UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

DANIEL CESAR BRAZ

Instrumentação para RMN em campo externo nulo com
aplicação ao estudo de ligas de FeV no estado de ordenação
magnética

SÃO CARLOS

2010

DANIEL CESAR BRAZ

Instrumentação para RMN em campo externo nulo com
aplicação ao estudo de ligas de FeV no estado de ordenação
magnética

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada.
Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

São Carlos

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Braz, Daniel Cesar

Instrumentação para RMN em campo externo nulo com aplicação ao estudo das ligas FeV no estado de ordenação magnética / Daniel Cesar Braz; orientador Tito José Bonagamba.-- São Carlos, 2010.

165 p.

Dissertação (Mestrado em Ciência - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Instrumentação. 2. RMN em campo externo nulo. 3. FeV. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Daniel Cesar Braz

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada

Aprovado em: 07/04/2010

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp

Instituição: UFSM

Assinatura

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas

Instituição: UFES

Assinatura

Prof. Dr. Tito Jose Bonagamba

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, à minha esposa Isis, ao meu filho Danilo, ao meu orientador Prof. Dr. Tito José Bonagamba, aos meus pais e a todos que colaboraram de forma decisiva para a sua realização e para a conclusão de mais essa etapa em minha formação profissional.

AGRADECIMENTOS

Apesar da dificuldade em nomear a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, pois o reconhecimento e o agradecimento são ações extremamente importantes dentro de um trabalho que recebeu valorosas contribuições, declaro e registro aqui meus agradecimentos.

Agradeço primeiramente a **Deus e a seu filho Jesus** pela vida, pela saúde, pela força, pela orientação e pelas pessoas que colocaram em meu caminho.

De forma muito especial, agradeço ao meu orientador, **Prof. Dr. Tito José Bonagamba**, por acreditar em mim e no meu potencial dando-me a oportunidade de mostrar o meu valor em um momento muito difícil de mudança de orientador. Também o agradeço pela paciência, compreensão, dedicação e espírito de colaboração.

Agradeço profundamente e com amor à colaboração da **minha esposa Isis** na revisão da escrita desse trabalho. Agradeço também pela compreensão e por estar junto comigo enfrentando todas as dificuldades e motivando-me sempre. Agradeço também ao **meu filho Danilo** que me dá ainda mais força para continuar vencendo os desafios.

Agradeço de forma muito especial aos parceiros de trabalho **José Roberto Tozoni e Rodrigo de Oliveira Silva**, pela importante colaboração na realização dos experimentos, processamento e análise dos dados, e revisão do texto da dissertação. Sem a qual esse trabalho não seria possível. Também por suas amizades.

Agradeço ao **Prof. Dr. Stanislaw M. Dubiel da Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology , Krakow (Polônia)** e ao seu grupo pelas amostras de FeV cedidas para a realização desse trabalho.

Agradeço ao estagiário da InstruEng e bolsista do programa BITEC, **Fabio Augusto Liani**, por sua amizade e pela colaboração decisiva na construção do aparato para automação da medição em função da temperatura.

Agradeço à **InstruEng Projetos, Instrumentação e Equipamentos Especiais (São Carlos/SP)** pela colaboração na construção do aparato para automação da medição em função da temperatura.

Agradeço aos técnicos do grupo **João Gomes da Silva Filho, Odir Adolfo Canevarollo, José Carlos Gazziro** pela amizade e colaboração, e em especial ao técnico **Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim** cuja colaboração foi decisiva para a construção do aparato para automação da medição em função da temperatura, e do qual tive a felicidade de ser orientador de estágio em seu curso técnico.

Agradeço ao **Dr. Eng. Edson Luiz Gea Vidoto** por sua colaboração, orientação nas discussões e revisão do texto em relação à instrumentação para RMN.

Agradeço aos alunos **Alessandro Aguiar de Casto Sá, Arthur Gustavo de Araújo Ferreira, Guilherme Zampronio Alves** que colaboraram na construção do primeiro espectrômetro do laboratório para Ressonância Magnética Nuclear em campo externo nulo.

Agradeço aos meus pais, **Izabel de Souza Braz e Daniel Braz**, por terem me dado a oportunidade e as condições para buscar e trilhar o meu caminho na direção da realização dos meus sonhos.

Agradeço à minha irmã, **Paula de Souza Braz**, pelo apoio e pelas dificuldades que passamos juntos em nossa caminhada.

Agradeço ao meu sogro e sogra, **Geraldo Alves de Faria e Regina Izabel de Faria**, pelo importante apoio e aconselhamentos.

Agradeço a **todos os familiares e amigos** não citados que de alguma forma, ao longo do meu caminho até aqui, deram sua contribuição.

Agradeço aos demais alunos do Grupo de Ressonância Magnética Nuclear: **André Alves de Sousa, Mariane Barsi Andreeta, Bruno Barbagallo Fonseca, Marcel Nogueira d'Euridyce, Christian Rivera Ascona, Dr. Diogo de Oliveira Soares Pinto, Dr. Rubén Auccaise Estrada.**

Agradeço a **todos os professores do Instituto de Física de São Carlos – USP** que colaboraram com a minha formação.

Agradeço à secretaria do Grupo de Ressonância Magnética Nuclear, representada por **Nilzelí Aparecida Nery**, pelo pronto atendimento às minhas demandas enquanto aluno.

Agradeço à secretaria da Pós-graduação do Instituto de Física de São Carlos – USP, em especial ao **Silvio César Athayde** por sempre estar à disposição e pronto a atender às minhas demandas enquanto aluno.

Agradeço a **todos os demais professores** que ao longo de minha vida acadêmica colaboraram com a minha formação.

Agradeço aos **demais funcionários do Instituto de Física de São Carlos – USP.**

Agradeço ao **Instituto de Física de São Carlos – USP.**

Agradeço à **Universidade de São Paulo – USP.**

Agradeço às agências que financiaram direta e indiretamente esse projeto: **CAPES, CNPq, FIESP, FAPESP e FINEP.**

RESUMO

BRAZ, D. C. **Instrumentação para RMN em campo externo nulo com aplicação ao estudo de ligas de FeV no estado de ordenação magnética.** 2010. 165f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Esse trabalho foi motivado pela conjugação das necessidades do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear com as características técnicas do autor dessa dissertação. Havia a necessidade urgente no grupo da documentação e melhoria da instrumentação e do software de processamento dos dados já desenvolvidos para a realização de experimentos de Ressonância Magnética Nuclear em campo externo nulo. Ao longo do desenvolvimento desse trabalho, verificou-se a necessidade de novos desenvolvimentos, a saber: o desenvolvimento de um software para processamento dos dados e o desenvolvimento da automação do aparato de controle da temperatura dos experimentos (4,2 a 400 K). A partir do software para processamento dos dados desenvolvido em Matlab, é possível processar facilmente o sinal para reconstrução do espectro. O processamento dos dados pode ser feito por duas vias: integrando o sinal no domínio do tempo ou integrando sua Transformada Fourier (FT). Deste modo, o tempo de processamento dos dados foi consideravelmente reduzido. A automação do aparato para o controle da temperatura permite uma interação mais amigável com o sistema do criostato. Finalmente, o espectrômetro de RMN foi utilizado para o estudo de ligas de FeV na fase sigma. Esses experimentos foram realizados de modo a se observar os espectros dos núcleos de ^{51}V (10 – 100 MHz) e suas oscilações quadrupolares em função da concentração de Fe e da temperatura. Com esse estudo, pode-se confirmar que os espectros são relativos aos núcleos de ^{51}V . As intensidades das cinco linhas observadas são coerentes com as populações de átomos de V em cada um dos cinco sítios (A, B, C, D e E) cristalográficos, assim como determinado por Difração de Nêutrons. O acoplamento quadrupolar medido foi de aproximadamente 312 kHz para todos os sítios estudados.

Palavras-chave: Instrumentação. RMN em campo externo nulo. FeV.

ABSTRACT

BRAZ, D. C. **Instrumentation for zero-field NMR with application to study of FeV alloys in the ordered magnetic state.** 2010. 165f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

This work was motivated by the combination of the needs of the Nuclear Magnetic Resonance Laboratory with the technical features of the author of this dissertation. There was an urgent need in the group to document and improve the instrumentation and data processing software already developed to carry out the zero external magnetic field Nuclear Magnetic Resonance experiments. During the development of this work, it was verified the need for new developments, namely: development of software for data processing and development of automation of the apparatus used for the NMR experiments versus temperature. From the software developed for data processing, written in Matlab, it is easily possible processing the signal to reconstruct the spectrum. The data processing can be done in two ways: integrating the signal in the time domain or integrating its Fourier Transform. The processing time of the data was fast. The automation of the apparatus for controlling the temperature allows a more friendly interaction with the cryostat system. Finally, the NMR spectrometer was used to the study of FeV alloys in sigma phase. The experiments were performed to observe the ^{51}V spectra (10 MHz to 100 MHz) and their quadrupolar oscillations, versus of the Fe concentration and temperature. With this study, it was possible to confirm that the spectra are relative to the ^{51}V nuclei. The intensities of the five lines observed are coherent with the population of the V atoms in each of the five crystallographic site (A, B, C, D e E), as determined by Neutron Diffraction. The quadrupolar couplings measured were found to be approximately 312 kHz for all sites studied.

Keywords: Instrumentation. Zero-field NMR. FeV.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BITEC	–	Programa de Iniciação Científica e Tecnológica para Micro e Pequenas Empresas
RMN	–	Ressonância Magnética Nuclear
USP	–	Universidade de São Paulo
CAPES	–	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	–	Conselho Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FAPESP	–	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FINEP	–	Financiadora de Estudos e Projetos
FFT	–	Fast Fourier Transform
RMNz	–	Ressonância Magnética Nuclear em campo externo nulo
FIESP	–	Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
GCE	–	Gradiente de campo elétrico
FID	–	Free Induction Decay
RF	–	Radiofrequência
bcc	–	Body cubic centered
fcc	–	Face cubic centered
SRO	–	Short-range order
LEAR	–	Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução
IFSC	–	Instituto de Física de São Carlos
PC	–	Computador pessoal
NTNMR	–	Software da Tecmag para operação do espectrômetro Discovery (Tegmag)
SA	–	Signal Averager
SI	–	System Interface
MAS	–	Magic Angle Spinning
DSP	–	Digital Signal Processor
FIFO	–	First in – First Out
HF	–	High-frequency
DDDS	–	Dual Direct Digital Synthesizer

LPF	–	Low-pass filter
BPF	–	Band-pass filter
PLL	–	Phase locked loop
VCO	–	Voltage control oscillator
DBM	–	Double balanced mixer
RTD	–	Resistive temperature detector
RS232	–	Padrão de comunicação EIA RS-232C
GPIO	–	Padrão de comunicação IEEE-488 General Purpose Interface Bus
RMS	–	Root mean square
SEHS	–	Spin-echo height spectroscopy
SEIS	–	Spin-echo integration spectroscopy
FSS	–	Frequency step and sum
DN	–	Difração de nêutrons
cw	–	Continuous wave
FI	–	Frequência intermediária
AM	–	Amplitude modulada
FM	–	Frequência modulada
PS/C	–	Power splitter/combiner
NF	–	Noise figure
A/D	–	Analógico-digital
FPB	–	Filtro passa-baixa
TTL	–	Transistor-transistor logic
FPGA	–	Field-Programmable Gate Array

