Desenvolvimento de Instrumentação para o Estudo de Materiais Magnéticos usando RMN com Campo Externo Zero.

Alessandro Aguiar de Castro Sá

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Aplicada – Opção Física Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

USP/IFSC/SBI

São Carlos – 2005

8-2-001721

IFSC - SBI
CLASS. Te
CUTTER
TOMBO 1231

Sá, Alessandro Aguiar de Castro.

Desenvolvimento de instrumentação para o estudo de materiais magnéticos usando RMN com campo externo zero / Alessandro Aguiar de Castro Sá – São Carlos, 2005.
96f.

Dissertação (mestrado) – Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo
"Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba."

1. Ressonância Magnética Nuclear; 2. Instrumentação.I. Título

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400 - CEP 13566-590
Caixa Postal 369 - CEP 13560-970
São Carlos - SP - BRASIL

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ALESSANDRO AGUIAR DE CASTRO SÁ**, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22/11/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Tito José Bonagamba (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Ivan dos Santos de Oliveira Júnior (CBPF)

Dr. Edson Luis Gea Vidoto (IFSC / USP)

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Dedico este trabalho a meus pais Martoni e Maria Zélia, pelo apoio em todos os momentos da minha vida, e a Salete.

Agradecimentos

Embora seja difícil expressar a minha gratidão a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, deixo aqui os agradecimentos a alguns companheiros:

Ao amigo e orientador, Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pelo incentivo, orientação, discussões, grande objetividade e paciência, indispensáveis para a elaboração deste trabalho e evolução da minha visão a respeito da RMN.

Ao Dr. Edson L. G. Vidoto pela sua participação em minha banca examinadora, orientação e discussões sobre Instrumentação para RMN, e pela revisão dos capítulos 3 e 4.

Ao Prof. Dr. Ivan S. de Oliveira pela sua participação em minha banca examinadora, discussões sobre materiais magnéticos e RMN em campo zero, e pela revisão dos capítulos 2 e 4.

Ao Dr. Luiz Alberto Colnago, da EMBRAPA-CNPDIA, pelo empréstimo do gerador de pulsos, que tornou possível a recuperação do espectrômetro do LEAR.

À Profa. Paula Matvienko-Sikar pelo revisão do *abstract* e comentários à edição do texto.

A Dra. Elizabeth Sikar, pela amizade e discussões a respeito do trabalho em ciência.

Aos nossos engenheiros e técnicos do grupo de RMN, Mateus J. Martins, João G. da Silva Filho, Odir A. Canevarallo e José C. Gaziro.

A minha irmã Cristiane e meu irmão Martoni Filho, pela amizade e pelo importante apoio na fase final deste trabalho.

Ao amigo Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo, que me ajudou no difícil momento de mudança de orientador.

Ao colega do CBPF, Ruben Auccaise pelas discussões e sugestões a respeito dos experimentos e pelo empréstimo das amostras utilizadas neste trabalho.

Aos amigos do IFSC: Carlos Alexandre Brasil, Dr. Gerson Luís Mantovani, e em especial a Arthur Gustavo de Araújo Ferreira, cujo auxílio foi indispensável para a codificação dos algorítmos de controle utilizados nos experimentos.

Aos demais professores do IFSC, e em especial ao Prof. Dr Horácio C. Panepucci (*in memoriam*) e à Profa. Dra. Maria Cristina Terrille.

Ao ex-orientador Prof. Dr. Alberto Tannús, pelo trabalho no início do mestrado.

Ao Instituto de Física de São Carlos que um dia me recebeu, permitindo a continuidade de meus estudos.

À CAPES, pela bolsa concedida durante o ano de realização deste trabalho.

Sumário

Agradecimentos I

Resumo VIII

Abstract IX

Introdução 10

1 A Ressonância Magnética Nuclear 13
1.1 O Spin do Núcleo. 13
1.2 Tratamento Clássico e o Referencial Girante. 19
1.3 O Sinal de RMN 22
1.4 A RMN Pulsada 23
1.4.1 Relaxação 24
1.4.1.1 Relaxação Longitudinal 24
1.4.1.2 Relaxação Transversal 27
1.4.2 Ecos de Spin 29

2 A RMN de Materiais Magnéticos 32
2.1 Interação Hiperfina 32
2.2 Fator de Amplificação 33

3 O Espectrômetro 35
3.1 O Magneto. 36
3.2 Amplificadores. 37
3.3 Transmissores e Receptores de RF. 37
3.3.1 Transmissor e Receptor de RF em baixa Freqüência (LF): O NMRKit. 38
3.3.2 Transmissão de RF: O RFKit 41
3.3.3 Atenuadores 42
3.4 Duplexador 43
3.5 A Sonda 46

3.6 Programador de Pulsos e Digitalizador 47
3.6.1 Programador de Pulsos 48
3.6.2 Digitalizador 49
3.6.3 Descrição dos Programas 50

4 Resultados Experimentais 52
4.1 Calibração do Sistema 52
4.1.1 Teste dos Sistemas de Transmissão e Recepção 52
4.1.2 Ajuste da Potência 56
4.2 Os Espectros 57
4.3 As Oscilações Quadrupolares 59

Anexos 62
Anexo 1 - Programa para Aquisição dos Dados 62
Anexo 2 - Programa para Geração das Seqüências de Pulsos 81

Referências 94

Índice de Figuras

Figura 1-1: Autovalores da energia de um núcleo com spin ½ e momento magnético μ em um campo magnético $\boldsymbol{B_o}$. 16

Figura 1-2: Precessão do momento magnético μ de um núcleo em torno de um campo magnético B_0. 17

Figura 1-3: Magnetização resultante ao longo do campo magnético B_0. 19

Figura 1-4: Pulso de 90° aplicado sobre a magnetização, visto no referencial girante. 22

Figura 1-5: Processo de captação de um sinal de RMN e o FID correspondente obtido. 23

Figura 1-6: Pulso de 90° aplicado sobre a magnetização, visto do referencial do laboratório (a e b) e no referencial girante (c e d). 25

Figura 1-7: (a) Relaxação Longitudinal (b) Variação temporal de M_z, após um pulso π. 26

Figura 1-8: Evolução da magnetização M_{xy} no plano transversal. 27

Figura 1-9: Gráfico do processo de relaxação transversal (a) FID e (b) Transformada de Fourrier do FID. 28

Figura 1-10: Processo de formação do eco de spins. 30

Figura 1-11: Diagrama de tempo da seqüência de ecos de spins. 31

Figura 1-12: Envoltórias dos sinais de eco e suas amplitudes máximas. 31

Figura 3-1: Diagrama em blocos do Espectrômetro. 36

Figura 3-2: Diagrama em blocos do transmissor do NMRKit. 38

Figura 3-3: Geração da FI do NMRKit em 11,25 MHz, com quatro fases selecionáveis distintas. 39

Figura 3-4: Diagrama de tempo dos sinais de sincronização entre transmissão e recepção. 40

Figura 3-5: Diagrama do receptor do NMRKit. 41

Figura 3-6: Diagrama em blocos do RFKit. 42

Figura 3-7: Diagrama de um duplexador passivo utilizando diodos cruzados e cabos $\lambda/4$. 44

Figura 3-8: Conjunto de pares de diodos cruzados e respectivo símbolo. 45

Figura 3-9: Diagrama em blocos do programador de pulsos. 49

Figura 3-10: Exemplo de pulsos TTL e formas de onda arbitrária geradas pela placa. 49

Figura 4-1: Esquema da montagem inicial para teste e calibração da recepção. 52

Figura 4-2: Curvas características das respostas em frequência na faixa de áudio, da amplitude e diferença de fase entre os canais do receptor do NMRKit. 54

Figura 4-3: Resultado do teste da banda de RF do receptor do NMRKit. 55

Figura 4-4: Curva característica do transmissor do NMRKit/RFKit. 56

Figura 4-5: Curva usada para o ajuste da potência dos pulsos. 57

Figura 4-6: Espectros obtidos nos espectrômetros LEAR e VARIAN de uma amostra de $GdAl_2$. 59

Figura 4-7: Oscilações quadrupolares obtidas pelo espectrômetro LEAR de uma amostra de $GdAl_2$. 60

Índice de Tabelas

Tabela 1:Núcleos usuais em RMN e respectivos números quânticos de spin. 14

Tabela 2: Ganho e Figura de Ruído dos Amplificadores. 37

Resumo

Este trabalho de mestrado teve por objetivo a recuperação de um espectrômetro de RMN de dupla-ressonância construído na década de 1980 para o estudo de materiais no estado sólido. Esse espectrômetro foi parcialmente destruído por um raio que atingiu o prédio do IFSC-USP em 2001, tendo sua parte digital inutilizada, a qual envolvia o gerador de pulsos, e o digitalizador e promediador de sinais. Este trabalho envolveu a instalação de uma placa geradora de pulsos e um osciloscópio digital, ambos comerciais, controlados por um computador executando programas elaborados por nosso grupo. Embora o espectrômetro permita a implementação de técnicas de RMN de alta resolução de dupla-ressonância para o estudo de materiais no estado sólido, os primeiros experimentos de RMN foram realizados com materiais magnéticos, os quais permitiram sua execução sem a utilização do magneto supercondutor. No momento, esse espectrômetro encontra-se em fase de aprimoramento e testes de desempenho e já tornou possível a obtenção de resultados importantes em materiais magnéticos.

Abstract

The objective of this work was to repair and upgrade a double-resonance NMR spectrometer assembled in the 80s for studying solid-state materials. In 2001 this instrument was damaged by an atmospheric discharge that destroyed its digital modules, i.e., the pulse generator, digitizer, and averager. The work reported on here involved installing a new pulse-generator board and a programmable digital oscilloscope, both commercially available. These are computer-controlled by software developed by our research group. Although the spectrometer allows the use of double resonance NMR techniques for studying solid-state materials, the first experiments were done with magnetic materials, which required no superconducting magnet. Presently, the spectrometer is still being tested and improved. Even so, it is already capable of yielding important data in the study of magnetic materials.

Introdução

Em ciência, uma descoberta ou área de pesquisa dificilmente tem um início preciso[1] Todo novo campo, toda nova descoberta, pode ter sua origem traçada desde um ou mais desenvolvimentos teóricos e/ou tecnológicos os quais, posteriormente, poderão dar origem a novos desenvolvimentos. Com a RMN, isso não é diferente[2]. Podemos traçar sua origem, por exemplo, desde o estabelecimento do conceito de spin eletrônico, por Uhlenbeck e Gouldsmit[3,4] em 1925, ou a partir da sugestão de Pauli[5,6] no ano anterior, acerca da existência de núcleos atômicos comportando-se como pequenos imãs. Paralelamente, passando pelos experimentos de Stern e Gerlach[7-9], e de Rabi[10,11], com feixes moleculares, chegamos até àqueles realizados por Bloch[12-14] e Purcell[15] que, trabalhando de modo independente, obtiveram os primeiros espectros de ressonância magnética em amostras sólidas e líquidas, formulando o que são consideradas hoje as bases da RMN em matéria condensada.

Após esses primeiros desenvolvimentos, a pesquisa em RMN tem se expandido em alcance e profundidade, com implicações diretas e importantes para a ciência e a tecnologia. Cerca de vinte anos após Bloch e Purcell terem-na tornado uma técnica espectroscópica revolucionária, a RMN já originava aplicações relevantes em outras áreas, como a medicina, por exemplo, com as técnicas de obtenção de imagens do corpo de modo não invasivo, sem uso de radiação ionizante ou contrastes químicos. Hoje o alcance de suas aplicações é bastante vasto, e continua a se expandir, indo desde o estudo de novos materiais, orgânicos e inorgânicos, até a computação quântica, tendo se revelado nessa última área, até o presente momento, a melhor, quando não a única, técnica de implementação dos algoritmos propostos.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Nesse contexto o grupo de RMN do IFSC tem investido intensamente, desde o final da década de 80, durante a década de 90 e até o presente momento, no desenvolvimento de instrumentos de RMN para a investigação de materiais no estado sólido. O principal passo nesse sentido foi a construção de um espectrômetro de alta resolução em sólidos de 85 MHz, que permitiu a utilização de técnicas avançadas de dupla ressonância e rotação da amostra em torno do ângulo mágico, em conjunto com técnicas convencionais de RMN, tais como o estudo da forma de linha e tempos de relaxação em função de diversos parâmetros físicos e químicos das amostras. Com esse espectrômetro foi desenvolvido o estudo de várias classes de novos materiais, como polímeros, zeólitas e materiais carbonosos.

Em 2001, o prédio onde se encontra o LEAR (Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução de Sólidos) foi atingido por um raio, fato que resultou na destruição de dois componentes importantes deste espectrômetro: o gerador de pulsos, o qual controlava todo o sincronismo dos experimentos, e o digitalizador de sinais de RMN. Por esta razão, o espectrômetro de 85 MHz estava totalmente sem uso até o presente momento, fato que tem afetado diretamente as linhas de pesquisa que envolvem a estreita colaboração entre os grupos do LEAR-USP e do LMC-UFES.

O objetivo deste trabalho é a reforma e atualização do espectrômetro do LEAR, o LEARSPEC, capacitando-o para a realização de novos tipos de experimentos, em especial estudos de materiais magneticamente ordenados por meio da técnica de RMN de campo zero, a qual terá uma aplicabilidade bastante ampla em projetos de interesse para o grupo, tais como: estudo de manganitas por RMN de ^{139}La e ^{87}Sr, estudo de ligas magnéticas metálicas obtidas por moagem em altas energias, estudo da cinética de cristalização de vidros metálicos por RMN de ^{57}Fe e ^{59}Co, caracterização de supercondutores cerâmicos por Ressonância Quadrupolar Nuclear (RQN) de ^{63}Cu e ^{65}Cu e computação quântica via RQN.

Mesmo sem todas as suas funções já implementadas (rotação da amostra em torno do ângulo mágico, ativação do magneto supercondutor, etc), já é possível a realização de alguns experimentos com este espectrômetro, embora o principal objetivo dos mesmos, até o momento, seja o teste e avaliação das capacidades do equipamento reformado.

Isto porque, no caso dos sistemas magneticamente ordenados (cerâmicos ou metálicos), a existência de campos magnéticos hiperfinos possibilita a obtenção de espectros de RMN sem necessidade de aplicação de campos externos. Isso ocorre devido à existência de fortes campos hiperfinos em núcleos como ^{55}Mn, ^{57}Fe, ^{59}Co e ^{139}La, entre outros [16-18]. Além disso, em materiais não-magnéticos com estrutura cristalina não-cúbica, a existência de gradientes de campo elétrico nas posições de núcleos com spin maior que 1/2 permitem a realização de medidas de RQN também sem campo externo. Ambos os tipos de medidas costumam ser reunidos sob a denominação "RMN a campo zero". Espectrômetros para essa finalidade são muito mais simples na montagem/operação além de apresentarem um custo muito mais baixo do que espectrômetros de RMN comerciais, que operam em altos campos magnéticos e que são usados no estudo de substâncias (líquidas ou sólidas) dia ou paramagnéticas.

Este trabalho está estruturado do seguinte modo. No capítulo 1, são apresentados os fundamentos da RMN. No capítulo 2, os princípios da RMN de materiais magnéticos. No capítulo 3, é descrito o espectrômetro do LEAR, em especial a configuração do mesmo para o estudo desses materiais. No capítulo 4, são apresentados os resultados dos testes e calibrações do aparelho, e dos experimentos com as amostras magnéticas, paralelamente à descrição dos mesmos. Em seguida, são apresentadas as conclusões deste trabalho e algumas perspectivas de novos desenvolvimentos. No apêndice, são apresentados, os programas de controle do sistema e de aquisição dos dados.

Capítulo-1

1 A Ressonância Magnética Nuclear

1.1 O Spin do Núcleo.

O fenômeno da RMN ocorre devido a uma propriedade dos núcleos chamada, por razões históricas, de *spin*. Essa propriedade, descrita para núcleos atômicos por Dirac em 1930[19], confere a esses um momento angular quantizado ***P***, cujo valor absoluto ocorre em unidades de $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, onde h é a constante de Planck. Desse modo, dada a existência de ***P***, existe um spin nuclear, denotado por $\boldsymbol{I}$, e relacionado a ***P*** de acordo com a seguinte equação:

$$\boldsymbol{P} = \hbar \boldsymbol{I} \qquad (1)$$

A **magnitude** de $\boldsymbol{I}$ é dada por:

$$|\boldsymbol{I}| = (\boldsymbol{I}.\boldsymbol{I})^{1/2} = [I(I+1)]^{1/2} \neq I \qquad (2)$$

onde I é o **número quântico** de spin, podendo assumir apenas valores inteiros ou semi-inteiros múltiplos de ½, *i.e.*, *0, 1/2, 1, 3/2, 2 , etc.* Quando não houver dúvidas quanto ao seu significado, o termo spin pode ser aplicado indiferentemente a I *ou* $\boldsymbol{I}$. A **Tabela 1** apresenta o número quântico de spin de alguns núcleos usuais em RMN. Pode-se observar que nem todos possuem número de spin diferente de zero, condição fundamental para a detecção de sinais em RMN. Isso ocorre porque, assim como os elétrons, as chamadas partículas "fundamentais" do núcleo atômico (prótons e nêutrons) possuem, cada uma, um número quântico de spin ½.

Num nível elementar, pode-se considerar esses spins como estando emparelhados ou desemparelhados, do mesmo modo que os elétrons na camada eletrônica dos átomos. O spin total do núcleo, ***I***, dependerá então da quantidade de spins emparelhados e desemparelhados presentes no mesmo.

Tabela 1:Núcleos usuais em RMN e respectivos números quânticos de spin.

Núcleo	***Spin, I***
^{1}H	1/2
^{12}C	0
^{13}C	1/2
^{14}N	1
^{16}O	0
^{17}O	5/2

Sendo assim, núcleos que têm número atômico Z e número de massa A pares, sempre apresentam spin total nulo como, por exemplo, o ^{12}C, e o ^{16}O, os isótopos mais abundantes do carbono e oxigênio. Núcleos que possuem Z ímpar e A par, possuem spin inteiro, como é o caso do ^{14}N e do ^{2}H. Núcleos que possuem A ímpar, apresentam spin I = 1/2 , 3/2, ou 5/2 como o ^{1}H, ^{13}C e o ^{31}P; ^{11}B, ^{23}Na e ^{35}Cl; e o ^{17}O e ^{27}Al, respectivamente.

