 (espectro em pó) nas duas frequências medidas. A escolha deste complexo está no fato do espectro de RPE em banda X apresentar na linha de campo alto, em torno do campo magnético de 310mT (ao redor de $g_{\perp}$), uma estrutura hiperfina mal resolvida, oriundas da interação com o próprio núcleo de Cu ($I=3/2$).

Pela figura é possível observar que em banda S há uma sobreposição da quarta linha com a terceira linha observada em banda X. Nota-se também que a estrutura hiperfina do íon de Cu ao redor de $g_{\perp}$ é claramente visualizada em banda S, devido ao efeito do g-strain e A-strain que se compensam estreitando as linhas e mostrando a melhor resolução.

Figura 5. 10 Espectro do CuTFAsO_4 (a) Banda X (b) Banda S

A figura mostra a importância da frequência de microondas na resolução do espectro tendo como objetivo mostrar a conveniência da medida em baixa frequência e a qualidade do espectrômetro construído neste trabalho.

CAPÍTULO 6

Considerações finais

Neste trabalho foi demonstrado em detalhes, a viabilidade da construção e caracterização de um espectrômetro operando em banda S. O sistema é composto por alguns dispositivos importados e outros desenvolvidos e construídos nos laboratórios e oficinas da USP-São Carlos.

Os circuitos eletrônicos construídos para o projeto apresentaram um bom desempenho permitindo uma ótima reprodutibilidade das medidas. O Ressonador *Bridged Loop-Gap* mostrou excelente desempenho para a faixa de operação apresentando valores para fator de qualidade superior aos encontrados na literatura para a mesma faixa de frequência.

Em relação à aplicação, a análise da amostra de cobre mostra que o sistema possui vantagens conduzindo a espectros com linhas mais estreitas e de grande importância nas verificações de estruturas paramagnéticas vindas de interações hiperfinas mal resolvidas em frequências mais altas.

Vale mencionar que visando uma redução no custo do equipamento, uma versão alternativa para o sistema também foi implementada. Nesta versão o amplificador de baixo-ruído foi substituído por um LNB (*Low Noise Block*) que é um conversor de banda S para uma faixa de frequência mais baixa (1350 MHz) possuindo um alto ganho e baixo ruído. O

intuito deste projeto era eliminar o *Phase Shifter* para polarização do diodo detector. Entretanto, o alto ganho do LNB saturava o diodo detector. Testes com este equipamento ainda continuam a ser realizados.

Em resumo, os testes realizados comprovaram que o espectrômetro construído está funcionando a contento e terá grande validade nos estudos de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:

- [1].J. S. Hyde e W. Froncisz, *The role of microwave frequency in EPR spectroscopy of copper complexes*, Ann. Ver. Bioeng., 11, 391 (1982).
- [2].J. S. Hyde, W. E. Antholine e R. Basosi, *Biological & Inorganic Copper Chemistry*, editado por K. D. Carlin e J. Zubieta (Adenine, Guilderland, Nova York, 1985), p. 239.
- [3].D. J. Singel, *Advance EPR:Application in Biology and Biochemistry*, editado por A. J. Hoff (Elsevier, Nova York, 1989).
- [4].D. J. Singel e H. J. Flanagan, *Pulsed EPR: A New Field of Application*, editado por C. P. Keijeirrs, E. J. Reijerse e J. Schmidt (North-Holland, Amsterdam, 1989).
- [5].R. L. Belford, R. B. Clarkson, J. B. Cornelius, K. S. Rothenberger, M.L. Nilges e M. D. Timken, *Electron Magnetic Resonance of the Solid State*, editado por J. A. Weil, M. K. Bowman, J. R. Morton e K. F. Preston (The Canadian Society for Chemistry, Ottawa, Canada, 1987).
- [6].F. Momo,A. Sotgiu e R. Zonta, On the design of a split ring resonator for ESR spectroscopy between 1 and 4 GHz, J. Phys. E: Sci Instrum., 16: 774, 1983 .
- [7].Easy Spin, *Specifying line broadenings*, <http://www.easyspin.ethz.ch/broadenings.html>, acessado 23 de novembro de 2005.