LISTA DE SÍMBOLOS

MHz	–	Megahertz
GHz	–	Gigahertz
mmt	–	Million metric tons
MB	–	Megabyte
dBm	–	Decibel relativo à 1 mW
dB	–	Decibel
Vp-p	–	Volt pico-a-pico
ppm	–	Parte por milhão
S/R	–	Relação sinal-ruído
Mc	–	Unidade de frequência equivalente a MHz

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	– Desdobramentos dos níveis de energia para um núcleo com valor de spin nuclear $I = 3/2$	40
Figura 3.1	– Partícula com massa m e carga q em movimento circular com raio de curvatura r , período de revolução T e momento angular J	42
Figura 3.2	– Representação de um vetor arbitrário $\vec{F}$ no sistema de coordenadas do laboratório (x, y, z) e no sistema de coordenadas girante (x', y', z')	44
Figura 3.3	– Diferença dos níveis de energia de um sistema com spin $I = 3/2$ na presença de um campo $\vec{B} = B_0 \vec{k}$	47
Figura 3.4	– Formação de eco de spins através de uma sequência de pulsos $\pi/2$ vista no sistema girante de coordenadas.....	56
Figura 3.5	– Diagrama de tempo da sequência de eco de spins.....	58
Figura 3.6	– Envoltória dos sinais de eco de spin e as suas amplitudes máximas	58
Figura 4.1	– Estrutura cristalográfica da célula unitária da fase σ	67
Figura 4.2	– Distribuição do campo hiperfino em função da concentração de V retirada de Nomura (1975) ³⁸	69
Figura 4.3	– Espectro de Fe com correção quadrática da frequência a temperatura de 4,2K em função da concentração de V retirado de Nomura (1975) ³⁸	69
Figura 4.4	– Espectro de $Fe_{(1-x)}V_x$ a temperatura de 4,2K retirado de Lutgmeier (1983) ⁴⁰	70
Figura 4.5	– Centro de gravidade do campo hiperfino do Fe e a posição da linha principal em função da concentração das impurezas Cr e V a temperatura de 4,2K. Dado retirado de Lutgmeier (1983) ⁴⁰	70

Figura 5.1	– Ilustração das abordagens de excitação da amostra.....	75
Figura 5.2	– Aparato experimental utilizado nos experimentos de RMNz. As caixas tracejadas indicam o nome dos conectores em cada equipamento.....	78
Figura 5.3	– Interface gráfica do software NTNMR (Tecmag). (a) Interface Principal e (b) Janela de Programação da Sequência de Pulsos. Figura retirada do manual do fabricante ⁵²	79
Figura 5.4	– Diagrama de blocos do Espectrômetro Discovery. Os nomes dos módulos foram mantidos em inglês para sua identificação no manual do equipamento ⁵³	81
Figura 5.5	– Comportamento do (a) ganho, (b) potência de saída e (c) figura de ruído em função da frequência para o amplificador de potência TIA-1000-1R8 (Mini-Circuits) ⁵⁴	84
Figura 5.6	– Representação 3D da sonda para experimentos de RMNz em temperatura fixa do LEAR (IFSC/USP).....	87
Figura 5.7	– Resposta em frequência da instrumentação utilizada em experimentos de RMNz com a sonda para temperatura fixa.....	88
Figura 5.8	– Diagrama esquemático elétrico da sonda na situação típica de uso, isto é, imersa em He (4,2 K) ou N (77 K) líquidos.....	90
Figura 5.9	– Representação 3D da sonda para experimentos de RMNz em temperatura variável do LEAR (IFSC/USP).....	92
Figura 5.10	– Diagrama esquemático elétrico da sonda de RMNz para temperatura variável na situação típica de uso, isto é, dentro do criostato.....	93
Figura 5.11	– Resposta em frequência da instrumentação utilizada em experimentos de RMNz com a sonda para temperatura variável. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.....	94
Figura 5.12	– Esquema (a) geral e (b) detalhado da montagem do aparato para medidas de RMN em função da temperatura. As setas em (a) indicam o sentido do fluxo de He. Figuras retiradas do manual do fabricante ⁶⁰	95

Figura 5.13	– Esquema detalhado do criostato modelo Spectrostat CF (OXFORD). Figura retirada do manual do fabricante ⁶⁰	98
Figura 5.14	– Esquema da automação do aparato para medidas de RMN em função da temperatura.....	99
Figura 5.15	– Formato das instruções do controlador ITC503 (OXFORD) ⁶²	100
Figura 5.16	– Atuador da válvula do regulador de vazão de He VC31 (OXFORD) ⁶¹	101
Figura 5.17	– Módulo de controle do atuador da válvula do regulador de vazão de He VC31 (OXFORD) ⁶¹	101
Figura 5.18	– Interface gráfica do software para operação da automação do aparato para temperatura variável.....	103
Figura 5.19	– Interface gráfica do software em ambiente MATLAB para processamento dos espectros de RMN.....	106
Figura 5.20	– (a) Coleção de 302 sinais adquiridos com 1024 pontos durante o experimento com excitação seletiva. (b) Parte real do sinal de RMN (aquisição 141) da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ com destaque para a região onde se localiza o eco de spin.....	107
Figura 5.21	– Fluxograma de execução do software para a realização do processamento dos espectros de RMN e das oscilações quadrupolares.....	108
Figura 5.22	– Parte real do (a) sinal de eco de spin da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ para a linha 40 MHz e com $\tau = 12,7 \mu s$ para seleção do (b) intervalo de integração.....	109
Figura 5.23	– Curva obtida a partir da integração dos sinais de eco em experimentos de oscilação quadrupolar. Curva integral (a) com e (b) sem o decaimento exponencial da intensidade.....	110
Figura 6.1	– Espectro adquirido da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ (azul) juntamente com a curva de calibração (preto) e o espectro corrigido (vermelho).....	113

Figura 6.2	– Espectros corrigidos da amostra $Fe_{(100-x)}V_x$ para $x = 34,4$ (verde); 39,9 (vermelho); e 47,9 (azul).....	114
Figura 6.3	– Espectros das amostras $Fe_{(100-x)}V_x$ para $x = 34,4$ (a); 39,9 (b); e 47,9 (c). As linhas azuis e vermelhas são os espectros, respectivamente, adquiridos e corrigidos.....	115
Figura 6.4	– Correlação entre as posições das linhas dos espectros e o momento magnético médio por átomo de Fe em função da quantidade de Fe presente nas amostras.....	119
Figura 6.5	– Espectros de RMNz da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ obtidos em diferentes temperaturas: (a) 20, (b) 40, (c) 60 e (d) 77 K.....	120
Figura 6.6	– Comportamento do pico central (vermelho) e do campo hiperfino médio (azul) em função da temperatura. Os pontos foram conectados para guiar os olhos. Os dados do campo hiperfino foram retirados de Cieslak et. al. (2009) ¹⁶	121
Figura 6.7	– Oscilações quadrupolares e seus espectros de frequências para excitação das linhas (a, b) D; (c, d) B; (e, f) C; (g, h) E. A grandeza τ significa tempo entre pulsos de excitação ou tempo ao eco.....	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	– Detalhes de algumas das várias fases e precipitados em aços inoxidáveis.....	66
Tabela 4.2	– Propriedades físicas dos elementos químicos presentes nas amostras ⁴⁴	71
Tabela 5.1	– Especificações elétricas do Amplificador de Potência TIA-1000-1R8 (Mini-Circuits) ⁵⁴	84
Tabela 5.2	– Vazão de He e temperatura desejada ⁶⁰	100
Tabela 6.1	– Parâmetros utilizados nos experimentos para obtenção dos espectros de $Fe_{(100-x)}V_x$	112
Tabela 6.2	– Melhores parâmetros obtidos do espectro de ⁵¹ V nas amostras investigadas à 4,2 K.....	117
Tabela 6.3	– Probabilidade Relativa de existência de núcleos de ⁵¹ V nos diferentes sítios (A, B, C, D, E) em uma célula unitária da liga de FeV na fase σ a partir de experimentos de RMNz e de difração de nêutrons (DN) ³⁴	118

SUMÁRIO

1	Introdução.....	29
2	Interações Hiperfinas.....	32
2.1	Introdução	32
2.2	Contribuição Dipolar Magnética	33
2.2.1	Componente intraiônica de campo magnético	33
2.2.2	Componente extraiônica de campo magnético	34
2.3	Contribuição Quadrupolar Elétrica.....	36
2.4	Contribuição Dipolar Magnética e Quadrupolar Elétrica Combinadas	39
3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	41
3.1	Introdução	41
3.2	Tratamento Clássico	42
3.3	Tratamento Quântico	46
3.4	Absorção da Energia e Diferença de Populações	49
3.5	Equações de Bloch.....	53
3.6	Eco de Spins.....	56
3.7	Oscilações Quadrupolares.....	59
3.8	RMN em Materiais Magnéticos.....	60
4	Liga Ferro-Vanádio (FeV).....	65
4.1	Introdução	65
4.2	A fase σ	66
4.3	Estudos anteriores	68
4.4	As amostras utilizadas	71
5	Instrumentação para RMN em campo externo nulo (RMNz)	73
5.1	Requisitos e os experimentos de RMNz realizados	73
5.2	Espectrômetro de RMNz	78
5.3	Amplificador de Potência	83
5.4	Sondas	85
5.4.1	Sonda para Temperatura Fixa	87
5.4.2	Sonda para Temperatura Variável.....	91
5.5	Aparato para Temperatura Variável e sua Automação	94

5.6	Metodologia e Software para Processamento dos Dados.....	104
6	Resultados Experimentais do FeV	111
6.1	Espectros	111
6.2	Oscilações Quadrupolares	122
7	Conclusões e Perspectivas	127
	REFERÊNCIAS	129
	APÊNDICE A – Arquitetura Básica de um Espectrômetro de Modo Pulsado	136
	APÊNDICE B – Esquemático do Circuito Principal do Módulo de Controle do Atuador	153
	APÊNDICE C – Código-fonte do firmware para controle do Atuador	154
	APÊNDICE D – Código-fonte do software para operação da automação do aparato de temperatura variável.....	158
	APÊNDICE E – Apresentação de Trabalhos, Artigos, Patentes e Orientações	159
	ANEXO A – Dados anteriores sobre as amostras utilizadas	161

1 Introdução

O estudo das interações hiperfinas¹⁻³ permite a obtenção de informações sobre a estrutura da matéria a nível nuclear, atômico e molecular. As interações hiperfinas envolvem multipolos magnéticos e elétricos nucleares. Os momentos de multipolo interagem com campos elétricos e magnéticos, gerados dentro da matéria ou por fontes externas, dando origem ao espectro hiperfino.