Além do momento magnético angular ***P***, o núcleo possui um momento magnético $\boldsymbol{\mu}$, associado a ***P***, de acordo com a seguinte expressão:

$$\mu = \gamma P \qquad (3)$$

Desse modo, a partir das equações **(2)** e **(3)** o momento magnético se relaciona ao spin por:

$$\mu = \gamma \hbar I \qquad (4)$$

Quando núcleos isolados ou pouco interagentes entre si são submetidos a um campo magnético, $\boldsymbol{P}$ e, portanto, $\boldsymbol{\mu}$, assumem orientações discretas no espaço. A cada uma dessas orientações está associada uma energia potencial:

$$E = -\boldsymbol{\mu}.\boldsymbol{B} \qquad (5)$$

Considerando o campo $\boldsymbol{B}$, com magnitude B_0 e alinhado ao longo da direção z, obtém-se a hamiltoniana que governa esse fenômeno, a qual é dada por:

$$H = -\gamma\hbar B_0 I_z \qquad (6)$$

Como resultado dessa hamiltoniana, encontram-se os possíveis níveis de energia

$$E = -m\gamma\hbar B_0 = -m\hbar\omega_0 \qquad (7)$$

onde $m=-I, -I+1...,\mathbf{1/2},...,I-1,I$ (caso I seja semi-inteiro) ou $m=-I,-I+1...,\mathbf{0},...I-1,I$, (caso I seja inteiro); e $\omega_0 = \gamma B_0$ é denominada *Freqüência de Larmor*. Tal desdobramento nos níveis de energia é denominado *Efeito Zeeman*. A **Figura 1-1** ilustra os níveis de energia para o caso de um spin I = ½, onde se pode observar que a diferença de energia entre os dois níveis é dada por $\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0$. Para um campo magnético da ordem de 1 Tesla, a freqüência de Larmor é da ordem de dezenas de Megahertz (MHz), situando-se na faixa de radiofreqüência (RF). Ainda para este valor de campo magnético, a diferença de energia entre os dois níveis é da ordem de 10^{-26} Joules ou 10^{-7} eV.

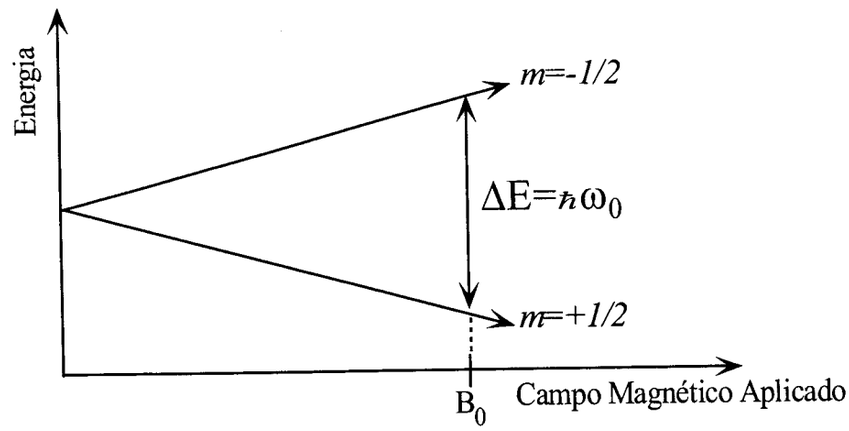


Figura 1-1: Autovalores da energia de um núcleo com spin ½ e momento magnético μ em um campo magnético B_o.

Dessa forma, a única componente estacionária do momento angular do núcleo atômico determinada quanticamente é a componente ao longo de z, P_z, a qual assume diferentes valores dependentes do número quântico m. Já suas componentes transversais, P_x e P_y, não são estacionárias podendo, porém, ser determinadas em função do tempo a partir do valor esperado do momento angular total $\boldsymbol{P}$ [1]

$$\frac{d}{dt}\langle \boldsymbol{P}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle [H,P]\rangle = \boldsymbol{P}\times(\gamma \boldsymbol{B}_o) = \boldsymbol{P}\times\boldsymbol{\omega}_0 \qquad (8)$$

Portanto, a mesma expressão pode ser obtida para o valor esperado do momento magnético do núcleo atômico:

[1] $\boldsymbol{P}$ na verdade, nunca se alinha totalmente com o eixo z, uma vez que isto violaria o princípio da incerteza, porém assume diferentes inclinações θ em relação a z, dadas por:

$$\cos\theta = \frac{m}{\sqrt{I(I+1)}}$$

$$\frac{d}{dt}\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{i}{\hbar}\langle [H, \boldsymbol{\mu}] \rangle = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \boldsymbol{B}_0) = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{\omega}_0 \qquad (9)$$

No último termo destas duas últimas expressões, pode-se notar que a constante de Planck $\hbar$ é eliminada. Isso sugere que a RMN pode ser tratada classicamente. De fato, quando os núcleos atômicos estão sujeitos a campos magnéticos, seus momentos magnéticos ou angulares apresentam um movimento de precessão em torno do eixo z previsto pelo eletromagnetismo clássico. Podemos então, de acordo com esse formalismo [20,21], considerar o núcleo como um pequeno ímã que gira em torno de seu próprio eixo, como ilustrado na **Figura 1-2**.

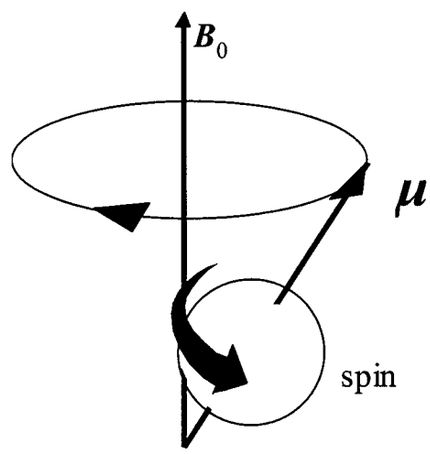


Figura 1-2: Precessão do momento magnético μ de um núcleo em torno de um campo magnético B_0.

Quando uma amostra é colocada na presença de um campo magnético estático $\boldsymbol{B}_0$, existirão da ordem de 10^{23} núcleos atômicos por unidade de volume precessionando em torno da direção desse campo. Considerando-se núcleos com número de spin I = ½, aqueles com $m=1/2$, possuem menor energia e precessionam em torno de $\boldsymbol{B}_0$, orientados a seu favor. Os outros núcleos, com $m=-1/2$, possuem maior energia e precessionam na direção oposta a $\boldsymbol{B}_0$,

sendo estas populações N^+ e N^- respectivamente. Da mecânica estatística tem-se que a razão entre estas populações é dada pela *distribuição de Boltzmann*:

$$\frac{N^-}{N^+} = exp\left[\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}\right] \qquad (10)$$

Tomando a intensidade do campo magnético da ordem de 1Tesla, a temperatura da amostra em torno da temperatura ambiente, T≈300K, e o fator giromagnético do núcleo do átomo de Hidrogênio, γ_H=42,394 MHz/T, da expressão acima obtem-se N^+=1,000007N^- para a temperatura ambiente.

Como $N^-+N^+=6{,}02\times10^{23}$, consequentemente determina-se que a diferença de populações é de $\Delta N=2{,}11\times10^{18}$ spins, implicando no fato de que $N^-=3{,}0099894\times10^{23}$ spins precessionam no sentido oposto ao do campo magnético externo e $N^+=3{,}01001106\times10^{23}$ spins precessionam no sentido do campo. Dessa forma, $\Delta N/N=3{,}5\times10^{-6}$, ou seja, a diferença de população entre os dois níveis é da ordem de partes por milhão (*ppm*) com relação ao número total de spins da amostra.

Somando-se esses spins, obtemos a magnetização macroscópica nuclear resultante da amostra, $\boldsymbol{M} = \Delta N\boldsymbol{\mu}_i$. Na figura, pode-se observar que, devido à precessão aleatória dos spins em torno da direção z, a componente de $\boldsymbol{M}$ transversal a $\boldsymbol{B}_0$, $\boldsymbol{M}_{xy}$, é nula. Assim, chamando de $\boldsymbol{M}_0$ a componente longitudinal da magnetização, i.e., ao longo da direção do campo magnético aplicado, teremos $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_0 = \Delta N\boldsymbol{\mu}_i$. Logo, M_0, normalmente chamada de magnetização de equilíbrio, é a magnetização resultante que surge na amostra quando a mesma é colocada sob a ação de um campo magnético estático e sem a influência de campos dependentes do tempo.

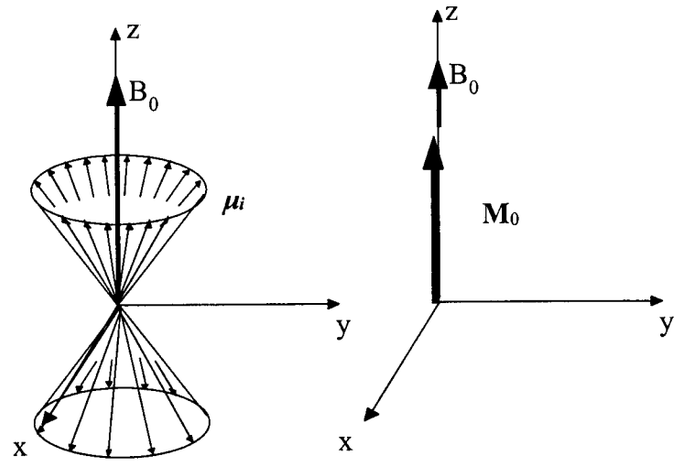


Figura 1-3: Magnetização resultante ao longo do campo magnético B_0.

1.2 Tratamento Clássico e o Referencial Girante.

A realização de um experimento de RMN consiste, essencialmente, em retirar a magnetização de seu estado de equilíbrio e observar seu comportamento. Isso implica em, quânticamente, alterar as populações dos níveis de energia ou, classicamente, alterar a *orientação* da magnetização. Em ambos os casos, aplica-se um pulso de RF durante um curto intervalo de tempo. Para entender a ação desse pulso de modo mais simples, utiliza-se, normalmente, o tratamento clássico, juntamente com o conceito de referencial girante. Segundo essa abordagem[22], descrevemos a evolução da magnetização através do torque $\boldsymbol{T}$ de $\boldsymbol{B}$ sobre $\boldsymbol{\mu}$:

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} \qquad (11)$$

E uma vez que o torque é a variação do momento angular $\boldsymbol{P}$:

$$\boldsymbol{T} = \frac{d\boldsymbol{P}}{dt} \qquad (12)$$

Agora, escrevendo $\boldsymbol{P}$ em termos de $\boldsymbol{I}$ de acordo com a equação (1), teremos:

$$\frac{\mathrm{d}(\hbar \boldsymbol{I})}{\mathrm{dt}} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} \qquad (13)$$

Pela equação **(4)**, ($\hbar\, \boldsymbol{I}$) é igual a $\boldsymbol{\mu}/\gamma$, então:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} \qquad (14)$$

Para que se possa deslocar a magnetização de seu estado de equilíbrio e, conseqüentemente, observar o sinal de RMN, é necessária a aplicação de um campo perturbativo $\boldsymbol{B}_1(t)$. Esse campo é aplicado juntamente com o campo estático $\boldsymbol{B}_0$, e orientado perpendicularmente a esse, sendo o campo resultante substituído na equação (14) acima. A evolução da magnetização $\boldsymbol{\mu}$ pode ser acompanhada de modo mais simples, ao adotarmos um referencial mais conveniente que aquele do laboratório (x, y, z) estacionário. Usamos então um ***referencial girante,*** que consiste num sistema de coordenadas (x', y', z') com velocidade angular $\boldsymbol{\omega}$ em relação àquele do laboratório e cujos eixos z e z' coincidem.

Desse modo, teremos a seguinte relação entre as derivadas da magnetização $\boldsymbol{\mu}$ nos dois sistemas:

$$\frac{d'\boldsymbol{\mu}}{dt} = \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\mu} \qquad (15)$$

onde o termo do lado esquerdo da equação acima refere-se à derivada em relação ao referencial girante. Substituindo-se a equação (14) nesta, teremos:

$$\frac{d'\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma\boldsymbol{\mu} \times \left(\boldsymbol{B}_0 - \boldsymbol{\mu}/\gamma \right) \qquad (16)$$

Definindo o último termo do membro direito da equação acima como um campo efetivo $\boldsymbol{B}_{ef}$ resultante da diferença entre $\boldsymbol{B}$ e o campo fictício ω/γ, que surge devido à mudança do referencial do laboratório para o referencial girante, podemos então reescrever (15) como:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu}' \times (\gamma \boldsymbol{B}_{ef}) \qquad (17)$$

e em seguida eliminar a dependência temporal de $\boldsymbol{B}_1(t)$, normalmente expresso como:

$$B_1(t) = B_1(t)[\, i \cos(\omega_z t) + j \operatorname{sen}(\omega_z t)] \qquad (18)$$

Onde ω_z é a frequência angular de $\boldsymbol{B}_1(t)$ em torno do eixo z.

No referencial que gira com frequência $\boldsymbol{\omega} = \omega_z \mathbf{k}$, o vetor $\boldsymbol{B}_{ef}$ é escrito da seguinte forma:

$$\boldsymbol{B}_{ef} = (B_0 - \omega/\gamma)\mathbf{k} + B_1(t)\mathbf{i} \qquad (19)$$

Assim, na ressonância, $B_0 = -\omega/\gamma$, de modo que a componente $\mathbf{k}$ de $\boldsymbol{B}_{ef}$ se anula.

Para uma análise macroscópica, e levando-se em conta as considerações acima, a equação (17) pode ser expressa de modo mais conveniente em termos da magnetização resultante $\boldsymbol{M}$ da amostra:

$$\frac{d\boldsymbol{M}}{dt} = \boldsymbol{M} \times (\gamma \boldsymbol{B}) \qquad (20)$$

1.3 O Sinal de RMN

Considerando o referencial girante, ao se aplicar um pulso de RF,com duração T_p, e de freqüência igual àquela de precessão dos spins, a magnetização irá precessionar em torno de $\boldsymbol{B}_1$ através de um ângulo θ, sendo os de $\pi/2$ e π os mais utilizados. Esses últimos levam a magnetização para o eixo y' ou invertem sua orientação original, respectivamente, como ilustrado pela **Figura 1-4**, sendo essa a razão pela qual esses pulsos de RF recebem os nomes correspondentes aos ângulos pelos quais "giram" a magnetização.

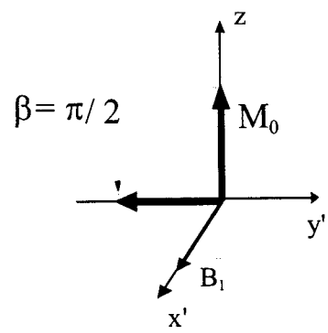


Figura 1-4: Pulso de 90° aplicado sobre a magnetização, visto no referencial girante.

Tipicamente o campo de RF tem intensidade da ordem de 1 Gauss, de modo que a duração de um pulso de RF será normalmente de 0,5 a 50 μs , dependendo do núcleo atômico. A volta da magnetização ao seu estado inicial após a atuação do pulso de RF pode ser captada por uma bobina que envolva a amostra[2]. Pela Lei de Indução de Faraday, a precessão da magnetização transversal induz uma força eletromotriz na bobina com a freqüência de Larmor, que é o sinal de RMN.

---

[2] A detecção do sinal precisa ser feita em um tempo mnor do que T_2, devido a rápido decaimento desse sinal devido a processos de relaxação tranversal, vistos mais adiante.

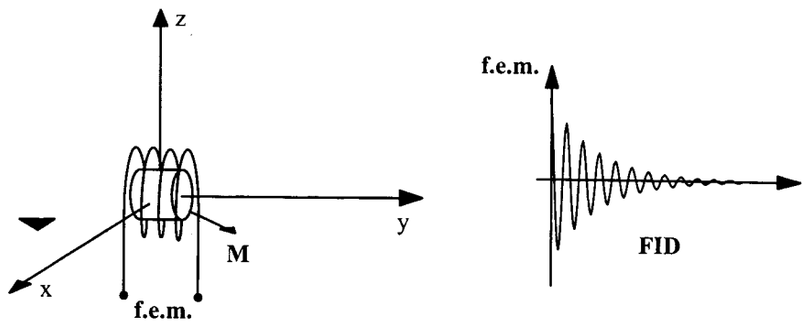


Figura 1-5: Processo de captação de um sinal de RMN e o FID correspondente obtido.

Esse sinal é universalmente denominado FID, proveniente do termo em inglês *Free Induction Decay*, que significa o decaimento da precessão livre dos spins após o pulso de RF. Logicamente, qualquer pulso de RF que produza uma magnetização transversal induzirá um sinal de FID. Como o pulso de RF de $\pi/2$ produz a maior magnetização transversal possível, a ele corresponde o FID mais intenso. Como esta magnetização é muito pequena devido à baixíssima diferença de população entre os níveis de energia Zeeman, o sinal de FID é extremamente pequeno, fato que torna o experimento de RMN intrinsecamente de baixa sensibilidade.

O sinal produzido pelo FID é usualmente representado através de sua Transformada de Fourier. Como existem várias interações de spin nuclear que ocasionam o aparecimento de diferentes grupos de magnetização precessionando em freqüências distintas, isso resulta na formação dos conhecidos espectros de RMN. Esses espectros trazem informações importantes a respeito da amostra em estudo, codificadas sob a forma de distribuições espectrais, deslocamentos em frequência das componentes dessas distribuições (o chamado *chemical* shift), relações entre as amplitudes, etc.

1.4 A RMN Pulsada

O conjunto de técnicas de manipulação da magnetização por meio de pulsos de alta potência e curta duração denomina-se RMN pulsada. Essas técnicas, surgidas logo após os

primeiros experimentos com onda contínua (*CW*), tiveram um grande impulso em seu desenvolvimento com a descoberta dos ecos de spin por Hanh em 1950[23], juntamente com o desenvolvimento das primeiras seqüências de pulsos. Inicialmente, o principal uso dessas seqüências foi no estudo dos fenômenos de relaxação, sendo essas ainda hoje utilizadas para determinação das constantes de tempo relacionadas a esses fenômenos.

Nesta seção será feita uma breve descrição desses fenômenos e da seqüência de ecos de spin, utilizada na realização dos experimentos com amostras magnéticas.

1.4.1 Relaxação

Após um pulso de RF de $\pi/2$, a magnetização encontra-se no plano transversal em um estado de não equilíbrio tendo sua componente longitudinal z nula. O retorno da magnetização à condição de equilíbrio está sujeito a dois processos distintos e simultâneos, denominados de *relaxação*. O primeiro tende a reduzir a magnetização transversal, e é chamado de processo de relaxação *transversal*. O segundo tende a reestabelecer a magnetização de equilíbrio ao longo da direção z, e é denominado processo de relaxação *longitudinal*. Sua descrição por meio do formalismo quântico é um procedimento muito complicado, uma vez que se trata de descrever a evolução de um sistema em interação com sua vizinhança. Felizmente o formalismo clássico, por meio das equações propostas por Bloch[12-14,24] em 1946, fornece uma descrição fenomenológica[3] bastante satisfatória desses processos, dos quais trataremos a seguir.