- [8]. A. Pawlicka, E. C. Pereira, O. R. Nascimento, R. M. Faria, L.O.S. Bulhões e L. Walmsley, *Gigahertz Conductivity of Pressed Pellets of CLO₄--Doped Poly (3-methylthiophene) Obtained from Electron-Spin-Resonance Measurements*, J. Magn. Reson. Series A, 108(1), 62 (1994).
- [9]. R. W. Quine, G. A. Rinard, B. T. Ghim, S. S. Eaton, e G. R. Eaton, *A 1-2GHz Pulsed and Continuous Wave Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer*, Rev. Sci. Instrum., 67, 2514 (1996).
- [10]. R. B. Clarkson, D. R. Brown, J. B. Cornelius, H. C. Crookham, W. J. Shi e R. L. Belford, *S-band Electron-Spin Echo Spectroscopy*, Pure Appl. Chem. 64(6), 893, (1992).
- [11]. J. H. Hankiewicz C. Stenland e L. Kevan, *Pulsed S-Band Eelectron-Spin-Resonance Spectrometer*, Rev. Sci. Instrum. 64(10), 2850 (1993).
- [12]. M. Willer. J. Forrer e J. Keller, *S-Band Pulse Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer: Construction, Probe Head Design, and Performance*, Rev Sci. Instrum., 71(7), 2807 (2000).
- [13]. D. J. E. Ingram, *Spectroscopy in Radio e Microwave Frequencies*, New York Plenum Press (1967).
- [14]. C. P. Poole Jr , *Electron Spin Resonance- A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, 1983.
- [15]. C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry- part II: Techniques for the Study of Biological Structure and Function*, W. H. Freeman and Company, 1980.
- [16]. J. A. McMillan, *Paramagnetismo Eletrônico*, Monografia-The General Secretariat of the Organization of American States, Washington, D.C., 1975.

- [17]. G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance- An Introductory Monography*, USA, W. A., Benjamin, Inc., 1982.
- [18]. P. B. Ayscough, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, London, Methuen & Co. Ltda, 1987.
- [19]. J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance-Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill Book Company (1972).
- [20]. J. W. Orton, *Electron Paramagnetic Resonance – An Introduction of Transition Group Ions in Crystals*, Gordon and Breach Science Publishers Inc., (1968).
- [21]. C. P Poole., *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, 1967.
- [22]. D. J. E Ingram, *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequency*, New York Plenum Press, 1967.
- [23]. J. S. Hyde, J. Gajdzinski, *EPR automatic frequency control circuit with field effect transistor (FET) microwave amplification.*, *Review Scientific Instrum*, 1988 (59), p.1352–1356.
- [24]. P. Lesniewski, J. S. Hyde, *Phase noise reduction of a 19 GHz varactor tuned Gunn oscillator for electron paramagnetic resonance spectroscopy*, *Rev Sci Instrum*, 1990 (61), p.2248–2250.
- [25]. M. J. Pechan, J. Xu, L. D. Johnson, *Automatic frequency control for solid state sources in electron spin resonance*, *Rev Sci Instrum* 1992 (63), p.3666–3669.

- [26]. M. Chzhan, P. Kuppusamy, J. L. Zweier, *Development of an electronically tunable L-band resonator for EPR spectroscopy and imaging of biological samples*, Magn Reson, 1995 (B108), p.67–72.
- [27]. M. Alecci, S. J. McCallum, D. J. Lurie, *Design and optimization of an automatic frequency control system for a radiofrequency electron paramagnetic resonance spectrometer*, J Magn Reson, 1995 (A117), p.272–277.
- [28]. R. W. Quine, G. A. Rinard, B. T. Ghim, S. S. Eaton, G. R. Eaton, *A 1-2 GHz pulsed and continuous wave electron paramagnetic resonance spectrometer*, Rev Sci Instrum, 1996 (67), p.2514–2527.
- [29]. J. Koscielniak, N. Devasahayam, M. S. Moni, P. Kuppusamy, K. Yamada, J. B. Mitchell, M. C. Krishna, S. Subramanian, *300 MHz continuous wave electron paramagnetic resonance spectrometer for small animal*, Rev. Sci. Instrum. 2000(71). p.4273-4281.
- [30]. Dexheimer SL, Klein MP, *Sensitivity improvement of a Varian E-109 EPR spectrometer with a low noise microwave amplifier*, Rev Sci Instrum 1988(59), p.764–766.
- [31]. Analog Device, AD630-Balanced Modulator/Demodulator, www.analog.com/UploadedFiles/Data_Sheets/106127811AD630_e.pdf, acesso 20 de setembro de 2004.
- [32]. Analog Device, Next Generation OP07 Ultralow Offset Voltage Operational Amplifier, www.analog.com/UploadedFiles/Data_Sheets/206654345OP77_c.pdf, acesso 20 de setembro de 2004.
- [33]. Texas Instruments, 4423: Precision Quadrature Oscillator, <http://focus.ti.com/lit/ds/symlink/4423.pdf>, acesso 20 de setembro de 2004.