Do conjunto de interações hiperfinas, duas contribuições são principais: (1) a interação entre um campo magnético local e o momento magnético nuclear (interação dipolar magnética), e (2) a interação de um gradiente de campo elétrico com o momento quadrupolar do núcleo (interação quadrupolar elétrica).²⁻⁴

Em sistemas magneticamente ordenados (cerâmicos ou metálicos), a existência de campos magnéticos hiperfinos possibilita a obtenção de espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) sem a necessidade de aplicação de campos externos (RMNz). Isso ocorre devido à existência de fortes campos hiperfinos em núcleos como ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co e ¹³⁹La, ²⁷Al, entre outros.¹⁻⁷ Esse fato traz um enorme impacto do ponto de vista instrumental, pois possibilita a realização de estudos de uma ampla gama de materiais a custos reduzidos e sem perda significativa na qualidade das informações obtidas.

Devido à banda larga dos espectros de RMN em campo externo nulo de materiais magnéticos, existe a necessidade de desenvolvimento de instrumentação específica que envolve o conhecimento e aplicação de Física, técnicas de radiofrequência, aquisição e processamento de sinais.⁸⁻¹⁵

A instrumentação necessária para a medição dos espectros e das oscilações quadrupolares requer uma resposta idealmente plana, isto é não sintonizada, em um grande intervalo de frequências, variando de poucos MHz a GHz. Outra característica importante é o baixo fator de amplificação necessário para aquisição dos sinais de RMN em sistemas magneticamente ordenados, tendo em vista o alto fator de amplificação (η) do campo de RF aplicado que esses sistemas possuem. Nos domínios magnéticos, η varia no intervalo de 1 a 100, e nas paredes de 100 a 100000.² Sistemas como a liga binária FeV em sua fase sigma exibem essa característica.¹⁶

As ligas de FeV são componentes básicos de alguns tipos de aços fabricados, particularmente os aços do tipo inoxidáveis. Por sua resistência à corrosão sob elevadas temperaturas, esses tipos de aços são aplicados em grande quantidade nas indústrias química, petroquímica, construção civil, entre outras, para a fabricação de turbinas, aquecedores, trocadores de calor, tubulações, etc. A presença mínima da fase sigma nesses materiais causa deterioração das propriedades mecânicas e redução da resistência à corrosão sob elevadas temperaturas¹⁶ podendo trazer enormes riscos de segurança nas operações industriais e prejuízos financeiros.

Por esses motivos e pelo interesse científico, o estudo das ligas de FeV em sua fase sigma (σ) via RMNz pode contribuir para o melhor conhecimento das características e propriedades dessa fase, e estratégias poderão ser desenvolvidas visando o seu melhoramento.

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é de documentar e expor a instrumentação necessária para a realização de experimentos de RMNz que, em parte, foi desenvolvida pelo grupo, e a obtenção, através dessa técnica, dos espectros de RMN e das oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{51}V em algumas ligas de FeV na fase sigma em função da temperatura, e na correlação destes resultados com as propriedades físicas do material.

Ao longo do trabalho de estudo e documentação da instrumentação, verificou-se a necessidade de novos desenvolvimentos que foram adicionados ao conjunto de atividades, a saber: desenvolvimento de um software para processamento dos dados e desenvolvimento do aparato para automação da medição em função da temperatura. Essa última atividade contou com o financiamento do CNPq/FIESP através do programa BITEC em parceria com a empresa InstruEng Projetos, Instrumentação e Equipamentos Especiais (São Carlos/SP).

A apresentação do trabalho está estruturada da seguinte forma. O capítulo 2 apresenta os tipos de interação mais relevantes que contribuem para compreensão e análise das propriedades exibidas pelas amostras estudadas frente aos resultados obtidos. O conteúdo desse capítulo auxiliará nas discussões das medidas dos espectros e das oscilações quadrupolares das amostras.

O capítulo 3 apresenta o conceito de RMN, um breve histórico, os principais colaboradores e todo o formalismo clássico e quântico para o tratamento de um dos mais importantes fenômenos observados em materiais. Também apresenta a técnica de eco de spins, as interações quadrupolares e características específicas de RMN em materiais

magnéticos. São informações importantes que dão suporte à compreensão do fenômeno em que se baseia a técnica utilizada nesse trabalho.

O capítulo 4 apresenta com maiores detalhes o sistema estudado, a liga binária FeV e sua fase sigma, em termos das suas propriedades e trabalhos de estudo anteriores. Apresenta também as amostras estudadas nesse trabalho, o método de preparação realizado e demais informações pertinentes para sua reprodução em estudos futuros.

O capítulo 5 apresenta a instrumentação necessária para a realização de experimentos de RMNz e que foi desenvolvida pelo grupo. Está apresentado em detalhes o espectrômetro para RMNz, o aparato para automação da medição em função da temperatura, e finalmente, o software para processamento dos dados.

O capítulo 6 apresenta as medidas realizadas dos espectros e das oscilações quadrupolares das amostras estudadas. Também apresenta a discussão dos resultados obtidos e sua correlação com as propriedades físicas das amostras.

A apresentação do trabalho é encerrada com as conclusões e perspectivas futuras.

2 Interações Hiperfinas

Esse capítulo apresenta os tipos de interação mais relevantes que contribuem para o magnetismo da amostra estudada. Serão apresentadas as diversas contribuições para o campo hiperfino exibido pelas amostras, sendo as duas principais a interação dipolar magnética existente entre o momento de dipolo magnético e campo magnético, e a interação quadrupolar elétrica entre o momento de quadrupolo elétrico e o gradiente de campo elétrico (GCE).^{2,17}

2.1 Introdução

Entende-se por interações hiperfinas, as interações que envolvem multipolos magnéticos e elétricos nucleares. Momentos de multipolo interagem com campos elétricos e magnéticos, quer sejam gerados dentro da amostra, quer por fontes externas, dando origem ao espectro hiperfino. Em ordem de importância, das interações hiperfinas, as interações do tipo dipolar magnética e quadrupolar elétrica são as dominantes.

A interação hiperfina de origem magnética provém da interação entre os elétrons que circundam o núcleo e o campo magnético externo, gerando um campo que será denominado $\vec{B}$. Já a interação hiperfina de origem elétrica surge devido à distribuição não homogênea de campo elétrico ao redor do núcleo. É possível observar experimentalmente que as interações hiperfinas são muito mais fracas que as interações de troca.

Para núcleos isolados é possível definir um operador hamiltoniano das interações hiperfinas H_{hf} composto por duas partes: a contribuição dipolar magnética (H_d) e a contribuição quadrupolar elétrica (H_q) conforme a equação 2.1.

$$H_{hf} = H_d + H_q \quad (2.1)$$

Existem também as contribuições dos termos de maior ordem como octopolos e hexadecapolos elétricos, mas seus efeitos geralmente são irrelevantes em comparação com os termos dipolar magnético e quadrupolar elétrico.

2.2 Contribuição Dipolar Magnética

A contribuição dipolar magnética H_d tem, geralmente, intensidade maior que a contribuição quadrupolar elétrica. Sua intensidade é dada pela equação 2.2, na qual $\vec{\mu}_n$ é o momento magnético nuclear que interage com o campo magnético $\vec{B}$.

$$H_d = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B} \quad (2.2)$$

O campo magnético $\vec{B}$ é resultante das suas componentes intraiônica ($\vec{B}'$) e extraiônicas ($\vec{B}''$). A componente intraiônica é composta por campos magnéticos gerados pelos elétrons do próprio núcleo. Já as componentes extraiônicas podem ser os campos gerados pelos elétrons de núcleos vizinhos e/ou campos magnéticos de fontes externas.

2.1.1 Componente intraiônica de campo magnético

A componente intraiônica $\vec{B}'$ surge da influência da estrutura eletrônica do próprio átomo sobre o núcleo. O campo magnético sentido pelo núcleo é representado por

$$\vec{B}' = \vec{B}_L + \vec{B}_S + \vec{B}_C \quad (2.3)$$

O termo $\vec{B}_L$ é a principal contribuição da componente de $\vec{B}'$. Essa contribuição é gerada pelo movimento orbital dos elétrons e está presente em átomos com momento angular orbital $L \neq 0$.

O termo $\vec{B}_S$ é a contribuição de spin e é devida ao momento intrínseco de spin dos elétrons. O termo $\vec{B}_C$ é proveniente da influência de elétrons de camadas externas incompletas que interagem com os elétrons S das camadas internas completas. Isso cria um desequilíbrio na densidade eletrônica, que é chamado polarização de caroço.

2.1.2 Componente extraiônica de campo magnético

A componente extraiônica do campo magnético dada pela equação 2.4 possui várias contribuições que são efeitos de um campo externo aplicado ($\vec{B}_{ext}$), de elétrons de condução (metais) e de momentos magnéticos vizinhos ao redor do núcleo do átomo principal (átomo cujo núcleo é o objeto de estudo).

$$\vec{B}'' = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{dip} + \vec{B}_{ce} + \vec{B}_{orb} \quad (2.4)$$

O termo $\vec{B}_{dip}$ representa o campo dipolar. Nesse, concentram-se todas as interações dipolares de todos os momentos de dipolo magnéticos $\vec{\mu}_j$ que se localizam a uma distância $\vec{r}_j$ do núcleo.

O termo $\vec{B}_{ce}$ é o campo devido aos elétrons de condução. Para os metais, esse campo será o resultado da superposição de dois tipos de campo magnéticos, a saber:

$$\vec{B}_{ce} = k_0 \vec{B}_{ext} + \vec{B}_n \quad (2.5)$$

Nessa expressão, a parcela $k_0 \vec{B}_{ext}$ é proveniente da polarização dos elétrons de condução induzida pelo campo magnético externo. A constante k_0 é apenas uma constante de proporcionalidade. Já a parcela $\vec{B}_n$ é proveniente da polarização dos elétrons de condução pelos momentos magnéticos dos átomos vizinhos.

Voltando à equação 2.4, o termo $\vec{B}_{orb}$ representa o efeito do momento orbital dos átomos vizinhos.

Para o objeto de estudo desse trabalho, será considerado que todas as contribuições de $\vec{B}$ podem ser projetadas ao longo da direção do momento angular J . Sendo assim, a interação do campo hiperfino magnético total será dada pela seguinte expressão:

$$H_d = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B} = A \left(\vec{J} \cdot \vec{I} \right) \quad (2.6)$$

Sendo que

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_n &= g\mu_B \vec{I} \\ \vec{B} &= -\frac{A}{g\mu_B} \vec{J} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Na equação 2.7, $\vec{I}$ é o operador de spin nuclear, A é constante de acoplamento hiperfino magnético, g é o fator giromagnético¹ e μ_B é o magneton de Bohr ($5,0584 \cdot 10^{-27}$ J/T ou $3,15245 \cdot 10^{-8}$ eV/T).