1.4.1.1 Relaxação Longitudinal

O processo de relaxação *longitudinal* de um núcleo atômico está associado à recuperação da distribuição da população de equilíbrio de Boltzmann após um pulso de RF, e

[3] Descrição experimental de um fenômeno, sem necessariamente uma base teórica formal.

ocorre exclusivamente devido aos campos magnéticos locais flutuantes produzidos pela sua vizinhança, denominada rede. Por esta razão, a relaxação longitudinal também é conhecida como relaxação *spin-rede.* A rede produz campos magnéticos locais flutuantes, transversais ao campo externo aplicado, os quais, segundo a regra de Ouro de Fermi, produzirão transições entre os níveis de energia dos núcleos atômicos, dependendo da freqüência de flutuação do campo local e da intensidade do mesmo. Essa freqüência de flutuação do campo local dependerá da mobilidade dos spins e do estado físico da amostra.

Consideremos agora o efeito de um pulso de $\pi/2$, que leva a magnetização ao plano perpendicular à direção do campo $\boldsymbol{B}_0$, como mostra a figura seguinte, nos dois referenciais:

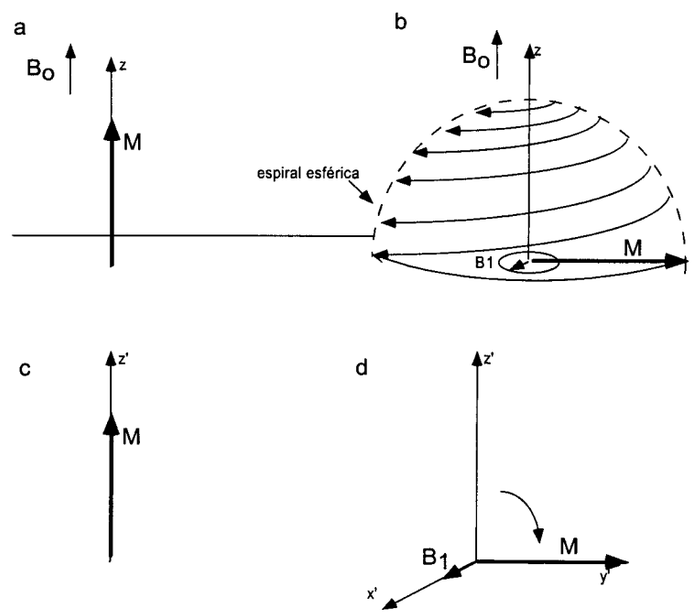


Figura 1-6: Pulso de 90° aplicado sobre a magnetização, visto do referencial do laboratório (a e b) e no referencial girante (c e d).

Após a aplicação do pulso sobre o sistema de spins, a componente da magnetização ao longo de *z* se anula, o que equivale a igualar a população dos dois níveis de energia Zeeman. Imediatamente após a excitação do spins, começa o processo de relaxação *longitudinal* o qual tende a recuperar a diferença de população entre os níveis de energia e, conseqüentemente, a

magnetização de equilíbrio M_0. A evolução temporal da magnetização $M_z(t)$ até atingir seu estado de equilíbrio é descrita pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{dM_Z}{dt} = \frac{M_0 - M_Z}{T_1} \tag{21}$$

cuja solução é:

$$M_z(t) = M_0(1 - exp(-t/T_1)) \tag{22}$$

onde o parâmetro T_1 é denominado *tempo de relaxação longitudinal*. Deve-se observar, no entanto, **Figura 1-7**, que o tempo necessário para que a magnetização retorne a 99% de seu valor de equilíbrio é da ordem de $5T_1$. Quando $t = T_1$, a magnetização atingiu apenas 63% de seu valor de equilíbrio.

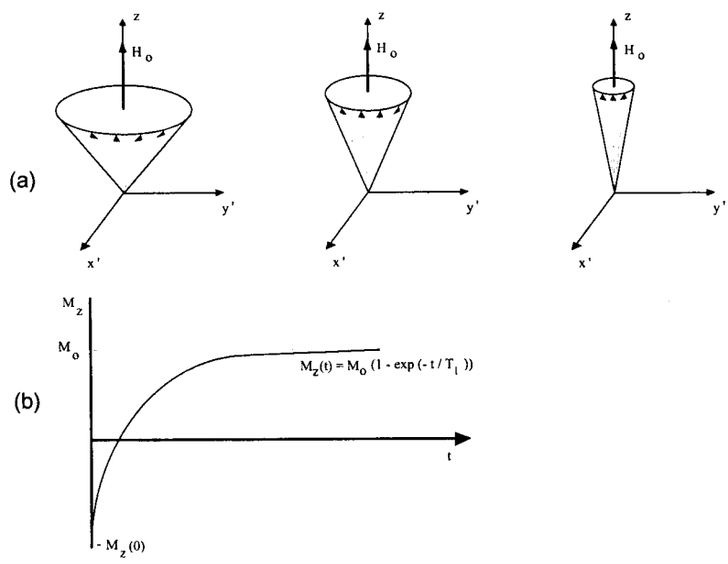


Figura 1-7: (a) Relaxação Longitudinal (b) Variação temporal de M_z, após um pulso π.

Nos líquidos de baixa viscosidade, em geral os tempos de relaxação longitudinal são muito mais longos do que aqueles das amostras sólidas. Nessas últimas, além disso, esse efeito é quase sempre muito menor que o de relaxação transversal, podendo ser desprezado, como no caso do estudo das amostras magnéticas utilizadas neste trabalho.

1.4.1.2 Relaxação Transversal

A relaxação *transversal* diz respeito à diminuição da componente no plano *xy* da magnetização após a aplicação de um pulso de RF e está diretamente ligada à perda de coerência dos momentos magnéticos individuais que compõem o vetor magnetização total nesse plano. Após a aplicação do pulso de RF, cada núcleo tende a realizar um movimento de precessão com uma freqüência que, em princípio, deveria ser idêntica à freqüência de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$. No entanto, o campo magnético total na direção *z*, sentido pelos núcleos em diferentes posições da amostra, depende consideravelmente daquele produzido pelos seus vizinhos. Conseqüentemente, o campo magnético na direção *z* varia ao longo da amostra induzindo variações nas freqüências de Larmor. Portanto, a magnetização transversal produzida imediatamente após um pulso de RF será constituída por várias magnetizações, $\boldsymbol{m_i}$, as quais irão precessionar com freqüências de Larmor diferentes no plano transversal, como ilustrado na **Figura 1-8** abaixo.

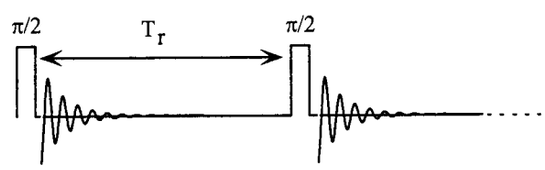


Figura 1-8: Evolução da magnetização M_{xy} no plano transversal.

Desse modo, a magnetização total tenderá a desaparecer ao longo do tempo devido ao espalhamento total dos spins no plano transversal. O processo de defasagem da magnetização total da amostra continua, tendendo a fazer com que todos esses vetores de magnetização tenham correspondentes opostos no plano *x'y'*. Nessa situação, ocorre a anulação da componente da magnetização resultante no plano transversal e o desaparecimento do sinal induzido na bobina. Em líquidos, tipicamente, esse processo é descrito pela equação abaixo:

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2} \tag{23}$$

onde o intervalo de tempo T_2 é chamado de *Tempo de Relaxação Transversal*. A solução dessa equação, analogamente ao processo de relaxação longitudinal, é da forma exponencial e dada por:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)\cos\omega_0 t\, exp(-t/T_2) \tag{24}$$

cujo gráfico é mostrado na figura seguinte:

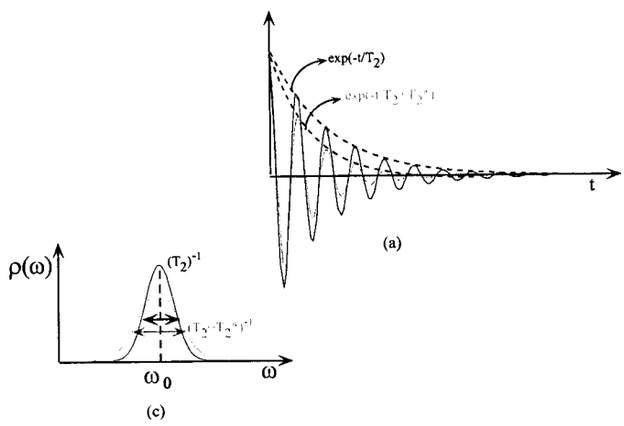


Figura 1-9: Gráfico do processo de relaxação transversal (a) FID e (b) Transformada de Fourrier do FID.

O campo magnético estático B_0 "percebido" pela amostra nunca é perfeitamente homogêneo ao longo desta. Desse modo, cada parte da mesma estará sujeita à influência de um campo ligeiramente diferente daquele nas regiões adjacentes. Chamando de δB_0 a intensidade dessa diferença entre os campos, haverá uma dispersão na freqüência de Larmor $\delta\omega = \gamma\,\delta\,B_0$ sobre o domínio da amostra. Para distinguir esse efeito do verdadeiro tempo de relaxação T_2, o tempo de decaimento $1/(\gamma\delta B_0)$ é chamado T_2*. Processos como acoplamento escalar com núcleos quadrupolares, deslocamento químico, interações com centros

paramagnéticos,etc.[24,25]. O *shimming* (termo utilizado para o processo de homogeneização do campo magnético) reduz δB_0 aumentando, portanto, T_2*.

No caso de amostras no estado sólido[4], o processo de relaxação transversal é mais complexo, estando a equações de Bloch acima sujeitas a uma série de modificações, além de apresentar tempos de relaxação muito curtos. Sendo assim, como medir T_2 e não T_2*? Uma das soluções é o uso técnicas envolvendo ecos de spin.

1.4.2 Ecos de Spin

As medidas envolvendo ecos de spins se baseiam no fato de que os defasamentos provocados por inomogeneidades de campo são processos reversíveis.Ao se aplicar um pulso de $\pi/2$ em uma amostra inicialmente em equilíbrio, a magnetização é deslocada para o plano transversal. Devido aos processos mencionados acima, os componentes da magnetização começam a se defasar entre si. No referencial girante isso é visto como a formação de um "leque" que tende a se abrir ocupando todo o plano tranversal, conforme ilustrado na figura seguinte.

[4] Em especial amostras magnéticas, como será visto mais adiante.

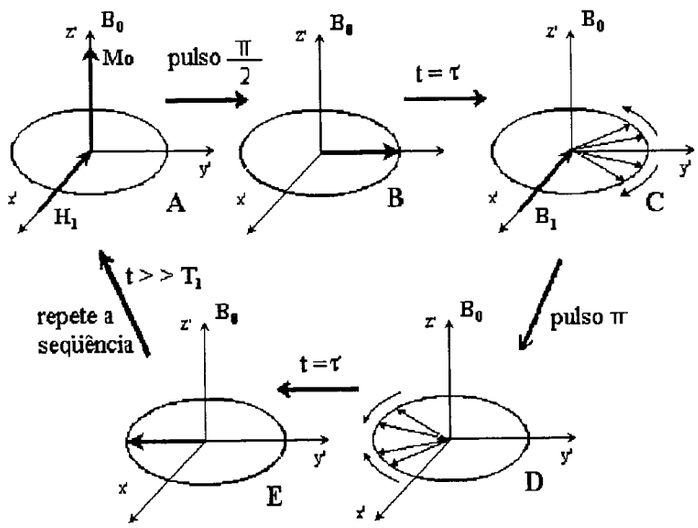


Figura 1-10: Processo de formação do eco de spins.

Após um tempo τ, é aplicado um pulso de π invertendo o sentido desse defasamento. Transcorrido mais um intervalo de tempo τ após a aplicação desse segundo pulso, os componentes da magnetização se realinham, e o sinal resultante desse realinhamento é chamado de eco de spins. O tempo entre o segundo pulso e o máximo do sinal de eco costuma ser chamado de *tempo ao eco*-TE.A figura seguinte mostra o diagrama de tempo da seqüência de pulsos de π/2—π descrita acima e dos sinais de RMN correspondentes a diferentes valores de tempo entre os pulsos.

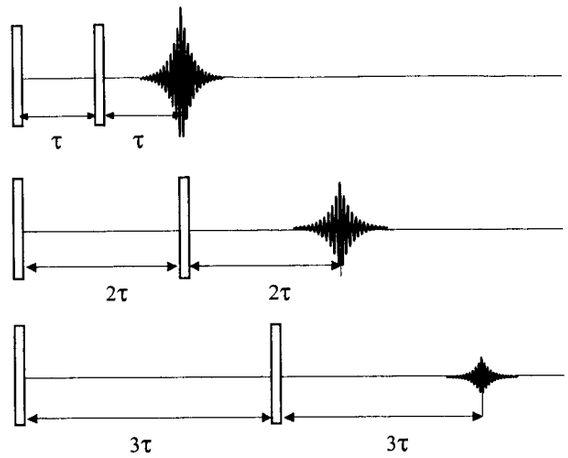


Figura 1-11: Diagrama de tempo da seqüência de ecos de spins.

À medida em que o tempo entre os pulsos é aumentado, observa-se um diminuição da amplitude máxima dos sinais dos ecos de spins, sendo essa diminuição exponencial e dependente de T_2. Do mesmo modo, a envoltória dos sinais de eco também decai exponencialmente, porém esse decaimento é dependente de T_2*, como pode ser visto na. **Figura 1-12**.

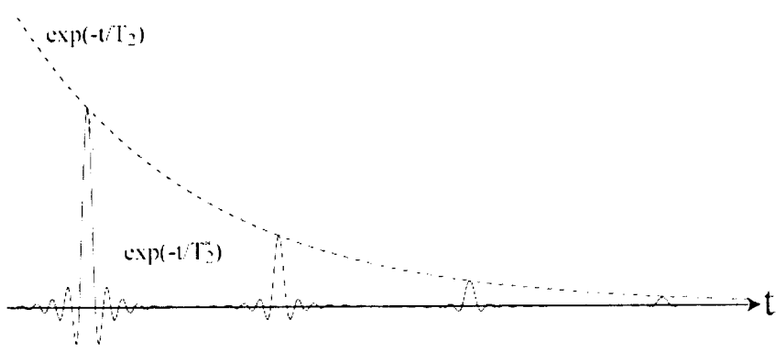


Figura 1-12: Envoltórias dos sinais de eco e suas amplitudes máximas.

Capítulo-2

2 A RMN de Materiais Magnéticos.

A ressonância magnética pode ser observada tanto em átomos como em núcleos, uma vez que ambos possuem momento mágnético. Como em materiais magnéticos sólidos esses momentos estão acoplados, a ressonância magnética nuclear pode usada para estudar as propriedades desses materiais. As informações sobre essas propriedades são obtidas principalmente por meio do estudo das *interações hiperfinas*[26], as quais permitem o exame de vizinhanças de átomos bem definidos, situados na matriz magnética.[17,27] Devido a essa interação, a RMN desse tipo de material, descrita a seguir, apresenta certas peculiaridades em relação `a de outros sólidos, entre elas a realização de experimentos sem necessidade da aplicação de campos externos à amostra

2.1 Interação Hiperfina

Num material magnético, em geral, estão presentes duas espécies magnéticas,: os íons e os núcleos. Esses últimos, muitas vezes não podem ser considerados como cargas pontuais[28], sendo melhor descritos como uma distribuições de cargas. Essas distribuições nucleares originam multipólos elétricos e magnéticos os quais, por sua vez, interagem com aqueles correspondentes às camadas eletrônicas do próprio átomo e de átomos vizinhos. A ação mútua desses multipólos elétricos e magnéticos, tanto nucleares quanto eletrônicos é denominada *interação hiperfina*. A RMN desse tipo de material pode ser estudada usando-se um sistema de equações de Bloch acopladas. Chamando de $\boldsymbol{M}_e$ e $\boldsymbol{M}_n$, respectivamente, as magnetizações eletrônicas e nucleares teremos as equações:

$$\frac{dM_n}{dt} = \gamma_n B_n \times M_n + R_n \qquad (25)$$

$$\frac{dM_e}{dt} = \gamma_e B_e \times M_e + R_e \qquad (26)$$

onde R_e e R_n são os termos de relaxação; B_n e B_e são os campos magnéticos aos quais cada uma das duas espécies está submetida e γ_n e γ_e são os fatores giromagnéticos.

O campo magnético que atua sobre os átomos é a soma do campo externo B_0, o campo de RF $B(t)$, o de anisotropia B_a e o campo devido à interação hiperfina λM_n., onde λ é o parâmetro de campo molecular. Esses dois últimos campos, de natureza magnética, são expressões fenomenológicas de interações atuantes entre os elétrons atômicos[26]. O campo de anisotropia é uma parametrização do campo cristalino, que ocorre entre os elétrons atômicos. O campo molecular é uma parametrização da interação de troca, também atuante entre os elétrons atômicos. Sobre o núcleo atuam B_0, $B(t)$, o campo molecularλM_e, mas não o de anisotropia B_a. .Assim, B_n e B_e serão dados por:

$$B_n = B_0 + B_1 \exp(i\omega t) + \lambda M_e \qquad (27)$$

$$B_e = B_0 + B_1 \exp(i\omega t) + \lambda M_n + B_a \qquad (28)$$

O campo molecular sentido pelo núcleo corresponde à interação hiperfina e é chamado de B_{hf}.