- [34]. National Semiconductor, LM78XX Series Voltage Regulators, <http://www.national.com/ds/LM/LM7512C.pdf>, acesso 29 de março de 2005.
- [35]. National Semiconductor, LM79XX Series 3-Terminal Negative Regulators General Description, <http://www.national.com/ds/LM/LM7905.pdf>, acesso 29 de março de 2005.
- [36]. J. Forrer, S. Pfenninger, G. Sierra, G. Jeschke, A. Schweiger, B. Wagner e Th. Weiland, *Probeheads and instrumentation for pulse EPR and ENDOR spectroscopy with chirped radio frequency pulses and magnetic field steps*, Appl. Magn. Reson. 10 (1-3), 263 (1996).
- [37]. J. Forrer, S. Pfenninger, G. Sierra, G. Jeschke, A. Schweiger, B. Wagner e Th. Weiland, *Probeheads and instrumentation for pulse EPR and ENDOR spectroscopy with chirped radio frequency pulses and magnetic field steps*, Appl. Magn. Reson. 10 (1-3), 263 (1996).
- [38]. W. W. Macalpine, R. O. Schilknecht, *Coaxial Resonators with helical inner conductor*, Proc. IRE 47, (1959).
- [39]. S. I. Hecht, J. J. Taub, *Design of the new Low-Cost Helical-Resonant Filter*, Microwaves, (1966).
- [40]. J. C. Collingwood, J. W. White, *Helical resonator spin resonance spectroscopy*, J. Sci. Instrum. 44, (1967).
- [41]. S. Pfenninger, J. Forres, A. Schweiger, J. Elsenegger, *Split-ring for use in magnetic resonance from 200-2000 MHz*, Rev. Sci. Instrum. 61, 3360 (1990).
- [42]. S. Pfenninger, J. Forrer, A. Schweiger e Th. Weiland, *Bridged loop-gap resonator: A resonant structure for pulse ESR transparent to high-frequency radiation*, Rev. Sci. Instrum. 59, 752 (1988).

- [43]. H. Hirata, M. Ono, *Resonance Frequency Estimation of Bridged Loop-Gap Resonator Used for Magnetic Resonance Measurements*, Rev. Sci. Instrum. 67, 73 (1996).
- [44]. V. Weis, W. Mittelbach, J. Claus, *Probehead with interchangeable unable bridged loop-gap resonator for pulsed zero-field optically detected magnetic resonance experiments on photoexcited triplet states*, Rev. Sci. Instrum. 68(5), 1980 (1997).
- [45]. G. Sturn, A. Löt, J. Voithländer, *Pulsed EPR Field Cycling and a Bridged Loop-Gap Resonator Made by Chemical Deposition of Silver*, 127, 105 (1997).
- [46]. P. P. Borbat, R.H. Crepeau, J. H. Freed, *Multifrequency two-dimensional Fourier transform ESR: An X/Ku-band spectrometer*, J. of Magn. Reson. 127(2), 155 (1997).
- [47]. G. Sturn, D. Kilian, A. Lotz, *Detection of anisotropic hyperfine transitions in zero magnetic field using field-cycling techniques*, J. Magn. Reson. 142(1), 139 (2000).
- [48]. S. Petryakov, M. Chzhan, A. Samouilov, G. He. P. Periannan e J. L. Zweier, *A Bridged Loop-Gap S-band resonator for topical EPR spectroscopy*, J. Magn. Reson. 151, 124 (2001).
- [49]. F. R. Silva, *Projeto e Caracterização do Ressonador Bridged Loop-Gap para Aplicações em Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica*, Dissertação de mestrado EESC-USP, (2002).