Sabendo-se da relação $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ e relacionando a primeira expressão da equação 2.7 vem uma relação interessante entre constantes físicas:

$$\gamma\hbar = g\mu_B \quad (2.8)$$

2.3 Contribuição Quadrupolar Elétrica

A contribuição quadrupolar elétrica H_q do operador hamiltoniano das interações hiperfinas H_{hf} resulta da interação entre um gradiente de campo elétrico e o momento de quadrupolo elétrico do núcleo. De forma a facilitar o tratamento e entendimento sobre a origem do termo quadrupolar será usado o análogo clássico para compreensão do ponto de vista quântico.

O tratamento será iniciado a partir da energia de interação entre um potencial elétrico $V(\vec{r})$ e uma distribuição de cargas volumétrica arbitrária $\rho(\vec{r})$. Fazendo a expansão do potencial elétrico em termos de uma série de Taylor na origem de coordenadas, obtém-se à seguinte equação:

$$E_{\text{int}} = V(0) \int \rho d\tau + \sum_i V_i \int x_i \rho d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{ij} V_{ij} \int x_i x_j \rho d\tau + O(V_{ijk}) \quad (2.9)$$

A primeira parcela da equação 2.9 representa o potencial $V(\vec{r})$ interagindo com a energia eletrostática de uma carga pontual. Para o tratamento que estamos fazendo, essa parcela não é importante, pois o objetivo é analisar a diferença dos níveis de energia Zeeman.

A segunda parcela envolve o momento de dipolo elétrico da distribuição de cargas do núcleo. Essa parcela não será considerada, pois o centro de massa e o centro de cargas coincidem.

A terceira parcela é o tensor momento de quadrupolo elétrico Q_{ij} que é dado por

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho d\tau \quad (2.10)$$

Sabendo-se que o potencial $V(\vec{r})$ satisfaz a que a equação de Laplace, têm-se:

$$E_{\text{int}} = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} \quad (2.11)$$

Considerando o Teorema de Wigner- Eckart,⁵ é possível obter o hamiltoniano de interação quadrupolar da seguinte forma:

$$H_q = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} \left[\frac{3}{2} \left(\vec{I}_j \vec{I}_j + \vec{I}_j \vec{I}_i \right) - \delta_{ij} \left(\vec{I} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

Entretanto, o operador H_q depende da simetria do potencial. Para o caso de $V(\vec{r})$ com simetria axial em torno da direção z , todas as componentes de $\vec{I}$ se anulam à exceção da componente na direção z . Portanto, a contribuição quadrupolar para o operador será descrita da seguinte forma:

$$H_q = A \left[3I_z^2 - \left(\vec{I} \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

Nessa expressão, A é o parâmetro de interação quadrupolar definido da seguinte forma:

$$A = \frac{1}{4} \frac{eQ}{I(2I-1)} V_{zz} \quad (2.14)$$

Nessa expressão, têm-se:

$$V_{zz} = eq$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.15)$$

A grandeza η é o parâmetro de assimetria e a grandeza V_{zz} é o gradiente de campo elétrico (GCE) na direção z . A relação de intensidade² entre os gradientes nas demais direções cartesianas e o gradiente na direção z é dada por:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (2.16)$$

Dessa forma, os níveis de energia Zeeman são da seguinte forma:

$$E_q^M = A \{ 3M^2 - I(I+1) \} \quad (2.17)$$

Nessa expressão, M representa o conjunto dos autovalores do operador I_z , e seus valores possíveis são $M = -I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I$, sendo I o número quântico de spin nuclear. Pode-se observar a partir da equação 2.17, que os níveis de energia $E_q^M = E_q^{-M}$ possuem o mesmo valor, portanto, mostra-se que os estados $|I, M\rangle$ e $|I, -M\rangle$ são degenerados. Assim, os espectros de RMN mostram $2I+1$ linhas, sendo I o valor de spin do núcleo em análise, com valores de separação $\Delta\nu = 2a$.

No tratamento dado, verificamos somente as variações do potencial ao longo da direção z , no entanto, ocorrem variações também nas direções x e y . Para esses casos, os operadores I_x e I_y são considerados no hamiltoniano quadrupolar, que será dado da seguinte forma:

$$H_q = A \left\{ \left[3I_z^2 - \left(\vec{I} \right)^2 \right] + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right\} \quad (2.18)$$

2.4 Contribuição Dipolar Magnética e Quadrupolar Elétrica Combinadas

Da definição de interação hiperfina como superposição de duas contribuições conforme 2.18, têm-se:

$$H_{hf} = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B} + A \left\{ \left[3I_z^2 - \left(\vec{I} \right)^2 \right] + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right\} \quad (2.19)$$

Considerando-se que o campo magnético é paralelo à direção do eixo z , tornando o parâmetro de assimetria η nulo, chega-se a:

$$H_{hf} = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B} + A \left\{ \left[3I_z^2 - \left(\vec{I} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.20)$$

Analisando a expressão acima, percebe-se que o hamiltoniano H_{hf} será diagonal e os autovalores serão dados por:

$$E^M = -g\mu_n BM + A \{ 3M^2 - I(I+1) \} \quad (2.21)$$

Nessa expressão, M pode ter os seguintes valores $-I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I$. Analisando-se essa expressão, o primeiro termo $-g\mu_n BM$ representa a energia da contribuição dipolar magnética. O segundo termo $A \{ 3M^2 - I(I+1) \}$ representa a contribuição quadrupolar elétrica, que dá origem aos desdobramentos dos níveis de energia conforme ilustra a figura 2.1.

Figura 2.1 – Desdobramentos dos níveis de energia para um núcleo com valor de spin nuclear $I = 3/2$

3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Esse capítulo apresenta o conceito de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), um breve histórico, os principais colaboradores e todo o formalismo clássico e quântico para o tratamento de um dos mais importantes fenômenos observados em materiais. Também apresenta a técnica de eco de spins, as interações quadrupolares e características específicas de RMN em materiais magnéticos. São informações importantes que dão suporte à compreensão do fenômeno em que se baseia a técnica utilizada nesse trabalho.

3.1 Introdução

A Ressonância Magnética é um fenômeno observado em sistemas magnéticos que possuem simultaneamente momento magnético e momento angular. O termo ressonância implica em estar em sintonia com a frequência natural de oscilação do sistema magnético, neste caso, correspondente à frequência de precessão do momento magnético nuclear em um campo magnético externo estático, comumente denominado B_0 .

Uma das razões para o grande impacto da RMN na Física é a possibilidade de fornecer informações sobre as propriedades e processos em materiais ao nível atômico, tais como dinâmica molecular, interações entre campos magnéticos e elétricos com as diversas partes que compõem a amostra, ligações específicas entre átomos, velocidade de consumo de reagentes em reações químicas (formação de compostos), mobilidade de moléculas, etc.

Estudos realizados por alguns pesquisadores nas décadas de 40 e 50 foram fundamentais para o início do desenvolvimento da técnica de RMN. Estudos realizados por Bloch¹⁹⁻²⁰ e seus colaboradores na Universidade de Stanford, simultaneamente e independentemente por Purcell²¹ e colaboradores na Universidade de Harvard, culminaram na formulação de equações conhecidas como Equações de Bloch, que descrevem a evolução

temporal da magnetização durante um experimento de RMN. Por esses estudos, Bloch e Purcell foram agraciados com o prêmio Nobel de Física em 1952.

Em 1950, Hahn⁴ aplicou um pulso de RF a um sistema de núcleos em estado de equilíbrio, e após um tempo de relaxação, novamente aplicou um segundo pulso. Depois de aproximadamente o dobro do tempo de relaxação foi percebido um sinal de resposta, o qual foi denominado eco de spins. Este método tornou-se importante para estudos em diversas áreas como medicina, biologia e estudo de materiais.

Particularmente em estudo de materiais, diversos são os exemplos de trabalhos mostrando a grande aplicação da RMN para a caracterização de materiais ferromagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, etc.^{5-7, 18,23-27}

O fenômeno em que se baseia a RMN pode ser explicado com base em princípios da mecânica quântica. Porém, para melhor compreensão de algumas idéias, é válida a busca por analogias da mecânica clássica.

3.2 Tratamento Clássico

O tratamento é iniciado com uma situação simples de uma partícula de massa m e carga q se movimentando em uma trajetória circular de raio r , com período T e momento angular $\vec{J}$, conforme ilustrado na figura 3.1.

Figura 3.1 – Partícula com massa m e carga q em movimento circular com raio de curvatura r , período de revolução T e momento angular J

Para essa situação, pretende-se relacionar o momento magnético $\vec{\mu}$ com o momento angular $\vec{J}$ da partícula. Ao se movimentar com uma velocidade tangencial v , a partícula carregada gera uma corrente i no sentido do movimento. Assim, o momento magnético e o momento angular têm a mesma direção. Calculando o momento angular da partícula através da equação 3.1.

$$J = mvr = m \frac{2\pi r}{T} r = m \frac{2\pi r^2}{T} \quad (3.1)$$

Já o momento magnético pode ser obtido através da relação expressa pela equação 3.2 na qual A é a área compreendida pela trajetória circular da partícula.

$$\mu = iA = \frac{q}{T} \pi r^2 \quad (3.2)$$

Com essas informações, cumpre-se a motivação inicial de relacionar o momento magnético com o momento angular (equação 3.3).

$$\mu = \frac{q}{2m} J \quad (3.3)$$

O fator de proporcionalidade entre o momento magnético e o momento angular é denominado fator giromagnético γ (equação 3.4). A partir do sinal do fator giromagnético, que depende diretamente do sinal da carga elétrica da partícula, é possível determinar a relação entre os sentidos do momento magnético e do momento angular.

$$\gamma = \frac{q}{2m} \quad (3.4)$$

A equação 3.3 pode ser reescrita em termos do fator giromagnético chegando-se a forma final da equação (equação 3.5) que relaciona o momento magnético e o momento angular da partícula na situação proposta.

$$\mu = \gamma J \quad (3.5)$$

Prosseguindo com o tratamento clássico do fenômeno de RMN, seja considerada a situação anterior com a aplicação de um campo magnético estático B . O torque N aplicado à partícula por esse campo é dado por

$$N = \frac{dJ}{dT} = \mu \times B \quad (3.6)$$

Pode-se reescrever esta equação utilizando a equação 3.5 obtida anteriormente

$$\frac{d\mu}{dt} = \mu \times \gamma B \quad (3.7)$$

Para resolução dessa equação diferencial, a estratégia a ser utilizada envolve uma transformação de sistema de coordenadas. Esse novo sistema de coordenadas (x', y', z') , conhecido na literatura como sistema de coordenadas girante, gira com velocidade angular Ω . Portanto, nessa nova situação têm-se dois sistemas de coordenadas: um fixo com coordenadas (x, y, z) que está associado ao laboratório, e um girante com coordenadas (x', y', z') , conforme ilustrado na figura 3.2.⁶

Figura 3.2 – Representação de um vetor arbitrário $\vec{F}$ no sistema de coordenadas do laboratório (x, y, z) e no sistema de coordenadas girante (x', y', z') . Os eixos z e z' são coincidentes e enquanto o primeiro é fixo, o segundo gira com velocidade angular Ω em relação ao primeiro. Portanto os eixos x, x', y, y' são coplanares

Um vetor $\vec{F}$ qualquer a ser representado em qualquer um dos sistemas de coordenadas, pode ser expresso da seguinte forma

$$\vec{F}(t) = F_x(t) \vec{i} + F_y(t) \vec{j} + F_z(t) \vec{k} \quad (3.8)$$

Derivando $\vec{F}$ em função do tempo

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = \frac{\delta\vec{F}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{F} \quad (3.9)$$

Na equação 3.9, $\frac{\delta\vec{F}}{\delta t}$ representa a derivada temporal de $\vec{F}$ no sistema de coordenadas girante. Como $\vec{F}$ é um vetor arbitrário, pode-se definir o operador dado pela expressão 3.10 que pode ser aplicado a qualquer vetor

$$\frac{d}{dt} = \frac{\delta}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \quad (3.10)$$

Aplicando-se esse operador ao momento magnético $\vec{\mu}$ e com a equação 3.5 obtêm-se as seguintes relações

$$\gamma \vec{\mu} \times \vec{B} = \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu} \quad (3.11)$$

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \gamma \left(\vec{B} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \right) \quad (3.12)$$

Assim, chega-se à expressão 3.13 na qual $\vec{B}_{ef}$ representa a superposição do campo magnético $\vec{B}$ e um campo fictício adicional que aparece quando observamos o sistema do sistema de coordenadas girante.