2.2 Fator de Amplificação

Supondo o campo de RF dado por $B_1 \exp(i\omega t)$, podemos obter, a partir do sistema formado pelas equações anteriores, as frequências de ressonância dos momentos nucleares, ω_n, e atômicos, ω_e , tambem chamada de *ressonância ferromagnética.*

$$\omega_e = \gamma_e (B_0 + B_a)(1 + \eta \frac{M_n}{M_e}) \qquad (29)$$

$$\omega_e = \gamma_n (B_0 + B_{hf})(1 - \eta \frac{M_n}{M_e}) \qquad (30)$$

A constante η é conhecida como fator de amplificação, e é dada por:

$$\eta = \frac{B_{hf}}{B_0 + B_a} \qquad (31)$$

A partir do sistema de equações acopladas, podemos obter as magnetizações transversais e, dividindo-as por $B_1(t)$, as suscetibilidades tranversais. Assim, para frequências próximas à de ressonância nuclear teremos, para a suscetibilidade atômica:

$$\chi_M^+ = \chi_e - \eta(1+\eta)\frac{\omega_0}{(\omega - \omega_n)}\chi_n \qquad (32)$$

onde χ_e é a suscetibilidade eletrônica estática e χ_n é a suscetibilidade nuclear estática; e para a suscetibilidade nuclear:

$$\chi_m^+ = -(1+\eta)\frac{\omega_0}{(\omega - \omega_n)}\chi_n \qquad (33)$$

As suscetibilidades são as grandezas medidas de fato num experimento de ressonância magnética. Como o campo de RF é tranversal à magnetização, os sinais medidos são proporcionais a χ_m^+, o qual depende do fator $(1+\eta)$ na equações acima. Sendo assim, num material magnético, a excitação é amplificada por um fator que pode variar de 100 nos domínios, até 10^5 nas paredes desses últimos[17].

Capítulo 3

3 O Espectrômetro.

As diferentes arquiteturas de espectrômetros de RMN podem ser classificadas em dois tipos básicos: aquelas que operam em modo contínuo (*CW - Continous Wave)* e as que o fazem em modo pulsado, como é o caso do espectrômetro de alta resolução do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) [29]. Sua função predominante, é a realização de experimentos de RMN pulsada de dupla ressonância, com a opção adicional de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS - *Magic-Angle Spinning*), podendo essa última ser feita numa freqüência variável de até 5 kHz, com controle de temperatura da amostra de –120 até +160 °C. A **Figura 3-1** apresenta um diagrama de blocos do espectrômetro, em sua configuração mais completa, para a realização dos experimentos mencionados acima.

O espectrômetro foi construído a partir de módulos construídos em nosso laboratório[30], e outros comprados de empresas da área de Ressonância Magnética (*Tecmag* e *Doty*), e um magneto supercondutor de 2 T (*Oxford*). Ele teve sua parte digital danificada por um raio que atingiu o IFSC-USP em 2001, e agora foi reativado e está sendo usado para a realização de experimentos de RMN em campo zero.

Neste capítulo será feita uma breve descrição do aparelho e seu funcionamento. Uma vez que um dos objetivos deste trabalho, no entanto, é a realização de experimentos de RMN de campo zero, será dada ênfase à descrição e funcionamento da configuração necessária para a realização desses experimentos.

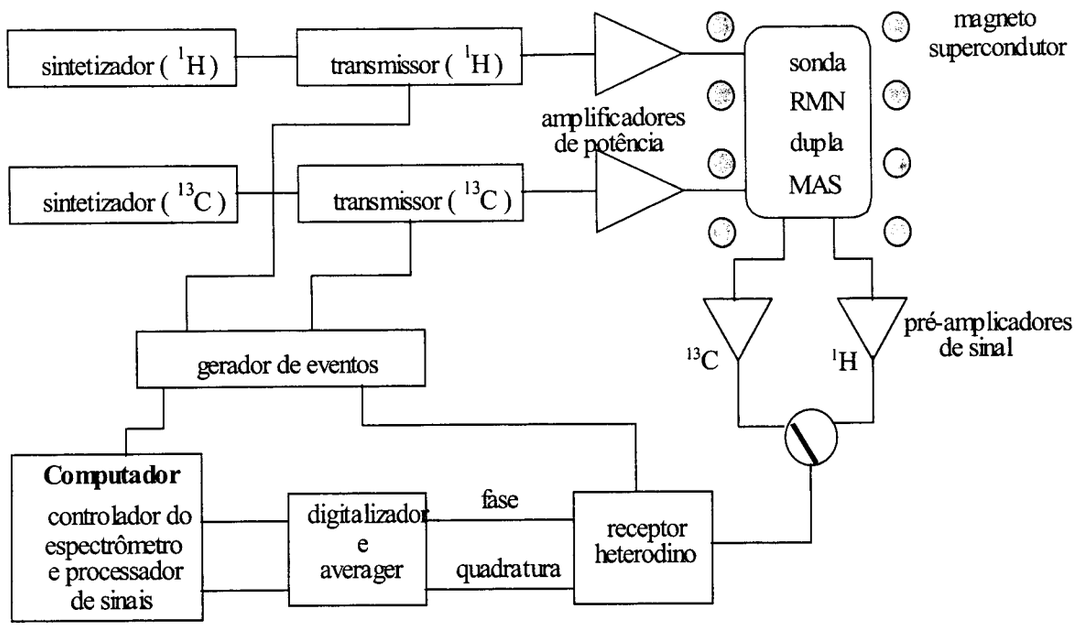


Figura 3-1: Diagrama em blocos do Espectrômetro.

3.1 O Magneto.

O campo magnético externo é produzido por um magneto supecondutor de 2T da Oxford Instruments, modelo 85/310HR. Nesse campo, a freqüência de ressonância do ^{1}H fica em torno de 85 MHz, e a freqüência do ^{13}C, em torno de 21,3 MHz. O magneto possui estabilidade de 0,1 ppm/hora e uma homogeneidade de campo de 25 ppm numa esfera de 20 mm de diâmetro. A homogeneidade de campo é garantida por um conjunto de 7 bobinas supercondutoras e 15 bobinas à temperatura ambiente, que proporcionam as correções necessárias.

No estudo de materiais magnéticos, os experimentos de RMN pulsada a campo zero apresentam maior aplicabilidade. Nesse tipo de experimento, a existência de um magneto supercondutor é dispensável. Isso porque, abaixo de uma certa temperatura crítica, manifesta-se um campo de indução magnética ***B***, intrínseco a esse tipo de material, conforme discutido

IFSC-USP

anteriormente. Sendo assim, as amostras são inseridas em um reservatório de Hélio ou Nitrogênio líquidos. Isso garante a realização dos experimentos em temperaturas bem abaixo da temperatura crítica de grande parte das amostras. Em alguns casos, esse campo magnético intrínseco se manifesta a temperaturas em torno da ambiente, tornando a realização desses experimentos ainda mais fácil.

3.2 Amplificadores.

Os amplificadores de potência e os pré-amplificadores são utilizados nas etapas de transmissão e recepção, respectivamente. São eles, um amplificador para baixa freqüência (LF - *Low Frequency*), da marca *ENI* (*Electronic Navigation Industries*) modelo 3100L, e um amplificador da marca *AMT(American Microwave Technologies)*, modelo Pulse Amplifier M3205, para o canal de alta freqüência (HF- *High Frequency*), colocados imediatamente antes da sonda. Na recepção, imediatamente após a sonda, é utilizado um pré-amplificador de banda larga, também da marca *Doty*, modelo LN-2L, cujas características de ganho, figura de ruído e potência máxima de saída de pulsos são apresentados na **Tabela 2** abaixo, juntamente com as dos outros amplificadores mencionados.

Tabela 2: Ganho e Figura de Ruído dos Amplificadores.

Marca	Modelo	Ganho(dB)	Figura de Ruído (dB)	Potência(W)
AMT	M3205	60	8	300
ENI	3100L	50	<10	50
Doty	LN-2L	36	1	~1

3.3 Transmissores e Receptores de RF.

O sistema de transmissão de RF é composto por dois sintetizadores, ligados a dois transmissores, conforme esquematizado na **Figura 3-1**. O primeiro sintetizador, é um

Wavetek, modelo 5120A, normalmente utilizado para baixas freqüências (LF), responsável pela excitação dos núcleos raros que se deseja observar (^{13}C, ^{29}Si, etc), o segundo é um PTS300, freqüentemente empregado para altas freqüências (HF) usado para a excitação dos núcleos abundantes (^{1}H, ^{7}Li, ^{13}P, ^{19}F, etc) nos experimentos de dupla ressonância: polarização cruzada e desacoplamento.

3.3.1 Transmissor e Receptor de RF em baixa Freqüência (LF): O NMRKit.

O transmissor de LF, cujo diagrama pode ser visto na **Figura 3-2**, está presente no NMRKit, da *TECMAG*. É um transmissor heterodino que opera em uma freqüência intermediária fixa, FI, de 11,25 MHz, e fase selecionável entre 0°, 90°, 180° e 270°. Esse sinal de FI é produzido pelo transmissor de LF a partir de uma referência externa de 10 MHz, fornecida pelo gerador de eventos *SpinCore*, como pode ser visto na **Figura 3-3**.

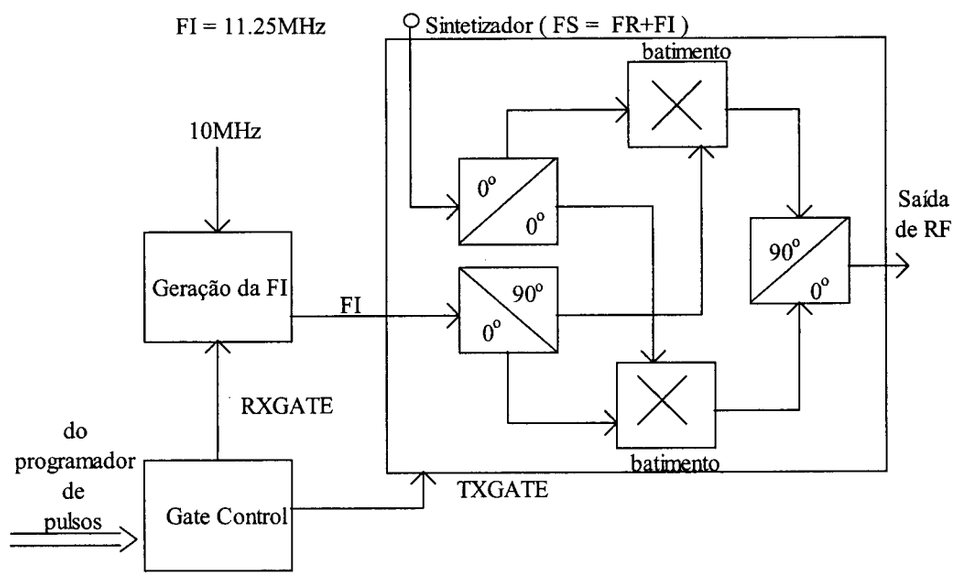


Figura 3-2: Diagrama em blocos do transmissor do NMRKit.

O transmissor produz pulsos de RF de banda lateral única com portadora suprimida, na freqüência de ressonância FR desejada, através do batimento do sinal fornecido pelo sintetizador, de freqüência FS, com a daquele de freqüência intermediária, FI. Desse

batimento, feito através de misturadores (ou *mixers*), resultam vários sinais, dentre os quais é utilizado aquele de freqüência FR = FS - FI. Desse modo, a freqüência FS, do sintetizador, deve sempre ser ajustada em 11,25 MHz acima da freqüência de ressonância do núcleo em estudo.

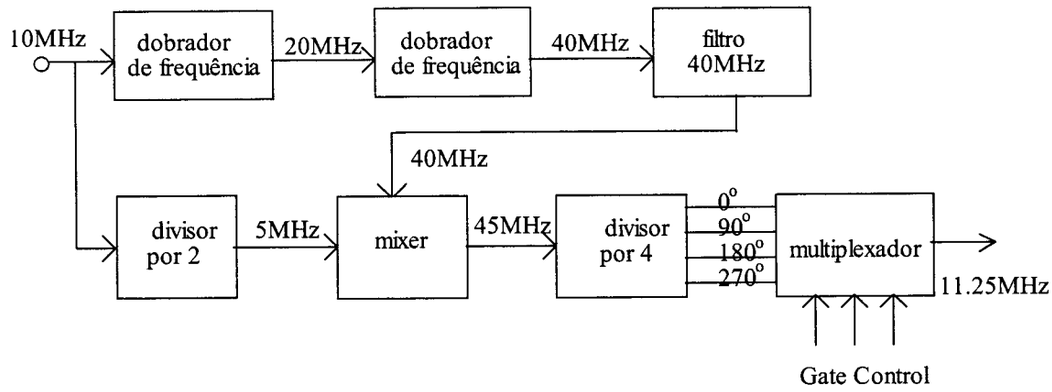


Figura 3-3: Geração da FI do NMRKit em 11,25 MHz, com quatro fases selecionáveis distintas.

A partir de pulsos enviados pelo gerador de eventos, um circuito denominado *gate control* produz sinais que selecionam a fase da FI, tanto para tranmissão quanto para recepção, controlam a duração dos pulsos de RF e o tempo em que o transmissor fica ligado, mantendo também o receptor desligado durante a aplicação dos pulsos de alta potência.

Tendo como objetivo a proteção do sistema de recepção contra saturação e eventuais danos causados pela alta potência da transmissão, o NMRKit somente permite o início dessa última após um intervalo de tempo T_s de 10 μs, ajústável internamente, o chamado "tempo morto". Do mesmo modo, a recepção somente é habilitada após um tempo de espera T_{BLKT} no final da sequência de pulsos, sendo esse ajustável por *software*.

Um entendimento mais detalhado do exposto acima pode ser conseguido observando-se a **Figura 3-4**, a qual apresenta o diagrama de tempo da sincronização entre os sinais de controle

da transmissão e recepção feito por meio do NMRKit. Nessa figura, SP0 e SP5 são pulsos de controle fornecidos pelo gerador de eventos, estando os demais subordinados a esses últimos.

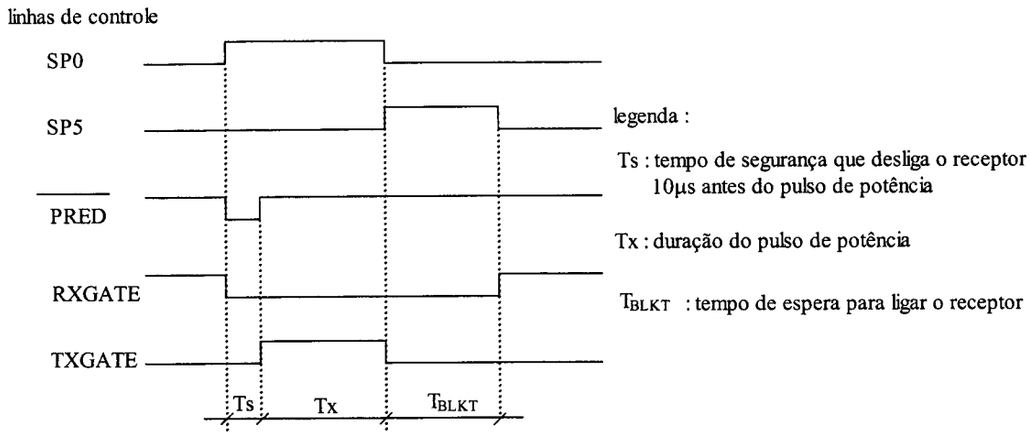


Figura 3-4: Diagrama de tempo dos sinais de sincronização entre transmissão e recepção.

Na subida de SP0 é desligado o receptor (RXGATE) e acionado um sinal de PRED o qual só permite o início da transmissão (acionada pelo sinal de TXGATE) após o tempo de segurança T_s. Após esse tempo, a transmissão permanecerá ativa durante todo o tempo T_x em que SP0 estiver em nível alto. Quando a transmissão é desligada, aciona-se (por *software*) SP5, o qual só permitirá o início da recepção após o intervalo de tempo T_{BLKT}, (também determinado via programação).

O receptor e o filtro de áudio também fazem parte do NMRKIT, da *TecMag*. O sinal proveniente da sonda é amplificado e sua freqüência deslocada para a freqüência intermediária através de um batimento com a freqüência do sintetizador, ocorrendo então uma demodulação para a faixa de áudio, resultando em um sinal em fase e outro em quadratura. Os sinais são então enviados ao osciloscópio digital para amostragem, digitalização e soma, e em seguida tranferidos para o computador, onde é feito o processamento matemático do sinal.

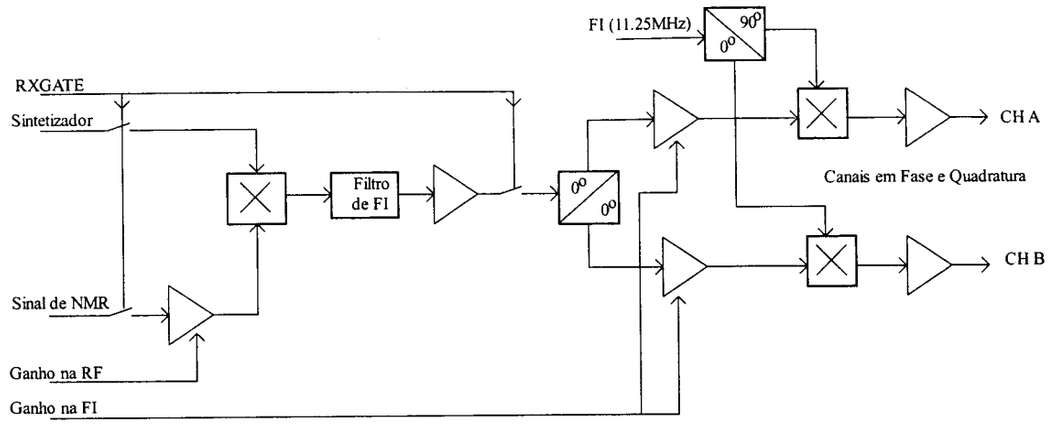


Figura 3-5: Diagrama do receptor do NMRKit.

3.3.2 Transmissão de RF: O RFKit

Um dos transmissores de RF foi desenvolvido em nosso laboratório antes da realização desta dissertação e está presente em um módulo denominado de RFKit. É um transmissor homodino capaz de produzir pulsos com duração e amplitude variáveis e até quatro fases distintas (0° , 90°, 180° ou 270°), que pode ser acoplado ao sistema da *SpinCore* para o controle desses parâmetros.

O RFKit normalmente é utilizado em série com o transmissor do NMRKit, como pode ser observado em seu diagrama na **Figura 3-6**, realizando um chaveamento adicional tanto dos pulsos de RF de baixa freqüência provenientes desse último, quanto dos de alta freqüência, melhorando consideravelmente (60dB), sua relação *ON/OFF*. Esse resultado é obtido com a utilização de *switches* de RF da empresa *MiniCircuits* (modelo KSW-2-46). Essas RF *switches* são controladas com lógica ECL e, portanto, foi necessária a construção de um conversor de lógica TTL (proveniente da placa *SpinCore*) para ECL.