- [50]. J. C. Sartori, *Construção de um Sistema para Ressonância Paramagnética Eletrônica em Baixa Frequência: Banda L e Banda S*, Tese de Doutorado (1990).
- [51]. E. L. Ginzton, *Microwave Q measurements in the presence of coupling losses*, Trans. IRE Microw. Theory Tech., MTT-6(10), pp.383–389, (1958).
- [52]. A. Podcameni, L. F. M. Conrado, M. M. Mosso, *Unloaded quality factor measurement for MIC dielectric resonator application*, Electron. Lett., 17(18), pp. 656–658, (1981).
- [53]. W. P. Wheless, D. Kajfez, *Experimental characterization of multimoded microwave resonators using automated network analyzer*, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., MTT-35(12), pp. 1263–1270, (1987).
- [54]. D. Kajfez, S. Chebolu, M. R. Abdul-Gaffoor, and A. A. Kishk, *Uncertainty analysis of the transmission-type measurement of Qfactor*, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 47(3), pp. 367–371, (1999).
- [55]. R. S. Kwok, J. F. Liang, *Characterization of high-Q resonators for microwave-filter applications*, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 47(1), pp. 111–114, (1999).
- [56]. D. Kajfez, *Q Factor*. Oxford, MS: Vector Fields, 1994.
- [57]. E. Y. Sun, S. H. Chao, *Unloaded Q measurement—The criticalpoints method*, IEEE Trans. Microw. Theory Tech, 43(8), pp.1983–1986, (1995).
- [58]. L. H. Chua, D. Mirshekar-Syahkal, *Accurate and direct characterization of high-Q microwave resonators using one-port measurement*, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 51(3), pp. 978–985, (2003).

- [59]. P. Wang, L. H. Chua, D. Mirshekar-Syahkal, Accurate Characterization of Low-Q Microwave Resonator Using Critical-Points Method, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, 51(3), pp. 349-353, (2005).
- [60]. L. H. Chua, D. Mirshekar-Syahkal, Accurate and Direct Characterization of High-Q Microwave Resonator Using One-Port Measurements, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech* 51(3), pp. 349-353, (2003).
- [61]. E. L. Ginzton, *Microwave Measurements*. New York: McGraw-Hill, 1957.
- [62]. M. Sucher, and J. Fox (eds.), *Handbook of Microwave Measurements*. New York: Polytechnic Press, 1963.
- [63]. G. L. Matthaei, L. Young and E. M. T. Jones, *Microwave Filters, Impedance-Matching Networks, And Coupling Structures*. New York: McGraw-Hill, 1964.
- [64]. D. Kajfez and E. J. Hwan, *Q-factor measurement with network analyzer*, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-32, pp. 666-670, 1984.
- [65]. M. Sanchez, E. Martin, and J. Zamarro, New vectorial automatic technique for characterization of resonators, *Proc. Inst. Elect. Eng.*, vol. 136, pp. 145–150, 1989.
- [66]. W. P. Wheelless and D. Kajfez, “Experimental characterization of multimoded microwave resonators using automated network analyzer,” *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. MTT-35, pp. 1263–1270, 1987.
- [67]. D. Kajfez, Random and Systematic Uncertainties of Reflection-Type Q-factor Measurement with Network Analyzer, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-51, pp. 512-519, 2003.

- [68]. Chang, T. T., *The calibration methods and the reference materials in ESR Spectroscopy, Magnetic Resonance Review*, 9(1-3): 65-123, 1984.
- [69]. EPR spectrometer E-line Century Series, Mo.E-109 (Manual), USA, Varian Instrument Division
- [70]. Hill, M. J. e Wyard, S. J., *A 280 MHz electron spin resonance spectrometer, J. Sci. Instrum.*, 44: 433, 1967