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}_{ef} \quad (3.13)$$

Quando $\vec{B}_{ef} = \vec{0}$ e $\vec{B} = B_0 \vec{k}$ obtemos:

$$B_0 = -\frac{\Omega}{\gamma} \Rightarrow \Omega = -\gamma B_0 \quad (3.14)$$

Sendo Ω conhecido como frequência de Larmor. Será demonstrado que está é a frequência de ressonância do sistema, neste caso a partícula na situação ilustrada na figura 3.1 com a aplicação do campo magnético estático B .

3.3 Tratamento Quântico

Estando o momento magnético μ do sistema em estudo na região do espaço onde há a existência de um campo magnético B , a hamiltoniana associada é dada por:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.15)$$

Lembrando que $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ e que $\vec{J} = \hbar \vec{I}$ e considerando $\vec{B} = B_0 \vec{k}$, têm-se

$$H = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (3.16)$$

Com autovalores $E_m = -m\gamma\hbar B_0$ de acordo com a equação de Schrödinger independente do tempo ($H\psi = E\psi$), sendo m os autovalores do operador momento angular I_z , com $m = -I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I$.

Sob a ação de uma onda eletromagnética com energia igual a $\hbar\omega$ por fóton e aplicando-se o princípio da conservação da energia, a diferença de níveis energéticos ΔE deve ser $\hbar\omega$ com $\Delta E = E_{m+1} - E_m$ para que haja absorção de energia. Essa diferença é exatamente a diferença das energias de Zeeman para dois níveis de energia próximos, como ilustrado no diagrama da figura 3.3 para um sistema com spin $I = 3/2$.

Figura 3.3 – Diferença dos níveis de energia de um sistema com spin $I = 3/2$ na presença de um campo $\vec{B} = B_0 \vec{k}$

Com a energia ΔE deve ser $\hbar\omega$ com $\Delta E = E_{m+1} - E_m$ para que haja absorção de energia.

Assim, a frequência natural de oscilação do sistema, ou frequência de ressonância, é dada pela equação 3.17 que corresponde à equação 3.14.

$$\omega = -\gamma B_0 \quad (3.17)$$

Supondo duas funções de onda ψ e ϕ que respeitam a equação de Schrödinger dependente do tempo, têm-se:

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= H\psi \\
-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= H\phi
\end{aligned}
\tag{3.18}$$

E supondo um operador $\vec{F}$ não dependente do tempo explicitamente, têm-se:

$$\frac{d}{dt} \int \phi^* \vec{F} \psi d\tau = \int \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial t} \vec{F} \psi + \phi^* \vec{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\tau
\tag{3.19}$$

Substituindo em 3.19 as equações 3.18, vem:

$$\frac{d}{dt} \int \phi^* \vec{F} \psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \phi^* \left(H \vec{F} - \vec{F} H \right) \psi d\tau
\tag{3.20}$$

Sendo o termo do lado direito da equação identificado como o comutador entre o hamiltoniano H e o operador $\vec{F}$, têm-se:

$$\frac{d}{dt} \int \phi^* \vec{F} \psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \phi^* [H, \vec{F}] \psi d\tau
\tag{3.21}$$

Definindo $\vec{F}$ da seguinte forma:

$$\int \phi^* \frac{d\vec{F}}{dt} \psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \phi^* \vec{F} \psi d\tau
\tag{3.22}$$

Comparando a equação 3.20 com a equação 3.21 e considerando o fato de que a derivada temporal de $\vec{F}$ se anula, $\vec{F}$ pode ser considerado com um símbolo definido pela equação 3.22, isto é:

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \vec{F}] \quad (3.23)$$

Agora, pode-se calcular a derivada temporal dos valores esperados dos operadores μ_x, μ_y, μ_z . Para isso, será considerado o campo magnético aplicado na direção z . Com o hamiltoniano dado pela equação 3.16, utilizando a relação de comutação entre as componentes do operador momento angular I ,¹⁷ e substituindo na equação anterior, chega-se à seguinte equação:

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{I} \times \gamma \vec{B} \quad (3.24)$$

Com componentes,

$$\begin{aligned} \frac{dI_x}{dt} &= \gamma B_0 I_y \\ \frac{dI_y}{dt} &= -\gamma B_0 I_x \\ \frac{dI_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (3.25)$$

Sabendo-se que $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$, obtêm-se as equações de valores esperados para a magnetização, pois $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$, e que são válidas para quaisquer campos magnéticos

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} \quad (3.26)$$

3.4 Absorção da Energia e Diferença de Populações

Para compreensão do processo de absorção de energia e sua relação com a diferença de população entre os níveis de energia de um sistema de spins, considere, por simplicidade, um sistema de spin $I = 1/2$. Portanto, trata-se de um sistema com apenas dois níveis de energia. Como há muitos núcleos numa amostra macroscópica, pode-se especificar o número de spins nos dois estados m como N_+ para o spin $+1/2$ e N_- para o spin $-1/2$.

O número total de spins N é constante, mas a aplicação de um campo alternado (e.g. campo de RF) causa uma alteração nas populações dos estados. Isto é, N_+ e N_- mudam em resposta à excitação realizada. A probabilidade de se induzir uma transição do estado N_+ para o N_- em função do tempo denota-se W_{+-} . E a probabilidade de ocorrer a transição inversa é W_{-+} . Com isso, a equação diferencial que descreve a dinâmica de mudanças na população N_+ é escrita como:

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{-+} - N_+ W_{+-} \quad (3.27)$$

Supondo que a probabilidade de transição de um spin no estado N_+ para o N_- seja a mesma que do estado N_- para o N_+ , têm-se, portanto, $W_{+-} = W_{-+} = W$, desta maneira a equação (3.27) pode ser reescrita como:

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) \quad (3.28)$$

Definindo-se uma nova variável $n = N_+ - N_-$, a diferença entre as populações dos dois níveis de energia, as duas variáveis N_+ e N_- podem ser substituídas pelas variáveis N e n , de acordo com as equações:

$$\begin{aligned} N &= N_+ + N_- \\ n &= N_+ - N_- \end{aligned} \quad (3.29)$$

Dessa forma:

$$\begin{aligned}
N_+ &= \frac{1}{2}(N+n) \\
N_- &= \frac{1}{2}(N-n)
\end{aligned}
\tag{3.30}$$

Substituindo a equação (3.30) na equação (3.28), têm-se:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \tag{3.31}$$

A solução desta equação diferencial é um decaimento exponencial:

$$n = n(0)e^{-2Wt} \tag{3.32}$$

Na qual $n(0)$ é o valor de n em $t = 0$. Nota-se que se inicialmente há uma diferença na população dos níveis, ela pode eventualmente desaparecer sob a ação de transições entre eles. A taxa de absorção de energia dE/dt é dada pela subtração entre número de spins que vão do estado de menor energia para o de maior energia em relação ao tempo e o número de spins que decaem emitindo energia:

$$\frac{dE}{dt} = N_+W\hbar\omega - N_-W\hbar\omega = nW\hbar\omega \tag{3.33}$$

Portanto, para uma absorção interna de energia, n deve obrigatoriamente ser não nulo; o que significa que há uma diferença entre as populações. Vemos que quando o estado de maior energia é mais populoso que o estado de menor energia, a absorção interna de energia é negativa – o sistema fornece mais energia do que recebe.

Nota-se que se o estado de menor energia estivesse completamente cheio, a absorção de energia ressonante seria interrompida não ocorrendo ressonância. Uma dificuldade ainda maior é alcançada se for assumida a condição em que $W = 0$, ou seja, sem excitação por um campo alternado. Sob essa condição, as equações resultariam em $dN_+/dt=0$. As populações não podem ser mudadas.

Por outro lado, se um campo de estático for aplicado a um material desmagnetizado, espera-se que ele se torne magnetizado. O alinhamento preferencial dos momentos magnéticos paralelamente ao campo magnético corresponde a N_+ sendo maior que N_- . (N_- representaria perfeitamente a polarização, um estado que não se esperaria a uma temperatura finita acima do zero absoluto). O processo de magnetização de uma amostra desmagnetizada, portanto, necessita uma quantidade de transições internas do estado de maior energia para o de menor energia.

No processo, os spins ganham energia. Isto é, pode-se dizer que há uma transferência de calor. Portanto deve haver outro sistema para se trocar energia. Uma grande diferença das populações pode ser eventualmente encontrada. Isso dependerá da facilidade com que o outro sistema continua a aceitar energia. Em termos termodinâmicos, o calor fluirá continuamente até que a relação entre as populações N_-/N_+ seja compatível com a temperatura T do reservatório de onde a energia é retirada.

As populações de equilíbrio finais N_+^0 e N_-^0 são dados por:

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{-\Delta E / kT} = e^{-\hbar B_0 / kT} \quad (3.34)$$

Contudo deve-se aceitar que há um mecanismo que induz transições entre os estados N_+ e N_- , que acontece devido ao acoplamento dos spins a outro sistema. Escrevendo a probabilidade de haver uma transição de energia entre o estado de menor energia para o de maior energia (do estado $+$ para $-$) por $W \uparrow$ e o processo reverso por $W \downarrow$, têm-se a razão:

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W \downarrow - N_+ W \uparrow \quad (3.35)$$

Novamente introduzindo as variáveis N e n , mas agora sem necessariamente assumir a mesma probabilidade de se ter transições para os estados de maior e menor energia. Contudo para o estabelecimento de uma magnetização não deveria haver o favorecimento para transições para o estado de menor energia. Na verdade, desde que o regime seja estacionário $dN_+/dt = 0$, de acordo com a equação (3.35) têm-se:

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = \frac{W \uparrow}{W \downarrow} \quad (3.36)$$

E utilizando-se a relação (3.34), encontra-se que a razão entre $W \downarrow$ e $W \uparrow$ não é unitária e sim:

$$\frac{W \uparrow}{W \downarrow} = e^{\gamma \hbar B_0 / kT} \quad (3.37)$$

Dessa forma, para um campo estático definido, segundo a equação 3.37, a temperatura é um parâmetro que comanda a probabilidade das transições e, portanto, a intensidade da magnetização a ser observada no sistema. Essa relação será importante para a compreensão da redução do nível de sinal em função do aumento da temperatura do sistema, ou seja, da amostra.