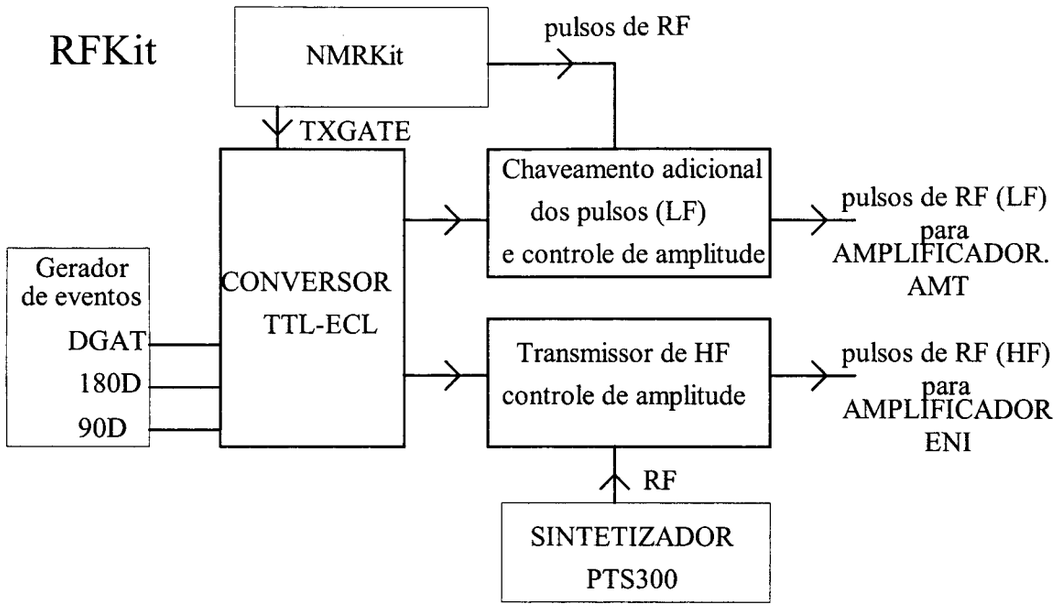


Figura 3-6: Diagrama em blocos do RFKit.

3.3.3 Atenuadores

Tanto o transmissor de HF como o de LF possuem um conjunto de atenuadores rotativos que controlam a amplitude da RF de saída, permitindo uma atenuação de até 80dB em passos de 0,1 dB. Esses atenuadores são utilizados no ajuste da intensidade da RF de desacoplamento e da condição de Hartmann-Hahn, em experimentos de polarização cruzada[31], bem como para ajustes de potência de RF em experimentos de RMN de campo zero. Para a realização desses últimos, somente foram utilizados os atenuadores da parte do RFKit que realiza o chaveamento adicional dos pulsos vindos NMRKit. Informações mais detalhadas sobre o uso desses controles em experimentos de dupla ressonância podem ser encontradas em outro trabalho do grupo[30].

3.4 Duplexador

Nos experimentos de RMN, a sonda é colocada entre o sistema de tranmissão e recepção, de modo a receber pulsos de RF da ordem de 100 W de potência, fornecendo sinais com potência da ordem de 1 nW[32]. Sendo assim, é preciso fazer com que o sinal do transmissor seja fornecido à sonda, evitando que parte da potência do mesmo chegue ao receptor. Caso contrário, os amplificadores primários do receptor, ajustados para ampliar sinais de nível muito baixo entrarão em saturação, não se recuperando desta a tempo de captar o sinal de RMN, podendo até mesmo ser destruídos. Sendo assim, além de ajustes entre os tempos de sincronização e recepção, é necessário um circuito que interligue os módulos de tranmissão, recepção, e a sonda contendo a amostra, de modo a evitar os efeitos descritos acima. Esse circuito, denominado de *duplexador*, durante a aplicação dos pulsos de RF conecta eletricamente a bobina ao transmissor e, durante a captação do sinal, ao receptor. As principais características desse tipo de dispositivo são sua faixa de freqüência e modos de operação-ativos, ou passivos, sendo esses últimos mais tradicionais.

Um esquema de duplexador passivo bastante comum em RMN[33], é mostrado na **Figura 3-7**, utilizando diodos cruzados e cabos $\lambda/4$ (ou quarto de onda). Esses últimos são assim chamados por possuírem comprimento igual a ¼ do comprimento de onda do sinal que o atravessa: no caso do circuito da figura, os sinais vindos do transmissor.

A operação desse circuito depende basicamente das caraterísticas de condução não lineares dos pares de diodos cruzados, estando um conjunto em série com a saída do transmissor (**A**) e outro em paralelo com a entrada do pré-amplificador do receptor (**B**).

Durante a aplicação dos pulsos de RF de alta potência vindos do transmissor, os pares em série passam a conduzir, comportando-se praticamente como um curto. Desse modo, os pulsos de RF passam por esses diodos sem sofrer nenhuma atenuação apreciável. A presença desses

pulsos no cabo faz com que os diodos em **B,** paralelos ao pré-amplificador do receptor, também passem a conduzir. Isso faz com que esse ponto apresente uma impedância até o terra próxima de zero transformando-se, virtualmente, em um aterramento. Desse modo, o cabo λ/4, disposto entre os pares de diodos nos pontos **A** e **B**, devido a esse aterramento virtual em **B** comporta-se como um circuito aberto em **A**, para sinais provenientes do transmissor.

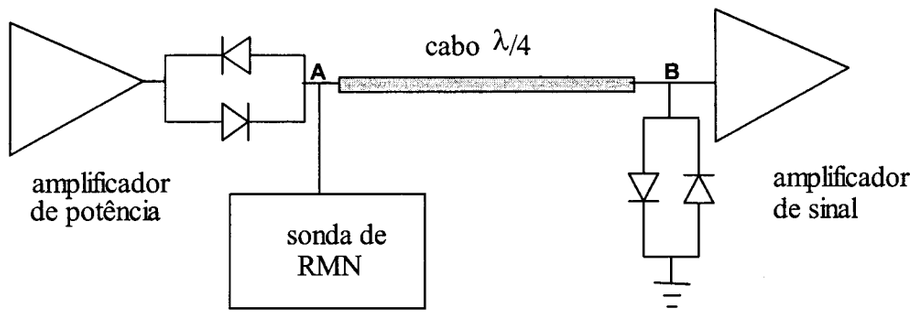


Figura 3-7: Diagrama de um duplexador passivo utilizando diodos cruzados e cabos λ/4.

Esse comportamento ocorre por que a impedância dos cabos quarto de onda obedece à seguinte relação:

$$Z_0 = \sqrt{Z_A . Z_B} \qquad (34)$$

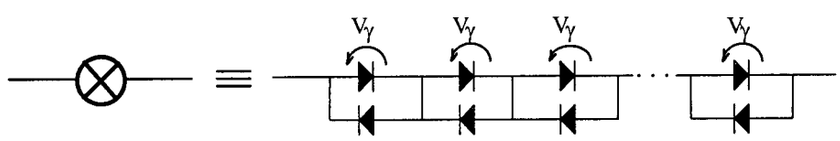
onde Z_0 é a impedância característica do cabo (tipicamente 50Ω) e Z_A e Z_B as impedâncias nos pontos A e B, respectivamente. A partir dessa equação, a impedância "vista" em A pelos pulsos de RF pode ser expressa em função da impedância em B do seguinte modo:

$$Z_A = \frac{(Z_0)^2}{Z_B} \qquad (35)$$

o que explica por que quando Z_B for nula ou próxima de zero, a impedância Z_A na outra extremidade do cabo será muito alta, impedindo a passagem de sinais de alto nível para o receptor. Assim, exceto por uma pequena parte necessária para manter os diodos em condução, praticamente toda a potência do amplificador irá para a sonda.

Após a aplicação dos pulsos de RF, e em seguida ao amortecimento dos transientes, os diodos em série param de conduzir, comportando-se como um aberto em relação ao transmissor, isolando-o do restante do circuito e, conseqüentemente, protegendo a recepção do ruído gerado pelo amplificador de alta potência, o qual permanece ligado durante todo o experimento. Do mesmo modo, ao pararem de conduzir, os diodos em B adquirem uma alta impedância em relação ao terra, fazendo com que o cabo $\lambda/4$ se transforme em um condutor normal para sinais de baixo nível provenientes da sonda, conectando-a assim diretamente à entrada do amplificador de sinais.

Na prática , para um melhor funcionamento do circuito, são utilizados n pares de diodos cruzados ligados entre si em série, como mostrado na **Figura 3-8**, ou em paralelo.



N pares de diodos cruzados (N x V_γ)

Figura 3-8: Conjunto de pares de diodos cruzados e respectivo símbolo.

Normalmente esses conjuntos são feitos com diodos de silício apenas, embora diodos Zener também possam ser usados em combinação com esses[20] de modo a se obter limiares de condução mais altos. Caso se necessite de um limiar de condução mais baixo, uma das opções é confeccioná-los inteiramente com diodos de germânio.

Quando os diodos estão em estado de condução, o uso de conjuntos em paralelo aumenta a capacidade de corrente da configuração, diminuindo assim sua impedância. Isso torna sua presença particularmente útil tanto no ponto **A** quanto **B** do circuito durante a etapa de transmissão, quando estamos interessados em obter dos diodos o comportamento mais próximo possível do de um curto-circuito.

Durante a etapa de recepção, porém, é desejável obter no ponto **A** um comportamento o mais próximo possível daquele de um circuito aberto, a fim de se bloquear quaisquer ruídos vindos do transmissor, de modo que utilizamos a configuração em série, mostrados na figura acima. Para que se possa ainda obter uma baixa impedância nesse ponto durante a tranmissão, é comum utilizar-se dois ou três conjuntos dessa configuração dispostos em paralelo.

3.5 A Sonda

A sonda é a parte do espectrômetro que contém a amostra, transfere a energia dos pulsos de RF para a mesma e capta o sinal de RMN. Essas operações no entanto, possuem uma série de requisitos, tanto na escolha/projeto da sonda, quanto em sua utilização, sendo os principais aqueles de sensibilidade e homogeneidade de campo. Isso leva a considerações sobre sua sintonia para a freqüência dos núcleos que se deseja observar, potência dos pulsos aplicados, formato das bobinas de RF que a compõe e a respeito do casamento das impedâncias dos circuitos associados a essas bobinas.

Esses cuidados são particularmente importantes para o caso de experimentos de dupla ressonância que implementem as técnicas de CP-DEC-MAS[34], nos quais a sonda possui, além das bobinas de RF, mecanismos de rotação da amostra e circuitos sintonizados simultaneamente para mais de uma freqüências de ressonância.

Em nosso laboratório, a sonda disponível para o espectrômetro do LEAR para a realização dos experimentos mencionados acima foi adquirida da empresa *Doty*. Além disso, o LEAR adquiriu um sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, também da empresa *Doty*, com o qual foi construída uma outra sonda de RMN de dupla ressonância com uma isolação entre os canais de LF e HF de qualidade superior à das comerciais[35].

Para a realização dos experimentos em campo zero, no entanto, é possível, (e até mesmo desejável), a utilização de uma sonda não sintonizada, devido aos espectros de banda larga associados a esses experimentos[36,37]. Ao contrário do que aconteceria com amostras convecionais, a utilização desse tipo de sonda torna mais simples a realização de experimentos com amostras magnéticas. Devido ao fator de amplificação η, discutido anteriormente, associado a esses materiais, a potência dos pulsos de RF necessária para a excitação de uma amostra magnética por exemplo, é menor do que aquela requerida para amostras convencionais. Conseqüentemente, num experimento de varredura do espectro por meio de ecos de spins usando amostras convencionais, onde poderia ser necessária uma potência de RF da ordem de 100 W aplicada a uma bobina sintonizada com fator de qualidade Q = 100, no caso de amostras magnéticas esses requisitos se reduziriam a uma potência da ordem de apenas 10 W, aplicada a uma bobina não sintonizada[37].

3.6 Programador de Pulsos e Digitalizador

O espectrômetro é controlado por um microcomputador do tipo IBM-PC, o qual realiza esse controle por meio de dois equipamentos, descritos a seguir, que o ligam aos outros módulos constituintes do espectrômetro.

3.6.1 Programador de Pulsos

O primeiro é uma placa programadora de pulsos (modelo PBDDS-II-100 da *SpinCore*). Essa placa carrega as sequências de pulsos programadas pelo usuário passando a ser responsável, de modo independente do micro, pelo controle da duração e fase dos pulsos gerados e sua sequência, além de fazer a sincronização entre os módulos do espectrômetro.

É um dispositivo especialmente útil para aplicações em RMN, por permitir a implementação das sequências complexas de pulsos muitas vezes requeridas nesses experimentos. Com uma resolução de 10ns entre dois pulsos consecutivos, e podendo gerar, em cada uma de suas 10 linhas de controle, pulsos TTL com duração a partir de 90 ns é também particularmente adequada para experimentos com amostras magnéticas, as quais possuem tempos de relaxação extremamente curtos em relação àqueles das amostras convencionais.

A **Figura 3-9** apresenta o diagrama de blocos da placa, onde se pode observar, além das saídas de pulsos TTL, duas saídas independentes para a geração de sinais com forma de onda arbitrária. Essas saídas podem ser utilizadas para geração de RF, IF ou uma combinação de ambos. Uma delas atualmente está sendo utilizada para produzir uma senóide de 10MHz para a sincronização dos outros equipamentos. A **Figura 3-10** apresenta exemplos dos pulsos TTL e formas de onda arbitrária geradas pela placa.

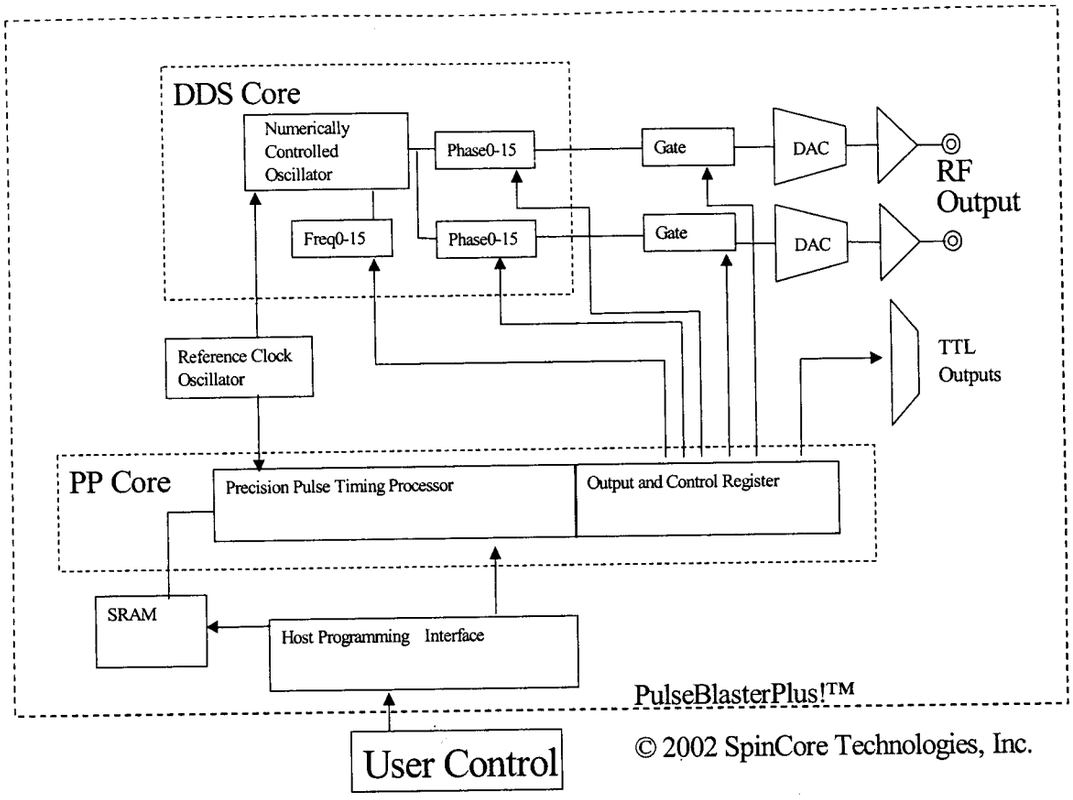


Figura 3-9: Diagrama em blocos do programador de pulsos.

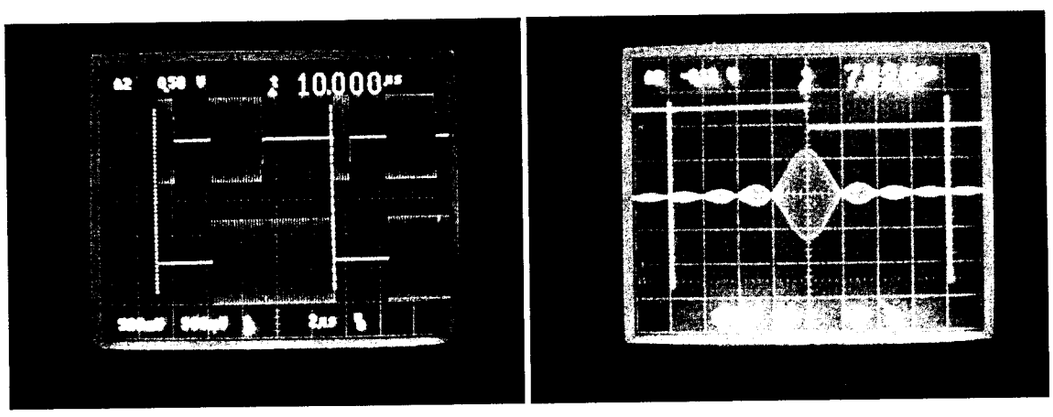


Figura 3-10: Exemplo de pulsos TTL e formas de onda arbitrária geradas pela placa.

3.6.2 Digitalizador

O digitalizador e promediador, ou *averager*, é a unidade responsável pela digitalização e promediação do sinal de RMN após a demodulação deste em fase e quadratura para a faixa

de áudio pelo receptor. Essas operações são executadas por um osciloscópio (*Tektronix* modelo TDS-1002) o qual também realiza a transferência para o computador dos dados adquiridos, segundo comandos enviados por esse último. A conexão entre o osciloscópio e o computador é feita por meio de uma interface serial RS232C. Essa interface faz parte de um módulo acoplado ao osciloscópio, o qual possui ainda opções para tranferência de dados via interface GPIB e porta CENTRONICS.

Um *software* foi desenvolvido (vide anexos) permitindo a transferência e controle automáticos dos dados e parâmetros de aquisição entre esse aparelho e o computador, respectivamente.

3.6.3 Descrição dos Programas

Os programas de geração das seqüências de pulsos e o de aquisição dos dados do osciloscópio foram denominados de LEARPulse e LeituraCíclica, respectivamente.

O LearPulse possui uma interface com o usuário codificada em linguagem Java, a qual possibilita a programação das seqüências de pulsos desejadas em termos de diagramas de tempo. Isso permite que a programação dessas seqüências seja feita de modo intuitivo, liberando assim o usuário dos detalhes de sua implementação pelo gerador de pulsos, de modo que este possa se concentrar no projeto das seqüências mais adequadas para o experimento que tiver em mente.