3.5 Equações de Bloch

O estudo das equações de Bloch¹⁹⁻²⁰ é fundamental para se compreender a evolução da magnetização durante um experimento de RMN. Para isso, considere um campo magnético $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$ formado pela superposição de dois campos magnéticos perpendiculares entre si $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$, sendo o campo $\vec{B}_1$ dependente do tempo.

$$\begin{aligned} \vec{B}_0 &= B_0 \vec{k} \\ \vec{B}_1(t) &= B_1 [\cos(\omega_z t) \vec{i} + \sin(\omega_z t) \vec{j}] \end{aligned} \quad (3.38)$$

Na expressão anterior, ω_z é a frequência de rotação do campo $\vec{B}_1$. Substituindo a equação 3.38 na equação 3.26 e fazendo uma mudança de coordenadas do sistema de coordenadas do laboratório para o sistema girante com velocidade de rotação $\Omega = \omega_z$, têm-se:

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \gamma \left(\left(B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \vec{k} + B_1 \vec{i} \right) \quad (3.39)$$

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \gamma B_{eff} \quad (3.40)$$

Na expressão 3.40 fez-se a mudança de variável definindo B_{eff} que é o campo magnético efetivo independente do tempo

$$B_{eff} = \left(\left(B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \vec{k} + B_1 \vec{i} \right) \quad (3.41)$$

Agora, passando-se ao movimento da magnetização na presença do campo magnético estático $\vec{B} = B_0 \vec{k}$ na ausência de relaxação:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma B_0 M_y \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma B_0 M_x \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (3.42)$$

O sistema de equações 3.42 tem como soluções as equações 3.43, com $\omega_z = \gamma B_0$ sendo a frequência de precessão em relação ao eixo z .

$$\begin{aligned}
M_x(t) &= M_x(0)\cos(\omega_z t) + M_y(0)\sin(\omega_z t) \\
M_y(t) &= -M_x(0)\sin(\omega_z t) + M_y(0)\cos(\omega_z t) \\
M_z(t) &= M_z(0)
\end{aligned} \tag{3.43}$$

Bloch em seus estudos¹⁹⁻²⁰ realizou uma abordagem fenomenológica observando que após um intervalo de tempo a partir do desligamento do campo magnético dependente do tempo, a magnetização alinhava-se na direção do campo magnético estático. Dessa forma, Bloch adicionou termos de relaxação nas equações 3.42:

$$\begin{aligned}
\frac{dM_x}{dt} &= \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right)_x - \frac{M_x}{T_2} \\
\frac{dM_y}{dt} &= \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right)_y - \frac{M_y}{T_2}
\end{aligned} \tag{3.44}$$

As equações 3.44 correspondem à evolução temporal das componentes transversais da magnetização $\vec{M}$ com decaimento exponencial em relação ao equilíbrio num tempo exponencial T_2 .

Já a equação 3.45 corresponde à evolução temporal da componente longitudinal da magnetização $\vec{M}$ com decaimento exponencial em relação ao equilíbrio num tempo exponencial T_1 .

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right)_z - \frac{[M_z - M(0)]}{T_1} \tag{3.45}$$

A relação existente entre os tempos de relaxação é quase sempre $T_1 \geq T_2$, isto é, as componentes transversais da magnetização geralmente relaxam num tempo menor que as componentes longitudinais.

3.6 Eco de Spins

O primeiro cientista a observar o fenômeno de eco de spins foi Edward L. Hahn.²² Para compreender esse fenômeno, considere em princípio que o sistema está em equilíbrio termodinâmico e a magnetização nuclear é paralela ao campo magnético estático $\vec{B}_0 = B_0 \vec{k}$ conforme etapa a da figura 3.4. O campo magnético $\vec{B}_1(t)$ é perpendicular ao campo $\vec{B}_0$.

Quando um campo magnético oscilante dependente do tempo $\vec{B}_1(t)$ com frequência ω correspondente à frequência de Larmor é aplicado na direção paralela ao eixo x' do sistema de coordenadas girante, a magnetização nuclear que estava alinhada ao eixo z' passa para o plano $x'y'$ alinhando-se ao eixo y' .

Aplicar esse campo magnético $\vec{B}_1(t)$ é conhecido como aplicar um pulso que será chamando de $\frac{\pi}{2}$ com um tempo de duração de $t = \frac{\pi}{2}$ (etapa b da figura 3.4).

Figura 3.4 – Formação de eco de spins através de uma sequência de pulsos $\pi/2$ vista no sistema girante de coordenadas. a) no instante t imediatamente antes da aplicação do pulso, o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico, $\vec{M}_0$ está na direção do campo magnético $\vec{B}_0$. b) Mostra a magnetização imediatamente após um pulso de $\pi/2$ na direção x . c) A magnetização começa a se desfocar em um movimento de precessão em torno da direção z devido à heterogeneidade. d) Mostra o efeito do pulso de π sobre o sistema de spins que começam a se refocalizar. e) Após um tempo τ (tempo de 2τ a partir do primeiro pulso) após o segundo pulso, há a refocalização completa do sistema de spins na direção y

Após a passagem deste tempo de duração o pulso é desligado e o sistema passa por um processo de relaxação. O campo magnético $\vec{B}_0$ não é homogêneo, isto é, esse campo é diferente para cada núcleo atômico. Depois de um tempo τ (etapa c da figura 3.4), chamado de tempo ao eco, alguns núcleos irão precessionar com velocidade maior e outros com velocidade menor. Isso causa uma desorientação dos momentos magnéticos no plano $x'y'$.

Transcorrido o tempo τ ($\tau < T_2$), aplica-se o campo magnético dependente do tempo em forma de pulso que será chamado de π (ponto d da figura 3.4). Esse pulso provoca uma rotação de 180 graus nos momentos magnéticos. Quando esse pulso é desligado, os momentos magnéticos se refocalizam e no tempo τ após o segundo pulso observa-se o sinal de eco, completando processo. Essa refocalização é conhecida com eco de spins.

Na prática existe uma quantidade continua de duração de pulsos e as mais diversas sequências representam valores de ângulos e diferentes ordens de aplicação. A sequência de pulsos descrita anteriormente, que pode ser ilustrada pela figura 3.5, é chamada pulsos $\frac{\pi}{2} - \pi$. Foi inventada por Carr²⁸ baseado num modelo vetorial proposto por Purcell para o

eco $\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2}$,²² e foi primeiramente descrita num famoso artigo de Carr e Purcell.²⁸

Figura 3.5 - Diagrama de tempo da sequência de eco de spins

Sendo o estado inicial da magnetização nuclear próximo ou paralelo ao eixo z' , o sentido da rotação da magnetização irá depender da razão giromagnética do núcleo, assim no caso de γ negativo, a magnetização se alinhará ao sentido negativo do eixo y' , caso contrário, irá se alinhar com o sentido positivo desse mesmo eixo.

À medida que τ aumenta, observa-se uma variação na amplitude máxima dos sinais de eco de spin. Esta variação decai exponencialmente e depende de T_2 . Do mesmo modo, a envoltória dos sinais de eco também decai exponencialmente, porém este é dependente de T_2^* , como mostra a figura 3.6.

Figura 3.6 - Envoltória dos sinais de eco de spin e as suas amplitudes máximas

Uma vez que, nos materiais ferromagnéticos a distribuição de campos efetivos é usualmente muito grande gerando um espectro de RMN com banda muito mais larga do que

a Transformada de Fourier do pulso de excitação de RF, neste tipo de experimento torna-se necessário fazer a varredura de frequência em toda a banda do espectro.¹⁰

3.7 Oscilações Quadrupolares

Abe et. al. (1966)⁴ demonstrou que a amplitude do eco de spin para um sistema de spin, constituído de uma espécie nuclear de spin I com uma larga energia Zeeman e uma pequena interação quadrupolar, apresenta um comportamento oscilatório que depende do tempo τ entre o primeiro e o segundo pulso.

Esse comportamento oscilatório pode ser interpretado como batimentos entre as frequências de transição de níveis de energia Zeeman desigualmente separados, um efeito das interações quadrupolares. Esse tipo de experimento é muito útil em sistemas em que as linhas quadrupolares não estão bem resolvidas no espectro de RMN.

A frequência das oscilações quadrupolares é dada por múltiplos de $\nu_0 = a/\pi$, no qual a é o acoplamento quadrupolar que será definido a seguir. Nos experimentos de RMN em que as interações quadrupolares são combinadas às interações magnéticas dominantes, o espectro tem $2 \times I$ linhas que são separadas por um intervalo de frequência $\Delta\nu = 2a$.

Abe e os seus colaboradores calcularam, usando o método de perturbação e o formalismo da matriz densidade,⁹ as amplitudes das oscilações quadrupolares dos cinco ecos que aparecem no caso de um sistema com spin $I = 5/2$, desconsiderando o decaimento exponencial da relaxação spin-rede, eles chegaram às seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
 E^{(1)}(2\tau) &= C_0^{(1)} + C_1^{(1)} \cos(2a\tau + \delta_1^{(1)}) + C_2^{(1)} \cos(4a\tau + \delta_2^{(1)}) + \\
 &+ C_3^{(1)} \cos(6a\tau + \delta_3^{(1)}) + C_4^{(1)} \cos(8a\tau + \delta_4^{(1)}) \\
 E^{(2)}(3\tau) &= C_1^{(2)} \cos(2a\tau + \delta_1^{(2)}) + C_3^{(2)} \cos(6a\tau + \delta_3^{(2)}) + \\
 &+ C_5^{(2)} \cos(10a\tau + \delta_5^{(2)}) + C_7^{(2)} \cos(14a\tau + \delta_7^{(2)})
 \end{aligned}
 \tag{3.46}$$

$$E^{(3)}(4\tau) = C_0^{(3)} + C_3^{(3)} \cos(6a\tau + \delta_3^{(3)}) + C_6^{(3)} \cos(12a\tau + \delta_6^{(3)}) + C_9^{(3)} \cos(18a\tau + \delta_9^{(3)})$$

$$E^{(4)}(5\tau) = C_2^{(4)} \cos(4a\tau + \delta_2^{(4)}) + C_6^{(4)} \cos(12a\tau + \delta_6^{(4)}) + C_{10}^{(4)} \cos(20a\tau + \delta_{10}^{(4)})$$

$$E^{(5)}(6\tau) = C_0^{(5)} + C_5^{(5)} \cos(10a\tau + \delta_5^{(5)}) + C_{10}^{(5)} \cos(20a\tau + \delta_{10}^{(5)})$$

Em todas as equações 3.46, $C_j^{(i)}$ são constantes onde o índice j mostra qual o múltiplo do acoplamento está sendo observado e o índice i de qual dos ecos se observa a oscilação. As constantes $\delta_k^{(i)}$ são ângulos de fase complexos e τ é a separação entre os pulsos de excitação.⁴ As constantes $C_j^{(i)}$ e $\delta_k^{(i)}$ dependem das condições iniciais e da forma e largura dos pulsos de RF.