Uma característica interessante desse programa é o fato de permitir o incremento de intervalos de tempo, escolhidos pelo usuário, dentre aqueles correspondentes aos eventos que constituem as seqüências de pulsos. Essa característica é especialmente interessante para a realização de experimentos envolvendo oscilações quadrupolares, descritos mais adiante, nos quais é preciso variar o tempo de separação entre os pulsos de excitação da amostra. Além

disso, por meio do incremento simultâneo da duração do pulso de *trigger*, é possível um melhor posicionamento das curvas adquiridas pelo osciloscópio, de modo a se obter uma "janela" de aquisição mais adequada, ocupada quase inteiramente pelas curvas de interesse, evitando assim a aquisição de transitórios de chaveamento, diminuindo a aquisição de ruído e obtendo a máxima excursão possível do sinal na tela do osciloscópio.

O programa de aquisição dos dados, LeituraCíclica, controla as funções do osciloscópio por meio do envio de comandos a esse último através da porta serial. Esses comandos, sob a forma de *strings,* são interpretados e executados pelo osciloscópio em tempo real, durante a aquisição das curvas resultantes dos experimentos e constituem-se de intruções relacionadas ao tempo entre transferências consecutivas dessas curvas para o computador, bem como seu número, podendo ainda envolver a transferência de seus parâmetros (amplitudes máxima e mínima, média, valores RMS,...) e os parâmetros da aquisição pelo osciloscópio (escalas de amplitude e tempo, número de pontos, ...).

Como mencionado anteriormente, cada curva transferida pelo osciloscópio para o computador é a resultante da média de 128 aquisições consecutivas, sendo o número de curvas transferidas definido pelo usuário. Uma vez no computador, essas curvas vão sendo somadas a outras previamente carregadas, sendo o resultado dessa soma salvo em um arquivo e apresentado na tela. Desse modo, o usuário pode acompanhar a evolução do experimento avaliando, entre outras coisas, a relação sinal-ruído em função do número de aquisições.

Uma vez transferidos para o computador, os dados de um experimento podem ser analisados de diversas formas, utilizando-se vários outros programas à escolha do usuário, ao mesmo tempo em que outro experimento está em execução.

Capítulo 4

4 Resultados Experimentais.

4.1 Calibração do Sistema.

4.1.1 Teste dos Sistemas de Transmissão e Recepção

O teste do sistema de recepção consistiu na determinação das curvas de resposta em freqüência da amplitude e diferença de fase dos canais A e B do NMRKit nas bandas de áudio e RF. Para isso foi usada a montagem cujo esquema é mostrado na figura abaixo.

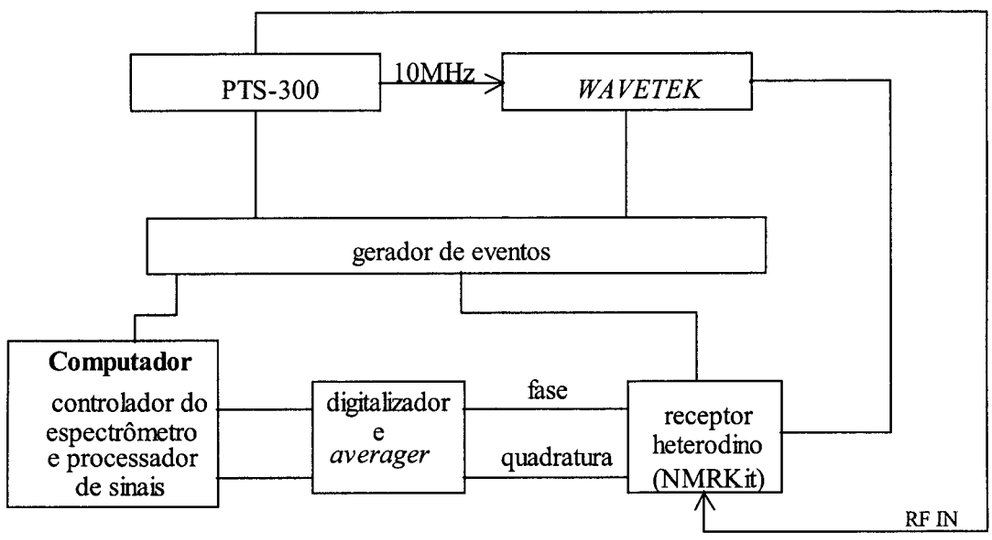


Figura 4-1: Esquema da montagem inicial para teste e calibração da recepção.

Nessa montagem, o sintetizador *WAVETEK* exerce o papel do conjunto formado pela sonda e o pré-amplificador, fornecendo ao sistema de recepção, em lugar desses, um sinal de intensidade da mesma ordem de grandeza daquela de um sinal de RMN. Conseqüentemente, sua saída deverá ser conectada ao terminal de nome *from probe*, localizado no painel traseiro

do NMRKit. Ao mesmo tempo, a saída do PTS-300 deverá ser conectada à entrada *RF in* desse mesmo painel, como em um experimento normal.

A potência mínima fornecida pelo sintetizador *WAVETEK* é de 3 dBm; compatível portanto com a do sinal saído do pré-amplificador sendo essa, conseqüentemente, a potência utilizada na realização dos testes. Para se evitar eventuais problemas de saturação do receptor, no entanto, é recomendável a atenuação do sinal fornecido pelo sintetizador ao receptor. Isso foi feito usando-se o conjunto de atenuadores rotativos localizado no *rack* logo abaixo dos sintetizadores.

Para o teste da banda de áudio, ajusta-se a frequência do *WAVETEK* em um valor qualquer de sua faixa de operação, a qual fará o papel de uma freqüência de ressonância FR definida anteriormente. Por uma questão de conveniência, para a realização do teste, foi escolhido o valor de FR = 49,2 MHz, uma das freqüências de ressonância do Alumínio no composto $GdAl_2$. Conforme explicado anteriormente na seção **3.3**, FR está relacionada à freqüência FS do PTS-300 pela expressão FR = FS – 11,25 MHz devendo, desse modo, ser ajustada para o valor de 60,45 MHz. A partir daí, a varredura da banda de áudio por meio do *WAVETEK* é feita acrescentando-se sucessivamente à FR, diferentes valores de freqüências, de ordem inferior a 1 MHz. A figura abaixo apresenta o resultado dessa varredura, com os valores de amplitude e diferença de fase entre os canais A e B em função dessas freqüências acrescentadas.

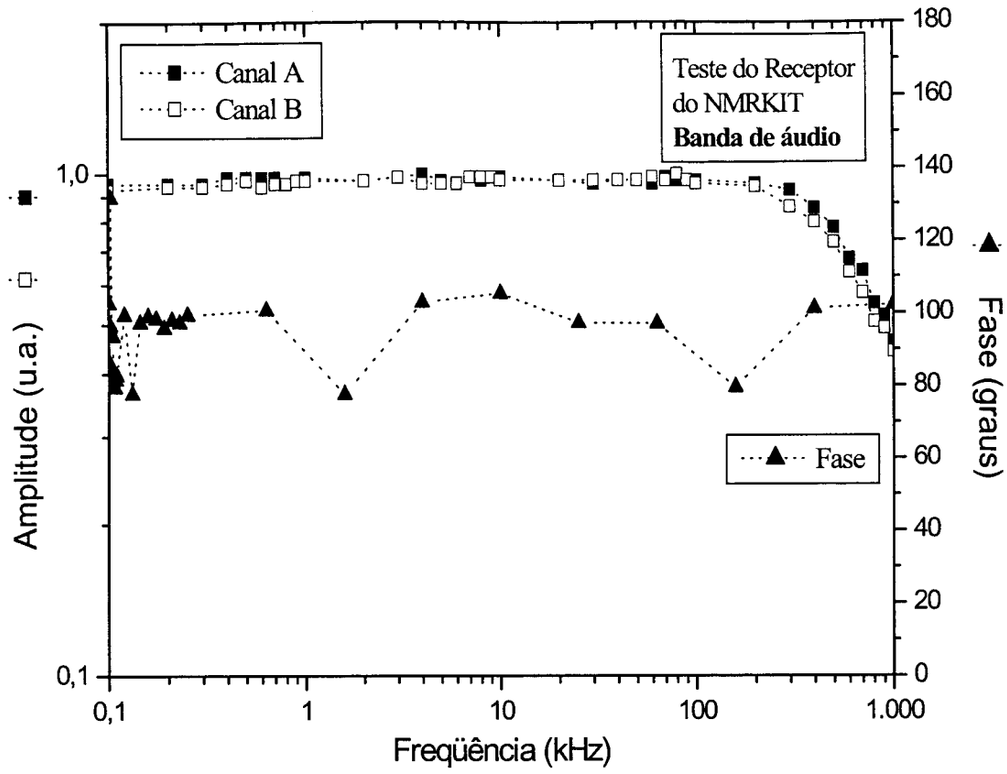


Figura 4-2: Curvas características das respostas em frequência na faixa de áudio, da amplitude e diferença de fase entre os canais do receptor do NMRKit.

Para o teste da banda de RF do sistema de recepção, as freqüências do PTS-300 e do *WAVETEK* devem ser variadas conjuntamente, de modo que FR percorra a faixa de freqüências mostrada na **Figura 4-3** abaixo. Para que se possa obter um sinal demodulado porém, é preciso acrescentar 1 ou 2 kHz aos 11,25 MHZ de diferença entre as freqüências ajustadas nesses sintetizadores.

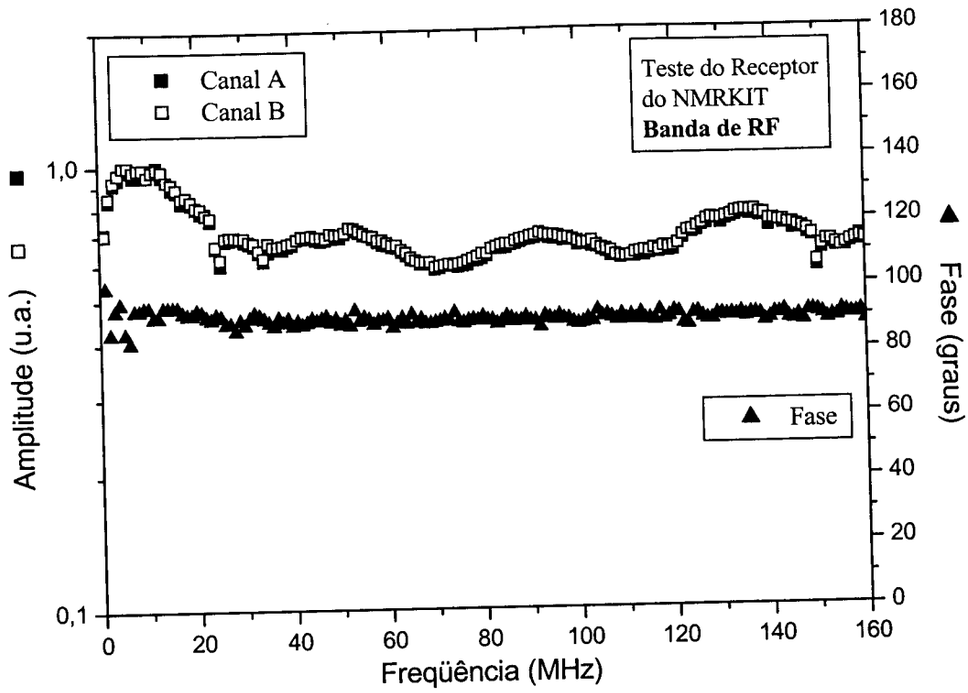


Figura 4-3: Resultado do teste da banda de RF do receptor do NMRKit.

No teste do sistema de transmissão, a montagem da **Figura 4-1** foi ligeiramente modificado, ligando-se a saída *RF Pulse Out* do NMRKit ao RFKit e a saída desse último diretamente ao osciloscópio, sendo o processo de varredura das freqüências idêntico ao do teste da banda de RF do sistema de recepção.

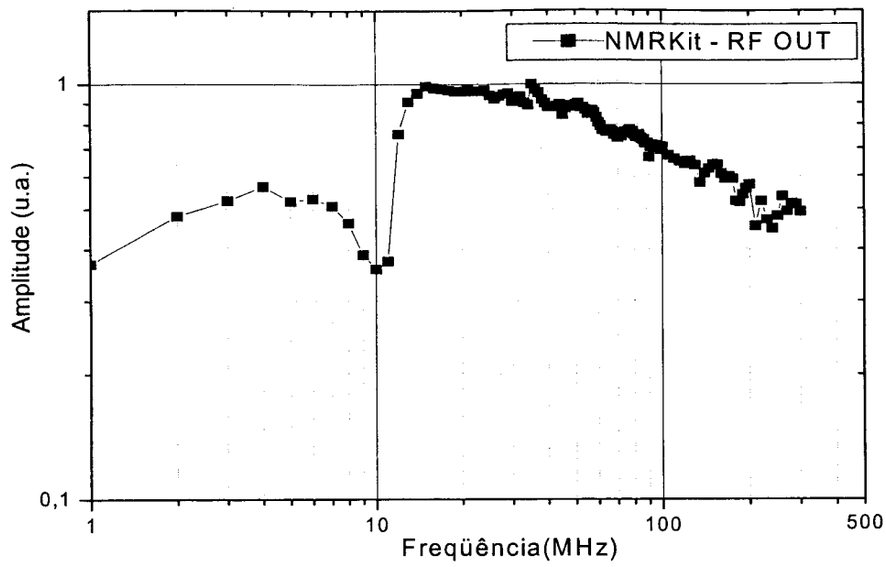


Figura 4-4: Curva característica do transmissor do NMRKit/RFKit.

4.1.2 Ajuste da Potência

Para cada amostra utilizada, é necessário um ajuste da potência dos pulsos de RF, de modo a se obter sinais de RMN com a maior intensidade possível. Para isso, são gerados pulsos de RF nas freqüências de maior ressonância do espectro, sendo a duração e separação entre esses pulsos também escolhida de modo a se obter a maior intensidade possível desse sinal. Feito isso, por meio dos atenuadores rotativos varia-se a potência dos pulsos de RF de modo a se obter o melhor sinal. A **Figura 4-5** apresenta o resultado de um ajuste de potência que resultou num máximo de sinal de uma amostra de GdAl2, com uma atenuação em torno de 30dB da potência máxima dos pulsos de RF.

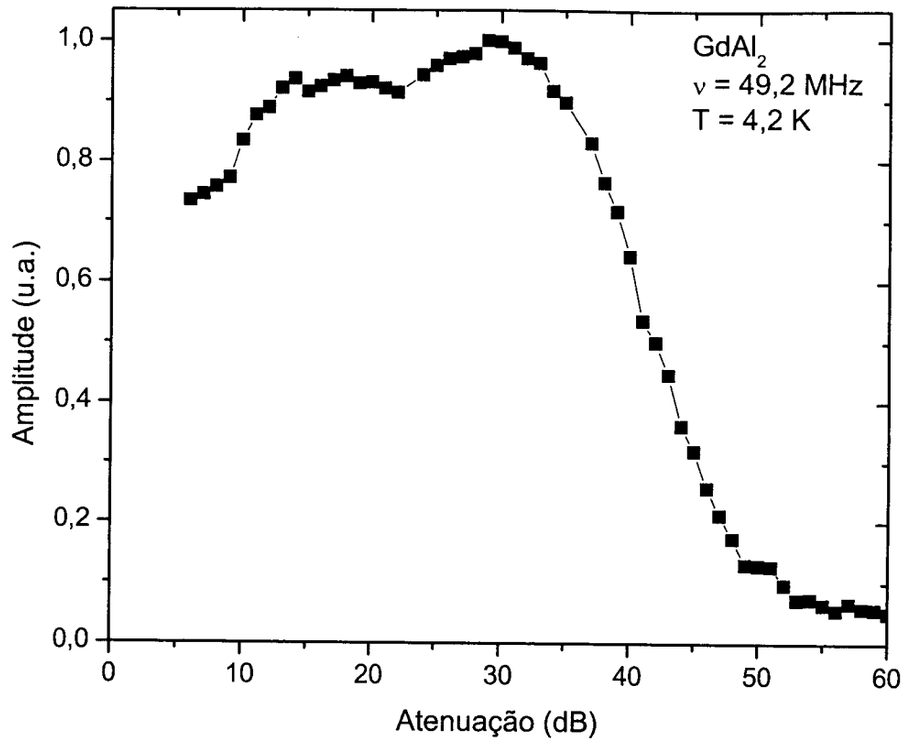


Figura 4-5: Curva usada para o ajuste da potência dos pulsos.

4.2 Os Espectros.

Em materiais ferromagnéticos, o campo hiperfino costuma originar espectros de freqüências muito largos e não homogêneos - comuns na espectroscopia de sólidos por RMN. Em princípio, seria possível excitar todo um espectro desse tipo com um campo de RF $\boldsymbol{B}_1$ suficientemente intenso. No entanto, além da obtenção de um campo de RF adequado, existem algumas outras dificuldades de ordem técnica que tornam essa abordagem difícil de ser implementada. O sistema de recepção é um exemplo. Larguras de banda e deslocamentos de fase dependentes da frequência, inerentes a esses sistemas, distorcem o sinal, exigindo implementações mais sofisticadas dos mesmos. Além disso, a aplicação de um campo $\boldsymbol{B}_1$ muito intenso produz um FID de duração extremamente curta, que pode ser perdido devido ao tempo morto do sistema de recepção. Isso é particularmente verdadeiro no que diz respeito a

materiais ferromagnéticos, cujos tempos de relaxação costumam ser muito curtos. Essa última dificuldade pode ser contornada por meio do registro dos ecos de spins no domínio do tempo e cálculo da transformada de Fourier dos mesmos ou de sua metade, caso essa última seja uma réplica do FID. Isso, no entanto, segundo Clark *et al*[38] não remove os deslocamentos de fase indesejados e limitações da largura de banda associadas à instrumentação.

Ao invés disso, como alternativa, esses autores descrevem dois outros métodos de obtenção de espectros de banda larga por meio de ecos de spins (*spin echo spectroscopy*). Ambos consistem, basicamente, em se fazer uma varredura do espectro e obter informações sobre o mesmo a partir dos ecos de spin obtidos. O primeiro, proposto originalmente pelo próprio Clark[39] e discutido em detalhes por Avogadro *et.al*[40], denomina-se SEHS (*Spin Height Echo Spectroscopy*) e consiste em medir a amplitude dos ecos dos spins como uma função da freqüência ou do campo. O segundo consiste em se obter a integral das curvas correspondentes a esses ecos, daí o acrônimo SEIS (*Spin Echo Integration Spectroscopy*).