O parâmetro a é o valor do acoplamento quadrupolar que é dado por:

$$a = \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \quad (3.47)$$

Nessa expressão, Q é o momento de quadrupolo nuclear e I é o spin do núcleo. A grandeza $eq \equiv V_{zz}$ é o gradiente de campo elétrico, θ é o ângulo entre o eixo maior do gradiente de campo elétrico (GCE) e o campo hiperfino. Nessa expressão está sendo considerado um GCE axial, isto é, na direção do eixo $z \equiv z'$.

3.8 RMN em Materiais Magnéticos

A RMN é um importante fenômeno físico que se observa em um conjunto de momentos magnéticos que interagem com um campo magnético estático e um campo magnético oscilante.⁸⁻⁹ Em um material magnético ordenado, a ressonância magnética pode

ser observada tanto em átomos como em núcleos, uma vez que ambos possuem momento magnético.¹⁻³ Como em materiais magnéticos esses momentos estão acoplados, a RMN pode ser usada para se estudar as propriedades magnéticas desses sólidos. As informações sobre essas propriedades são obtidas principalmente por meio do estudo das interações hiperfinas,^{1-3,29} as quais permitem o exame de vizinhanças de átomos bem definidos situados na matriz magnética.

Em um material magnético ordenado, em geral, estão presentes duas espécies magnéticas: os íons e os núcleos. Esses últimos, muitas vezes não podem ser considerados como cargas pontuais, sendo melhor descritos como uma distribuição de cargas. Essas distribuições de cargas nucleares originam multipolos 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 multipolos elétricos e magnéticos, tanto nucleares quanto eletrônicos, é denominada interação hiperfina conforme já apresentado no capítulo 2 dessa dissertação.

Devido a essas interações, a RMN desse tipo de material apresenta certas peculiaridades em relação a de outros sólidos, entre elas: (1) a presença de campos hiperfinos possibilitando a realização de experimentos sem a necessidade de aplicação de campos externos à amostra; (2) a amplificação do campo aplicado à amostra; (3) grande largura de linha dos espectros.

A RMN desse tipo de material pode ser estudada usando-se um sistema de equações de Bloch^{19,3} acopladas. Chamando de $\vec{m}$ e $\vec{M}$, respectivamente, as magnetizações nucleares e iônicas, têm-se as seguintes equações:³

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{m}}{dt} &= \gamma_n \vec{m} \times \vec{b} + \vec{r} \\ \frac{d\vec{M}}{dt} &= \gamma_e \vec{M} \times \vec{B} + \vec{R}\end{aligned}\tag{3.48}$$

Nas expressões 3.48, γ_n e γ_e são os fatores giromagnéticos das partes nuclear e iônica respectivamente. Os termos $\vec{r}$ e $\vec{R}$ são correspondentes à relaxação. Os termos $\vec{b}$ e $\vec{B}$ são os campos magnéticos submetidos aos núcleos e aos íons respectivamente.

Supondo que no equilíbrio as magnetizações das espécies nucleares e dos íons vizinhos sejam dadas respectivamente por $\vec{m}(t) = \vec{m}_0 \exp(i\omega t)$ e $\vec{M}(t) = \vec{M}_0 \exp(i\omega t)$, e utilizando a aproximação de campo molecular, têm-se que os campos magnéticos submetidos a essas espécies serão dados por:

$$\begin{aligned}\vec{b} &= \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \exp(i\omega t) + \lambda_m \vec{M} \\ \vec{B} &= \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \exp(i\omega t) + \vec{B}_a + \lambda_m \vec{m}\end{aligned}\tag{3.49}$$

O campo magnético que atua sobre os íons vizinhos é a soma do campo estático externo $\vec{B}_0$, do campo de RF $\vec{B}_1(t)$, do campo de anisotropia $\vec{B}_a$ e do campo devido à interação hiperfina $\lambda_m \vec{m}$, onde λ_m é o parâmetro de campo molecular. Esses dois últimos campos, de natureza magnética, são expressões fenomenológicas de interações atuantes entre os elétrons atômicos.¹ 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 $\vec{B}_0$, $\vec{B}_1(t)$, o campo molecular $\lambda \vec{M}$, mas não o de anisotropia $\vec{B}_a$.

O campo molecular sentido pelo núcleo corresponde à interação hiperfina ($\lambda_m \vec{M}$) e é chamado de $\vec{B}_{hf}$. Supondo o campo de RF dado por $\vec{B}_1 \exp(i\omega t)$, pode-se obter, a partir do sistema formado pelas equações 3.49, as frequências de ressonância dos momentos nucleares, ω_n , e atômicos, ω_e (ressonância ferromagnética), dadas por:

$$\omega_e = \gamma_e (\vec{B}_0 + \vec{B}_a) \left(1 + \eta \frac{\vec{m}}{\vec{M}} \right)\tag{3.50}$$

$$\omega_n = \gamma_n (\vec{B}_0 + \vec{B}_{hf}) \left(1 - \eta \frac{\vec{m}}{\vec{M}} \right)$$

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

$$\eta = \frac{B_{hf}}{B_0 + B_a} \quad (3.51)$$

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

$$\chi_M^+ = \chi_e - \eta(1 + \eta) \left(\frac{\omega_0}{\omega - \omega_n} \right) \chi_n \quad (3.52)$$

Na expressão 3.52, χ_e é a suscetibilidade eletrônica estática e χ_n é a suscetibilidade nuclear estática. Para a suscetibilidade nuclear, têm-se:

$$\chi_m^+ = -(1 + \eta) \left(\frac{\omega_0}{\omega - \omega_n} \right) \chi_n \quad (3.53)$$

As suscetibilidades são as grandezas medidas de fato num experimento de RMN. Como o campo de RF é transversal à magnetização, os sinais medidos são proporcionais a χ_m^+ , o qual depende do fator $(1 + \eta)$. 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.²

O ângulo de rotação da magnetização nuclear (θ) influencia a amplitude do decaimento de indução livre (FID – Free Induction Decay) e a amplitude do eco de spin após um ou uma sequência de pulsos de RF de duração t_p , respectivamente. Em materiais magneticamente ordenados, esse ângulo é dado por:

$$\theta = \gamma \eta t_p B_1(t) \quad (3.54)$$

A potência aplicada à amostra (P) está relacionada ao campo $B_1(t)$ da seguinte forma:

$$P = c B_1(t)^2 \quad (3.55)$$

4 Liga Ferro-Vanádio (FeV)

Esse capítulo apresenta uma introdução aos aços inoxidáveis, componentes, principais estruturas e propriedades. Apresenta com maiores detalhes o sistema estudado, a liga binária FeV e sua fase σ , que é um dos componentes básicos para produção desses tipos de aços, em termos das suas propriedades e trabalhos de estudo anteriores. Apresenta também as amostras estudadas nesse trabalho, o método de preparação realizado e demais informações pertinentes para sua reprodução em estudos futuros.

4.1 Introdução

As ligas de FeV são componentes básicos de alguns tipos de aços fabricados, particularmente os aços do tipo inoxidáveis. Por sua elevada resistência à corrosão sob altas temperaturas, esses tipos de aços são aplicados em grande quantidade nas indústrias química, petroquímica, construção civil, entre outras, para a fabricação de turbinas, aquecedores, trocadores de calor, tubulações, etc. No período de 1995 a 2007, a produção global de aços inoxidáveis aumentou de 16 mmt para 27 mmt.³⁰

Para um aço ser considerado inoxidável, ele deve possuir em sua composição não menos que 11% em massa de Cr. Cerca de 90% dos aços inoxidáveis são baseados na liga Fe-Cr, porém existem aços inoxidáveis baseados em outras ligas tais como Fe-Cr-Mo e Fe-V. A adição de outros elementos como Mo e Ni visa agregar outras propriedades ao material (*e.g.* elevar a proteção contra corrosão, obtenção da microestrutura austenítica).

Existem três tipos principais de microestruturas em aços: ferrítica, austenítica e martensítica. Dessas três microestruturas, a ferrítica e a martensítica são ferromagnéticas e a austenítica é não-magnética. Várias são as fases e precipitados que se apresentam nesses materiais implicando em modificações nas suas propriedades. Uma lista dessas fases é apresentada na tabela 4.1.³¹

Tabela 4.1 – Detalhes de algumas das várias fases e precipitados em aços inoxidáveis

Fase	Fórmula química	Estrutura	Intervalo de temperatura de formação (°C)
α		bcc	
α_{Cr}		bcc	300 – 525
γ		fcc	
σ	$Fe - Cr - Mo - V^*$	tetragonal	600 – 1000
χ	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	bcc	700 – 900
R	$Fe - Cr - Mo$	trigonal	550 – 650
π	$Fe_7Cr_{13}N_4$	cúbica	550 – 600
τ		ortorrômbica	550 – 650
G	$Ti_6Ni_{12}Si_{10}$	fcc	< 500
Cr_2N	Cr_2N		700 – 900
CrN	CrN	cúbica	
$M_{23}C_6$		fcc	600 – 950

* o elemento V foi adicionado pelo autor dessa dissertação.

4.2 A fase σ

A fase σ pertence às conhecidas fases de Frank-Kasper que possuem complexa estrutura cristalográfica e grande número de coordenação (12 – 15). O número de coordenação quantifica o número de átomos vizinhos mais próximos ao redor ou em contato que cada átomo possui dentro de uma estrutura cristalina.³²

A complexidade para compreensão dessa estrutura reside na dificuldade em interpretar os resultados experimentais bem como nos cálculos teóricos. O período entre a

descoberta dessa fase (1923) e a compreensão de sua estrutura cristalográfica compreende 30 anos.³³ A estrutura cristalográfica da célula unitária da fase σ , conforme ilustrada na figura 4.1, é tetragonal do tipo $D_{4h}^{14}P4_2/mnm$ contendo 30 átomos que estão distribuídos sobre cinco diferentes sítios A, B, C, D e E.¹⁶

Figura 4.1 – Estrutura cristalográfica da célula unitária da fase σ

Estudos mostram que a fase σ é paramagnética à temperatura ambiente. A transição do estado paramagnético para o estado ferromagnético se dá a temperaturas criogênicas.³¹ Cieslak et. al. (2009)¹⁶ apresenta a temperatura de Curie para os sistemas $\sigma - Fe_{(1-x)}Cr_x$ ($x = 45\%$) e $\sigma - Fe_{(1-x)}V_x$ ($x = 37,3\%$) como sendo, respectivamente, 39 K e 267,5 K.