Neste trabalho, para a obtenção dos espectros, foi utilizado o método SHES com varredura da freqüência e detecção do sinal em quadratura. A amostra utilizada foi uma liga de $GdAl_2$, imersa em He líquido (T=4,2 K) e utilizada em outro trabalho [28]para comparação dos resultados, sendo as bandas obtidas correspondentes às freqüências do Alumínio. Foi feita uma varredura de frequências do espectrômetro no intervalo de 45 a 69 MHz, com passos de 0,1 MHz. Para cada frequência, foram medidos os máximos absolutos das curvas correspondentes aos ecos detectados em fase e quadratura - *u(t)* e *v(t)*, respectivamente. Essa operação é feita para compensar deslocamentos de fase entre os canais de recepção, à medida em que a frequência é varrida. Obtemos, então, a quantidade insensível à fase:

$$\varepsilon(\omega) = \sqrt{|u|^2_{máx} + |v|^2_{máx}} \qquad (36)$$

A figura seguinte mostra, para efeito de comparação, o espectro $\varepsilon(\omega)$ de ^{23}Al do $GdAl_2$ obtido tanto no espectrômetro LEAR com em um espectrômetro comercial da *VARIAN*. A partir desta figura, podemos observar que alguns detalhes do espectro estão associados a artefatos dos equipamentos.

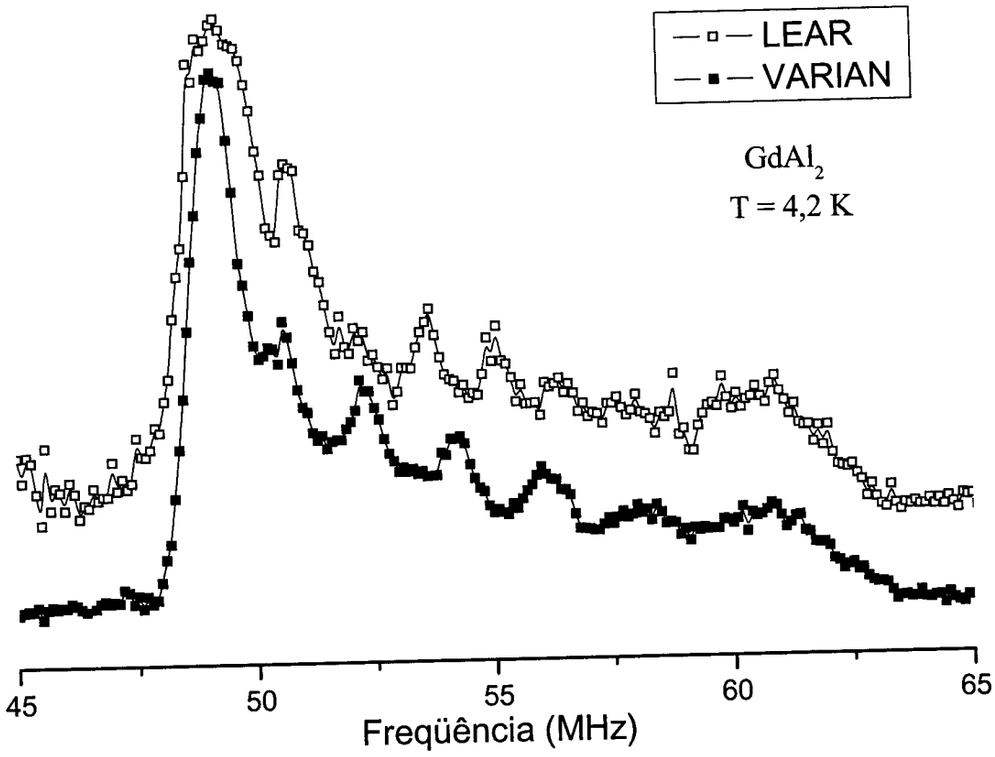


Figura 4-6: Espectros obtidos nos espectrômetros LEAR e VARIAN de uma amostra de $GdAl_2$.

4.3 As Oscilações Quadrupolares

Os experimentos com oscilações quadrupolares[41] foram realizados numa freqüência fixa de 49,2 MHZ, correspondente à maior intensidade do sinal, conforme os gráficos acima, e variações do tempo TE entre os pulsos de 10 a 50 μs, com incrementos de 0,1 μs.

Para cada TE, o osciloscópio adquiria 128 curvas, fazendo sua média. O programa de aquisição, em seguida, carregava a curva resultante dessa média e a armazenava em um

arquivo, sendo esta somada a outras carregadas previamente, correspondentes ao mesmo TE. Essa operação era repetida um certo número de vezes, escolhido pelo usuário, a fim de se aumentar a relação sinal-ruído. Após o término da aquisição, as curvas resultantes tinham sua amplitude determinada segundo o membro direito da equação (32) acima, e o gráfico construído em função de TE.

A **Figura 4-7** apresenta o resultado de um dos experimentos, para o qual foram feitas 8x128 aquisições para cada valor de TE.

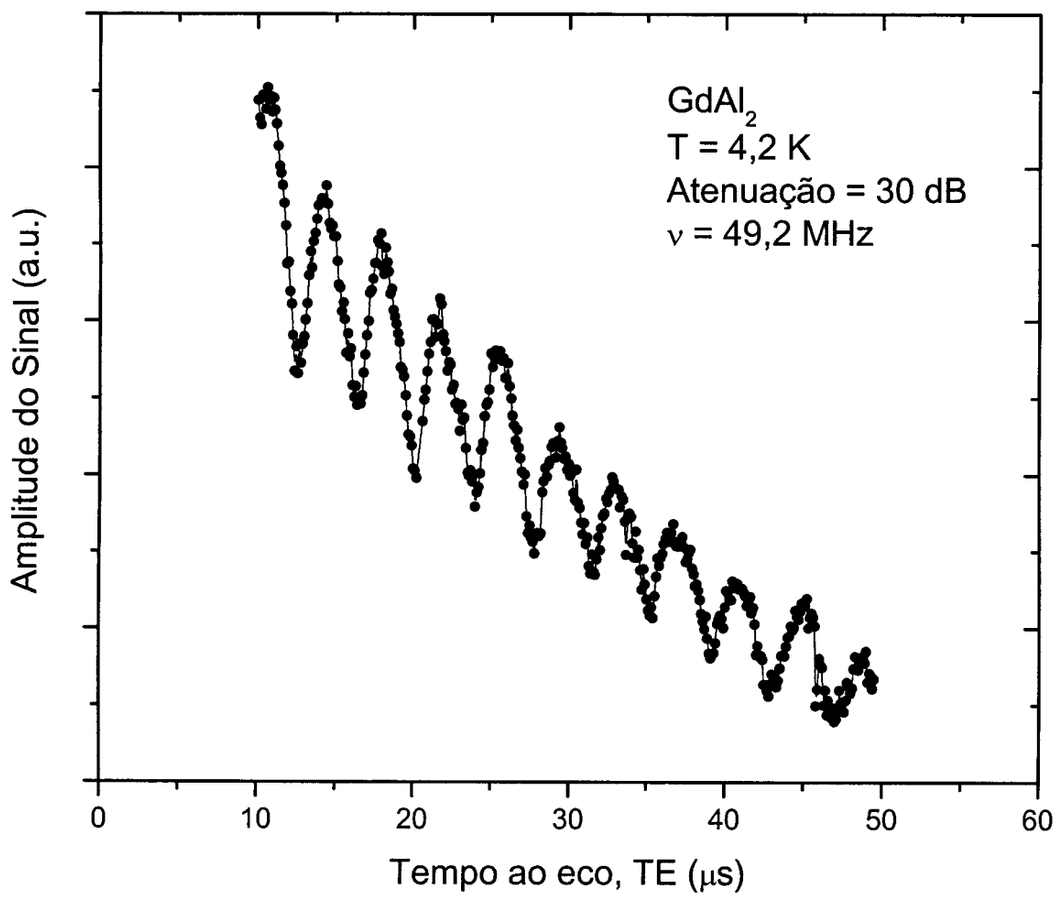


Figura 4-7: Oscilações quadrupolares obtidas pelo espectrômetro LEAR de uma amostra de $GdAl_2$.

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho envolveu a instalação de uma placa geradora de pulsos, (modelo PBDDS-II-100) da empresa *SpinCore* e um osciloscópio da empresa *Tektronix* (modelo TDS 1002), ambos controlados por um computador e acoplados ao sistema de transmissão e recepção de RF da *TecMag*. Embora o espectrômetro permita a implementação de técnicas de RMN de alta resolução de dupla-ressonância para o estudo de materiais no estado sólido (por exemplo, polímeros), os primeiros experimentos foram realizados em materiais magnéticos, os quais permitiram sua realização sem a utilização do magneto supercondutor. No momento, este espectrômetro encontra-se em fase de aprimoramento e testes de desempenho, o que permitiu a obtenção apenas de resultados preliminares, porém importantes em materiais magnéticos. Pretendemos também implementar técnicas de Ressonância Quadrupolar Nuclear, também realizadas sem campo magnético externo. Caso tenhamos sucesso com as mesmas, pretendemos iniciar a implementação de algoritmos de computação quântica teoricamente propostos recentemente na literatura. Para a realização de experimentos com campo magnético externo, serão implementados experimentos convencionais de RMN (ressonância simples e técnicas de relaxação) com spins abundantes (^{1}H, ^{7}Li, ^{13}P, ^{19}F, etc) Finalmente, para atingir o objetivo mais importante deste projeto, iniciaremos a implementação de técnicas de alta resolução de dupla ressonância e rotação da amostra em torno do ângulo mágico para a obtenção de espectros de núcleos raros (^{13}C, ^{29}Si, etc) em amostras sólidas, principalmente polímeros.

Anexos

Anexo 1 - Programa para Aquisição dos Dados

LeituraCíclica

```
import java.io.*;
import java.util.*;
import javax.comm.*;
import java.awt.*;
import java.awt.event.*;
import java.applet.Applet;
import java.awt.image.*;
import javax.swing.*;
import java.applet.*;

public class LeituraCiclica3 extends Canvas implements ActionListener,Runnable,
SerialPortEventListener, MouseListener{

boolean salva;
int apv=3;
int maxmed=10;
int sleeptime=6000;
int apvcont=1;
  static CommPortIdentifier portId;
  static Enumeration portList;
int nler;
```

```
int nmed=1;
static boolean pronto=false;
int comando=1;
int canal=1;

static TextField st=new TextField(""+0,8);
static TextField mm=new TextField(""+0,8);
static TextField apvf=new TextField(""+0,8);

int onda1[]=new int [2506];
int onda2[]=new int [2506];

static Dimension dim;

static Button comeca = new Button("comeca");
int x,y;

        Rectangle rect = new Rectangle(0, 0, 100, 50);
static  BufferedImage bi;
static  Graphics2D big;
static  int last_x, last_y;
static  boolean firstTime = true;
static  TexturePaint fillPolka, strokePolka;
static      Rectangle area;
static  boolean pressOut = false;
```

```
int contlf=0;

        static String[] guarda = new String[400];

static   File outputfile ;
static   FileWriter fw;
static   BufferedWriter fout;
//static desenha pale= new desenha(guarda);
byte[] readBuffer = new byte[2506];
   InputStream inputStream;
   InputStreamReader isr;
   OutputStream outputStream;
   SerialPort serialPort;
static   Thread readThread;
     static Frame f = new Frame("TDS-1002");
   public static void main(String[] args) {

      portList = CommPortIdentifier.getPortIdentifiers();
```


EESC-USP

```
    f.addWindowListener(new WindowAdapter() {

    public void windowClosing(WindowEvent e) {
                try{
                        fout.close();
                }
                catch(IOException ex)
                {

                }
                //readThread=null;
                System.exit(0);

                }

  });
  f.setSize(new Dimension(800,600));



  while (portList.hasMoreElements()) {
    portId = (CommPortIdentifier) portList.nextElement();
    if (portId.getPortType() == CommPortIdentifier.PORT_SERIAL) {
      if (portId.getName().equals("COM1")) {
      // if (portId.getName().equals("/dev/term/a")) {
        LeituraCiclica3 reader = new LeituraCiclica3();
```

```
                f.setLayout(null);
                reader.setBounds(10,60,790,500);
                f.add(reader);
                comeca.setBounds(10,30,60,20);
                mm.setBounds(80,30,40,20);
                st.setBounds(130,30,60,20);
                apvf.setBounds(200,30,40,20);
                f.add(comeca);
                f.add(mm);
                f.add(st);
                f.add(apvf);
            f.show();
        }
    }
}


}

    public void mouseClicked(MouseEvent me)
    {
        /*contlf=0;
        pronto=false;
        guarda[nler]="";
        System.out.println("mouse clicado");
```

```
            try {
                    String messageString = "acq:state stop\nmeasu:imm:sou
ch1\nmeasu:imm:typ maxi\nmeasu:imm:val?\nmeasu:imm:typ
mini\nmeasu:imm:val?\nmeasu:imm:typ mean\nmeasu:imm:val?\nacq:state run\n";
                    outputStream.write(messageString.getBytes());
        } catch (IOException e) {}*/
            //manda();


        }
        public void mouseExited(MouseEvent e){}
        public void mouseEntered(MouseEvent e){}
        public void mouseReleased (MouseEvent me) {}
        public void mousePressed (MouseEvent me) {}



    public LeituraCiclica3() {
                    comeca.addActionListener(this);
        guarda[0]="";
        nler=0;
      addMouseListener(this);
      try {
        serialPort = (SerialPort) portId.open("LeituraCiclica3App", 2000);
      } catch (PortInUseException e) {}
      try {
        inputStream = serialPort.getInputStream();
          //isr= new InputStreamReader(inputStream) ;
```

```
        outputStream = serialPort.getOutputStream();
        outputfile = new File("teste1.txt");
        fw= new FileWriter(outputfile);
        fout= new BufferedWriter(fw);

    } catch (IOException e) {}
        try {
        serialPort.addEventListener(this);
        } catch (TooManyListenersException e) {}
    serialPort.notifyOnDataAvailable(true);
    try {
        serialPort.setSerialPortParams(9600,
            SerialPort.DATABITS_8,
            SerialPort.STOPBITS_1,
            SerialPort.PARITY_NONE);
    } catch (UnsupportedCommOperationException e) {}
        readThread = new Thread(this);

}

        public void paint(Graphics g){
            update(g);
        }

        public void update(Graphics g){
```

```
            Graphics2D g2 = (Graphics2D)g;

        if(firstTime){
            Dimension dim = getSize();
            int w = dim.width;
            int h = dim.height;
            area = new Rectangle(dim);
                bi = (BufferedImage)createImage(w, h);
                big = bi.createGraphics();

                firstTime = false;
            }
            big.clearRect(0,0,800,600);
            big.setColor(Color.black);
            big.fillRect(0,0,800,600);
            big.setColor(Color.white);
            big.drawString("Escrevendo arquivo:",5,15);
            big.setColor(Color.red);
            big.drawString("teste1"+nmed+".txt",5,30);
            int zzx=apvcont+1;
            for (int i=6;i<2505;i++)
            {
                    big.drawLine((i*800)/2500,250-
(onda1[i]*250)/(128*(zzx)),((i+1)*800)/2500,250-(onda1[i+1]*250)/(128*(zzx)));
                    //big.drawLine((i*750)/2500,200-
(onda2[i]*2)/apv,((i+1)*750)/2500,200-(onda2[i+1]*2)/apv);
```

```
            }
            big.setColor(Color.green);
            for (int i=6;i<2505;i++)
            {
                    //big.drawLine((i*750)/2500,250-
(onda1[i]*500)/(128*(apvcont+1)),((i+1)*750)/2500,250-
(onda1[i+1]*500)/(128*(apvcont+1)));
                    big.drawLine((i*800)/2500,250-
(onda2[i]*250)/(128*(zzx)),((i+1)*800)/2500,250-(onda2[i+1]*250)/(128*(zzx)));
            }
            g2.drawImage(bi, 0, 0, this);
        }

        public void actionPerformed(ActionEvent evt)
        {

            if (evt.getSource()==comeca)
            {

                    apv=Integer.parseInt(apvf.getText());
                    if (apv<1) apv=1;
                    maxmed=Integer.parseInt(mm.getText());
                    if (maxmed<1) maxmed=1;
                    sleeptime=Integer.parseInt(st.getText());
                    if (sleeptime<7000) sleeptime=7000;
            readThread.start();
```

```
        }

    }


    public void manda()
    {

        contlf=0;
        pronto=false;
        if (comando==0)
            guarda[0]="";
        nler=0;
        //System.out.println("mouse clicado");
        try {
            String messageString="" ;
            if (comando==0)
            messageString = "acq:state stop\nmeasu:imm:sou ch1\nmeasu:imm:typ
maxi\nmeasu:imm:val?\nmeasu:imm:typ                mini\nmeasu:imm:val?\nmeasu:imm:typ
mean\nmeasu:imm:val?\nacq:state run\n";
            else if (comando==1)
            {
                if (canal==1)
            messageString = "acq:state stop\ndat:sou ch1\ndat:star 1\n dat:stop
2500\n dat:wid 1\n dat:encdg rib\n curv?\n";
                else
```

```
                    messageString = "dat:sou ch2\ndat:star 1\n dat:stop 2500\n dat:wid 1\n
dat:encdg rib\n curv?\nacq:state run\n";
                    }
                    outputStream.write(messageString.getBytes());
        } catch (IOException e) {}
        }

    public void run() {

        canal=1;
        while (nmed<=maxmed)
        {

            if (apv>1)
            for (apvcont=0;apvcont<apv-1;apvcont++)
            {

                //System.out.println("entrou aqui");
                manda();
            try {
              Thread.sleep(sleeptime);
            } catch (InterruptedException e) {}
            }
            salva=true;
            nmed++;
```


IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

```
            //System.out.println("vai salvar");
            manda();
        try {
          Thread.sleep(sleeptime);
        } catch (InterruptedException e) {}
            //salva=false;

        }
        try{
            fout.close();
        }
        catch(IOException e){}
        //System.exit(0);

    }

    public void serialEvent(SerialPortEvent event) {
      switch(event.getEventType()) {
      case SerialPortEvent.BI:
      case SerialPortEvent.OE:
      case SerialPortEvent.FE:
      case SerialPortEvent.PE:
      case SerialPortEvent.CD:
      case SerialPortEvent.CTS:
      case SerialPortEvent.DSR:
```

```
case SerialPortEvent.RI:
case SerialPortEvent.OUTPUT_BUFFER_EMPTY:
   break;
case SerialPortEvent.DATA_AVAILABLE:


          if(comando==0)
          {
         try {
                int numBytes=0;
            if (inputStream.available() > 0) {
               numBytes = inputStream.read(readBuffer);


            }
                for (int i=0;i<numBytes;i++)
                {
                System.out.print((char)readBuffer[i]);
                        if (readBuffer[i]==10)
                        {
                                contlf++;
                                guarda[nler]+=", ";
                        }
                        else
                                guarda[nler]+=""+((char)readBuffer[i]);
                        if (contlf==3)
                        {
```

```
                    nler++;
                    fout.write(guarda[nler-1]+"\n");
                    pronto=true;
                    repaint();

                }

            }
        } catch (IOException e) {}
        }
        else if (comando==1)
        {
        if (nler==2506) nler=0;
try {
        int numBytes=0;
if (inputStream.available() > 0) {
    numBytes = inputStream.read(readBuffer);
            //System.out.print("\n"+numBytes);

}
        for (int i=0;i<numBytes;i++)
        {
```

```
//if (readBuffer[i]==127) break;

//System.out.print((int)readBuffer[i]);
//System.out.print("\n");
//fout.write((int)readBuffer[i]+"\n");
//System.out.print(" "+nler);
if ((apvcont==0)||(apv==1))
{
    if (canal==1)
        onda1[nler]=(int)readBuffer[i];
    else
        onda2[nler]=(int)readBuffer[i];
}
else
{
    if (canal==1)
        onda1[nler]+=(int)readBuffer[i];
    else
        onda2[nler]+=(int)readBuffer[i];
}
//fout.write(10);
//fout.write(13);
//fout.flush();
nler++;
if (nler==2506)
```

```
{

        fout.close();
        //System.exit(0);
        pronto=true;

        //outputfile = new File("dadoslc\\teste1"+nmed+".txt");
        //fw= new FileWriter(outputfile);
        //fout= new BufferedWriter(fw);

        if (canal==1)
        {
            canal=2;
            manda();
        }
        else
        {
            repaint();
            if(salva)
            {

                outputfile = new File("dadoslc\\teste1"+(nmed-
1)+".txt");
                fw= new FileWriter(outputfile);
                fout= new BufferedWriter(fw);
```

```
                    for (int j=6;j<2506;j++)
                    {
                        fout.write(onda1[j]+" , "+onda2[j]+"\n");
                    }
                    fout.close();
                    salva=false;
                    //System.out.println("Salvou");
                    if(nmed>maxmed) System.exit(0);
                    //nmed++;
                }
                canal=1;

            }



            return;

        }
        //readBuffer[i]=127;
    }
    }
catch (IOException e) {}
    }
```

```
        break;
      }
    }
  }
}


/*

            else if (comando==1)
            {
            if (nler==2506) nler=0;
        try {
            int numBytes=0;
        if (inputStream.available() > 0) {
          numBytes = inputStream.read(readBuffer);
                    //System.out.print("\n"+numBytes);

        }
            for (int i=0;i<numBytes;i++)
            {
```

```
            //if (readBuffer[i]==127) break;

        //System.out.print((int)readBuffer[i]);
        //System.out.print("\n");
            fout.write((int)readBuffer[i]+"\n");
            //System.out.print(" "+nler);
            //guarda[nler]=(int)readBuffer[i];
            //fout.write(10);
            //fout.write(13);
            //fout.flush();
            nler++;
            if (nler==2506)
            {
                fout.close();
                //System.exit(0);
                pronto=true;

                outputfile = new File("dadoslc\\teste1"+nmed+".txt");
                fw= new FileWriter(outputfile);
                fout= new BufferedWriter(fw);
                repaint();
                return;

            }
            //readBuffer[i]=127;
```

```
            }
            }
        catch (IOException e) {}
            }

*/
```

Anexo 2 - Programa para Geração das Seqüências de Pulsos

```
import javax.swing.*;
import java.applet.*;
import java.awt.event.*;
import java.awt.*;
import java.lang.*;
import java.io.*;

public class PulsoApp extends Applet implements MouseListener, ActionListener

{
//String out2tar[];
File inputFile;
int sum;
Image g2;
Graphics bg;
Dimension dim;
```

```
TextField duracaoField;
int tes=0;
int selec=0;
int a;
int y;
int x;
int zoom=50;
int tam=130;
int onda[][]= new int[tam][2];
public void inicia()
{
        g2=createImage(600,600);
        bg=g2.getGraphics();
}


  public void init(String args[])


  {
        //out2tar = args;
        //System.out.println(args[0]);
        inputFile = new File(args[0]);
        for (int zz=0;zz<tam;zz++)
        {
                onda[zz][0]=0;
```

```
        onda[zz][1]=0;
    }
    try
    {
        FileReader fr = new FileReader (inputFile);
        //int aux1,aux2;
        BufferedReader br = new BufferedReader(fr);  //wrap the basic object
        int i=0;
        String aux1,aux2;
        if ((aux1=br.readLine())==null)
            selec--;
        aux2=br.readLine();
        onda[i][0]=Integer.parseInt(aux1);
        onda[i][1]=Integer.parseInt(aux2);
        System.out.println(" \n"+onda[i][0]);
        System.out.println(" "+onda[i][1]);
        i++;
        while (true)
        {

            aux1=br.readLine();
            aux2=br.readLine();
            if (Integer.parseInt(aux2)==0)
                break;
            onda[i][0]=Integer.parseInt(aux1);
```

```
                System.out.println(" \n"+onda[i][0]);
                onda[i][1]=Integer.parseInt(aux2);
                System.out.println(" "+onda[i][1]);
                i++;

            }
            selec+=i;
            fr.close();



        }
        catch (IOException e)
        {
        }
        a=0;



        addMouseListener(this);
        duracaoField = new TextField(""+0,8);
        //duracaoField.setBounds(10,10,60,20);
        add(duracaoField);
    Button button  = new Button("Fecha");
        Button ladoesq = new Button("Esq");
        Button ladodir = new Button("Dir");
        Button altera  = new Button("Alt");
```

```
        Button aumenta = new Button("Aum");
        Button diminui = new Button("Dim");
        dim=getSize();
      add(button);
      add(ladoesq);
      add(ladodir);
      add(altera);
      add(aumenta);
      add(diminui);
//System.out.println(""+23);

    }



    public void paint(Graphics g)

    {
        g.setColor(Color.white);
        g.clearRect(0,0,600,600);
        sum=0;
      g.drawOval(40, 40, 120, 150);
        for (int i=0; i<30; i++ )
        {
```

```
            if (onda[i][1]==0)
                break;
            g.setColor(Color.green);
            g.drawLine(sum/zoom,100-(onda[i][0]&1)*40,(sum+onda[i][1])/zoom,100-
(onda[i][0]&1)*40);
            g.drawLine(sum/zoom,200-(onda[i][0]&2)*20,(sum+onda[i][1])/zoom,200-
(onda[i][0]&2)*20);
            g.drawLine(sum/zoom,300-(onda[i][0]&4)*10,(sum+onda[i][1])/zoom,300-
(onda[i][0]&4)*10);
            g.drawLine(sum/zoom,400-(onda[i][0]&8)*5      ,(sum+onda[i][1])/zoom,400-
(onda[i][0]&8)*5);
            g.setColor(Color.blue);
            g.drawLine((sum+onda[i][1])/zoom ,50,(sum+onda[i][1])/zoom,410);
            sum+=onda[i][1];


            g.drawString(""+onda[i][1],sum+5,120);
        }
        g.setColor(Color.red);
        sum=0;
        for (int i=0;i<selec;i++)
        {
            sum+=onda[i][1];
        }
        g.drawLine(sum/zoom,100-(onda[selec][0]&1)*40,(sum+onda[selec][1])/zoom,100-
(onda[selec][0]&1)*40);
```

```
        g.drawLine(sum/zoom,200-(onda[selec][0]&2)*20,(sum+onda[selec][1])/zoom,200-
(onda[selec][0]&2)*20);
        g.drawLine(sum/zoom,300-(onda[selec][0]&4)*10,(sum+onda[selec][1])/zoom,300-
(onda[selec][0]&4)*10);
        g.drawLine(sum/zoom,400-(onda[selec][0]&8)*5     ,(sum+onda[selec][1])/zoom,400-
(onda[selec][0]&8)*5 );
        g.setColor(Color.black);
        g.fillRect(0,110,600,10);
        g.fillRect(0,210,600,10);
        g.fillRect(0,310,600,10);
        g.fillRect(0,410,600,10);



}
public void update(Graphics g)
        {
                paint(g);
        }

        public void mouseClicked (MouseEvent me)
        {
        x=me.getX();
        y=me.getY();

        //repaint();
```

```
a=0;
sum=0;
while (true)
{
        sum+=(onda[a][1]/zoom);
        if (sum>x)
                break;
        a++;
        if (onda[a][1]==0)
                break;
}
onda[selec][1]=(int)(Double.parseDouble(duracaoField.getText()));
if ((a!=selec))
{

        selec=a;

}
else
{
        if (y<115)
        {
                onda[selec][0]^=1;
                //System.out.println(""+onda[selec][0]);
        }
```

```
            else if (y<215)
            {
                onda[selec][0]^=2;
                //System.out.println(""+onda[selec][0]);
            }
            else if (y<315)
            {
                onda[selec][0]^=4;
                //System.out.println(""+onda[selec][0]);
            }
            else
            {
                onda[selec][0]^=8;
                //System.out.println(""+onda[selec][0]);
            }
        }
        duracaoField.setText(""+onda[selec][1]);
        repaint();

    }
        public void mouseEntered (MouseEvent me)
        {
        }
        public void mousePressed (MouseEvent me)
        {
```

```
        }
        public void mouseReleased (MouseEvent me)
        {
        }
        public void mouseExited (MouseEvent me)
        {
        }
public boolean action(Event evt, Object arg)

 {

   if (arg == "Fecha")
        {

                File outputFile = new File("outagain.txt");
                try
                {
                        FileWriter out = new FileWriter(outputFile);
                        FileWriter out2 = new FileWriter(inputFile);
                        int zx=0;
                        for (int i=0;i<tam;i++)
                        {
                        out2.write(""+onda[i][0]+"\n");
                        out2.write(""+onda[i][1]+"\n");
                        zx++;
```

```
                if (onda[zx][1]==0)
                        break;
            out.write(""+onda[i][0]+"\n");
            out.write(""+onda[i][1]+"\n");
                }

                out.write(""+0+"\n");
                out.write(""+0+"\n");
                out2.write(""+0+"\n");
                out2.write(""+0+"\n");
                out.write(""+onda[zx-1][0]+"\n");
                out.write(""+onda[zx-1][1]+"\n");
            out.close();
                out2.close();
        }
        catch (IOException e)
        {
        }

System.exit(0);
    }
    if (arg=="Esq")
    {
        if (selec!=0)
                selec--;
```

```
            duracaoField.setText(""+onda[selec][1]);
            repaint();
        }
        if (arg=="Dir")
        {
            if ((onda[selec][1]!=0)&&(selec!=29))
                selec++;
            duracaoField.setText(""+onda[selec][1]);
            repaint();
        }
        if (arg=="Alt")
        {
            onda[selec][1]=(int)(Double.parseDouble(duracaoField.getText()));
            repaint();
        }
        if (arg=="Aum")
        {
            onda[selec][1]+=1;
            repaint();
        }
        if (arg=="Dim")
        {
            onda[selec][1]-=1;
            repaint();
        }
```

```
    return true;

  }
      public void actionPerformed(ActionEvent evt)
      {
      }
  public static void main(String args[]) throws IOException
  {
      int p=10;
      int h=3;
      int g;
    PulsoApp app = new PulsoApp();
    Frame frame = new Frame("Pulso");
      app.inicia();
    app.init(args);
    app.start();
      g= p & h;
      System.out.println(""+g);
    frame.add("Center", app);
    frame.resize(600, 600);
    frame.show();
  }
}
```

Referências

(1) Kuhn, T. S. *Estrutura das Revoluções Científicas*, 3 ed.; Perspectiva: São Paulo, **1994.**

(2) Fisk, C. L.; Becker, E. D.; Khetrapal, C. L., *The Development of NMR*, In *Encyclopedia of NMR*, 1 ed.; Harris, P. K.; Grant, D. M., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester; Vol. 1, **1996.**

(3) Goudsmit, S. A.; *Pauli and Nuclear Spin*; Physics Today; *14*, 18, **1961.**

(4) Uhlenbeck, G. E.; Goudsmit, S. A.; *Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons*; Naturwissenschaften; *13*, 953, **1925.**

(5) Pauli, W.; *Zur Frage der theoretischen Deutung der Satelliten einiger Spektrallinien und ihrer Beeinflussung durch magnetische Felder*; Naturwissenschaften; *12*, 741, **1924.**

(6) Pauli, W.; *Zur Frage der Zuordnung der Komplexstruturtermein starken und in schwachen äusseren Feldern.*; Zeitschrift für Physik; *20*, 371, **1924.**

(7) Stern, O.; Gerlach, W.; *Das magnetische Moment des Silberatoms*; *9*, 353, **1922.**

(8) Stern, O.; Gerlach, W.; *Gerlach und Stern, Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung*; Zeitschrift für Physik; *9*, 349, **1922.**

(9) Stern, O.; *Ein Weg zur experimentellen Prüfung der Richtungsquantelung im Magnetfeld*; Zeitschrift für Physik; *7*, 249, **1921.**

(10) Rabi, I. I.; Millman, S.; Kusch, P.; Zacharias, J. R.; *The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Moments The Magnetic Moments of* $_3Li^6$, $_3Li^7$ *and* $_9F^{19}$; Physical Review; *55*, 526, **1939.**

(11) Rabi, I. I.; Kellog, J. M. B.; Ramsey, N. F.; Zacharias, J. R.; *The Magnetic Moments of the Proton and the Deuteron The Radiofrequency Spectrum of* H_2 *in Various Magnetic Fields*; Physical Review; *56*, 728, **1939.**

(12) Bloch, F.; *Nuclear Induction*; Physical Review; *70*, 460, **1946.**

(13) Bloch, F.; Hansen, W. W.; Packard, M.; *The Nuclear Induction Experiment*; Physical Review; *70*, 474, **1946.**

(14) Bloch, F.; Hansen, W. W.; Packard, M. E.; *Nuclear Induction*; Phys. Rev; *69*, 127, **1946.**

(15) Purcell, E. M.; Torrey, H. C.; Pound, R. V.; *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid*; Physical Review; *69*, 37, **1946.**

(16) Gil, V. M. S.; Geraldes, C. F. G. C. *Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e Aplicações*, 1 ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **1987.**

(17) Guimarães, A. P. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, 1 ed.; John Wiley & Sons: New York, **1998.**

(18) Kapusta, C.; Riedi, P.; Sikora, M.; al, e.; *NMR Probe of Phase Segregation in Electron Doped Mixed Valence Manganites*; Physical Review Letters; *84*, 4216, **2000.**

(19) Dirac, P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics*, 1 ed.; Claredon Press: Oxford, **1930.**

(20) Fukushima, E.; Roeder, S. B. W. *Experimental Pulse NMR - a Nuts and Bolts Approach*, 1 ed.; Addison-Wesley Publishing Company: Reading, **1981.**

(21) Morris, E. R.; Rees, D. A.; Robinson, C.; *Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure*; Journal of Molecular Biology; *138*, 349, **1980.**

(22) Slichter, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*, 3 ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1990.**

(23) Hahn, E. L.; *Spin Echoes*; Physical Review; *80*, 580, **1950.**

(24) Abragam, A. *Principles of Nuclear Magnetism*; Claredon Press: Oxford, **1961.**

(25) McCausland, M. A. H.; Mackenzie, I. S.; Advances in Physics; *28*, 305, **1979.**

(26) Oliveira, I. S.; Guimarães, A. P.; *Interações Hiperfinas*; Revista Brasileira de Ensino de Física; *22*, 353, **2000.**

(27) Guimarães, A. P.; *Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear ao Estudo de Materiais Magnéticos*; Revista Brasileira de Ensino de Física; *22*, 360, **2000.**

(28) Auccaise, R.; *Estudo das Oscilações na Amplitude do Eco de Spins no* ^{27}Al *e* ^{59}Co *em* $GdAl_2$ *e* $GdCo_2$ *em Função da Potência de Radiofreqüência*; Dissertação de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, **2003.**

(29) Bonagamba, T. J.; Panepucci, H.; *Variable-Low-Speed Magic-Angle Spinning. A Simple Method to Suppress Spinning Sidebands*; Journal of Magnetic Resonance A; *103*, 103, **1993.**

(30) Silva, E. G.; *Desenvolvimento da Técnica de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga para Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Nuclear*; Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, **1994.**

(31) Stejskal, E. O.; Memory, J. D. *High Resolution NMR in the Solid State: Fundamentals of CP/MAS*, 1 ed.; Oxford University Press: New York, **1994.**

(32) Vidoto, E. L. G.; *Processos de Melhoria da Relação Sinal-Ruído em um Sistema de Imagens por RMN de Ultra Baixo Campo Magnético*; Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, **1995.**

(33) Lowe, I. J.; Tarr, C. E.; *A fast recovery probe and receiver for pulsed nuclear magnetic resonance spectroscopy*; Journal of Physics E: Scientific Instruments; *1*, 340, **1968.**

(34) Bonagamba, T. J.; *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN*; Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, **1991.**

(35) Bonagamba, T. J.; *Supressão de Bandas Laterais em Experimentos de RMN com Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico*; Tese de Livre Docência, Instituto de Física de São Carlos, **1997.**

(36) Weber, G. D.; Riedi, P. C.; *Broad-Band NMR Spectrometer for the Study of Hyperfine Fields in Ferromagnetic Materials*; Journal of Physics E: Scientific Instruments; *14*, 1159, **1981.**

(37) Lord, J. S.; Riedi, P. C.; *A Swept Frequency Pulsed Magnetic Resonance Spectrometer with Particular Application to NMR of Ferromagnetic Materials*; Measurement Science and Technology; *6*, 149, **1995.**

(38) Clark, W. G.; Hanson, M. E.; Lefloch, F.; al, e.; *Magnetic Resonance Spectral Reconstruction Using Frenquency-Shifted and Summed Fourier transform*; Review of Scientific Instruments; *66*, 2453, **1995.**

(39) Clark, W. G.; *Pulsed Nuclear Resonance Apparatus*; Review of Scientific Instruments; *35*, 316, **1964.**

(40) Avogadro, A.; Bonera, G.; Vila, M.; *The Clark Method of Recording Lineshapes*; Journal of Magnetic Resonance; *35*, 387, **1979.**

(41) Chang, R. *Basic Principles of Spectroscopy*, 1 ed.; McGraw-Hill: New York, **1971.**