A mínima presença da fase σ nesses materiais causa deterioração das propriedades mecânicas e redução da resistência à corrosão sob elevadas temperaturas podendo trazer enormes riscos de segurança nas operações industriais e prejuízos financeiros.³⁰ Dentre os 50 exemplos de ligas binárias na fase σ que são conhecidos, apenas σ -FeCr e σ -FeV apresentam ordenamento magnético.³⁰

Estudos sobre esse tema foram realizados em diversos sistemas visando uma melhor compreensão de suas características e propriedades.^{16,30-31,33-35} Estudos de difração de nêutrons foram utilizados para verificar a ocupação dos sítios nas ligas de FeV com fase σ .³⁴ Cieslak et. al. (2008)³⁴ demonstraram que todos os cinco sítios, A, B, C, D e E estão ocupados pelos dois elementos. Esta ocupação não é nem randômica, pois o grau de aleatoriedade

aumenta com a quantidade de Fe, e nem regular, pois os sítios A e D são predominantemente ocupados por átomos de Fe (aproximadamente 90 a 97%), enquanto que os sítios B, C e E são ocupados preferencialmente por átomos de V (aproximadamente 55 a 95%).³⁴

Nesse mesmo estudo,³⁴ os autores também demonstram que essa ocupação está em acordo com a relação entre os raios atômicos e os espaços disponíveis em cada um dos sítios cristalográficos. O raio atômico do Fe ($1,26 \times 10^{-10}$ m) é menor que o raio atômico do V ($1,35 \times 10^{-10}$ m), e os sítios A e D são menores que os demais sítios B, C e E. Dessa forma, os sítios menores (A e D) seriam preferencialmente ocupados por átomos de Fe, enquanto que os demais sítios seriam ocupados preferencialmente por átomos de V.

Por motivos de interesse científico e tecnológico, o estudo das ligas de FeV em sua fase σ via RMNz pode contribuir para o melhor conhecimento das características e propriedades dessa fase, e estratégias poderão ser desenvolvidas visando o seu melhoramento.

4.3 Estudos anteriores

Nessa subseção, serão citados alguns trabalhos realizados anteriormente e que foram consultados para elaboração do conhecimento sobre o sistema FeV estudado. Alguns resultados obtidos nesses trabalhos e que foram julgados pertinentes estão apresentados no corpo do texto.

Read (1968)³⁶ realizou medidas magnéticas para verificar qual modelo, o de elétrons localizados ou de elétrons itinerantes, era mais adequado para o magnetismo de ligas na fase σ . Também realizou medidas de difração de nêutrons para detectar alguma intensidade apreciável de momentos magnéticos localizados e determinar se alguma estrutura ferromagnética era evidente.

Nomura (1972, 1975)^{37,38} estudou a dependência dos espectros de RMN dos núcleos de Fe e V a 4,2 K em relação à concentração de vanádio (V) até 10% em ligas de FeV. Verificou-se um aumento monotônico do campo hiperfino em núcleos de Fe com a

concentração de V. Também verificou a variação da temperatura de Curie com a concentração de V.

Figura 4.2 – Distribuição do campo hiperfino em função da concentração de V retirada de Nomura (1975)³⁸

Figura 4.3 – Espectro de Fe com correção quadrática da frequência a temperatura de 4,2K em função da concentração de V retirado de Nomura (1975)³⁸

Mirebeau (1982)³⁹ verificou que as ligas de FeV eram bons sistemas para investigação de Short-Range Order (SRO) através das técnicas de RMN e difração de nêutrons. Isso, pois esse sistema existe em várias configurações de concentração e temperatura, e, pois os núcleos de V são bastante sensíveis para experimentos de RMN em campo externo nulo.

Lutgemeier (1983)⁴⁰ analisou a forma da linha principal do espectro de RMN do Fe com a concentração até 5% das impurezas V e Cr em estudos de interações do campo hiperfino.

Figura 4.4 – Espectro de $Fe_{(1-x)}V_x$ a temperatura de 4,2K retirado de Lutgmeier (1983)⁴⁰

Figura 4.5 – Centro de gravidade do campo hiperfino do Fe e a posição da linha principal em função da concentração das impurezas Cr e V a temperatura de 4,2K. Dado retirado de Lutgmeier (1983)⁴⁰

Pierron-bones (1984)⁴¹ verificou a influência do magnetismo por ordenamento em curto alcance (SRO) e a sua dependência com a temperatura em uma liga de FeV através da técnica de RMN em campo externo nulo. Krause (2000)⁴² apresentou medidas de magnetização, de espectroscopia Mössbauer e difração de raios-x em ligas de $Fe_{(1-x)}V_x$ com estrutura bcc para um grande intervalo de concentrações de V.

Os trabalhos de Cieslak et. al.^{16,33-34} e Dubiel (2009)³⁰ são as principais referências para os estudos das amostras utilizadas nesse trabalho.

4.4 As amostras utilizadas

As amostras de FeV utilizadas nesse trabalho são ligas metálicas binárias compostas pela adição de um elemento não-magnético (vanádio - V) a um metal de transição ferromagnético (ferro - Fe).⁴³ A tabela 4.2 apresenta algumas propriedades de cada elemento químico presente nas amostras.

Tabela 4.2 – Propriedades físicas dos elementos químicos presentes nas amostras⁴⁴

Propriedade	Fe	⁵⁰ V	⁵¹ V
Número atômico	26	23	23
Número de massa	57	50	51
Abundância Natural (%)	2,19	0,24	99,76
Spin	1/2	6	7/2
Fator giromagnético (MHz/T)	1,380	4,245	11,193
Momento de Quadrupolo Elétrico ($10^{28} \frac{Q}{m^2}$)	0	0,06	-0,05

Nestes materiais o momento de saturação decresce com o aumento da concentração do elemento não-magnético, implicando em uma variação do campo hiperfino (alterando o sinal de RMN). Depois do colapso do ferromagnetismo, o comportamento é de um material antiferromagnético ou spin glass.⁴³

As quatro amostras de $Fe_{(100-x)}V_x$ na fase σ utilizadas nesse trabalho, foram preparadas na Polônia na Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Krakow, no grupo do Prof. Dr. Stanislaw M. Dubiel.

As amostras de $Fe_{(100-x)}V_x$ foram preparadas com diferentes concentrações de V ($x = 34,4; 39,9; \text{ e } 47,9$). O processo de preparação iniciou-se com a fusão de uma quantidade apropriada de Fe (99,95% de pureza) e de V (99,5% de pureza) em um forno a arco sob atmosfera protegida de argônio. Após a fusão dos lingotes, os mesmos foram tratados termicamente à temperatura de 1273 K durante 72 horas, sendo resfriados lentamente em água.

A composição química das amostras foi determinada por microanálise através de sondagem por elétrons. A transformação para a fase σ foi realizada através de recozimento dos lingotes a uma temperatura de 973 K durante 25 dias. A verificação da transformação da fase α para a fase σ foi feita através das técnicas de difração de raios-X e de difração de nêutrons à temperatura ambiente.³⁴

Para auxílio nas discussões dos resultados obtidos em relação às medidas de RMNz realizadas com as amostras apresentadas, estão disponibilizados (ver ANEXO A) alguns dados que foram retirados dos trabalhos de Cieslak e Dubiel,^{16,34} esse último sendo o fornecedor das amostras utilizadas nesse trabalho.

5 Instrumentação para RMN em campo externo nulo (RMNz)

Esse capítulo apresenta a instrumentação utilizada para a realização dos experimentos de RMNz disponível no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR – IFSC/USP). Inicialmente, serão apresentados os tipos e requisitos dos experimentos de RMNz que foram realizados. Na sequência, serão apresentados o espectrômetro e sua arquitetura, o aparato desenvolvido para automação da medição em função da temperatura. Finalizando, será apresentada a metodologia de processamento dos dados, a qual faz uso do software que foi desenvolvido ao longo desse trabalho.

5.1 Requisitos e os experimentos de RMNz realizados

Conforme apresentado na seção 3.8, a aplicação da RMN em materiais magnéticos apresenta certas especificidades em relação a de outros sólidos, entre elas: (1) a presença de campos hiperfinos possibilitando a realização de experimentos sem a necessidade de aplicação de campos magnéticos estáticos externos à amostra; (2) a amplificação do campo aplicado à amostra; (3) grande largura de banda dos espectros. A essas características podem ser adicionadas: (4) tempos envolvidos no experimento e (5) aumento da sensibilidade da sonda com a frequência. Do ponto de vista instrumental, essas características impõem requisitos que serão discutidos a seguir.

A característica (1) torna desnecessária a aplicação de um campo magnético estático externo à amostra, isto é, dispensando o uso de magneto externo construído a partir de ímãs permanentes ou a partir de eletroímãs supercondutores. Em ambos os casos, são equipamentos com alto custo de fabricação, mas em especial, os magnetos de eletroímãs supercondutores possuem também alto custo de manutenção. Isso, pois impõem uma despesa regular em hélio (He) e nitrogênio (N) líquidos para manterem a temperatura necessária para que as bobinas permaneçam no estado supercondutor.

Entretanto, a aplicação de campos magnéticos externos é útil para experimentos com materiais magnéticos, pois permite a obtenção de informações adicionais sobre os núcleos observados e as características físicas (e.g. sobre paredes e domínios magnéticos) das amostras.

A característica (2), a amplificação do campo aplicado à amostra, faz com que a potência do pulso de RF aplicado à amostra seja reduzida conforme apresentado na seção 3.8. Em materiais magnéticos, a amplificação é da ordem de 10^3 permitindo a redução da potência de pico dos pulsos da ordem de quilowatts para dezenas de watts até unidades de watts.^{10,45}

A característica (3), grande largura de banda dos espectros, impõe aos espectrômetros a necessidade de que sejam capazes de excitar e detectar a resposta das amostras sobre um grande intervalo de frequências, tipicamente variando de MHz a GHz.¹⁰ Em relação à excitação, essa deve ser a mais uniforme possível dentro do intervalo de frequências a serem excitadas, isto é, excitar todas as frequências do espectro da amostra com o mesmo tipo de sinal de excitação. Considerando-se essa questão, duas abordagens podem ser assumidas: excitação de todas as frequências utilizando um único pulso e a excitação seletiva (varredura em frequência).

Na primeira abordagem, para excitar de forma uniforme é necessário que o pulso de RF tenha largura de banda pelo menos 10 vezes maior que a largura de banda do espectro da amostra conforme ilustrado nas figuras 5.1a e 5.1b. Por exemplo, no caso dos espectros obtidos das amostras de FeV estudadas nesse trabalho, a largura de banda dos espectros era da ordem de 100 MHz. Dessa forma, o pulso de excitação teria uma largura de banda de 1 GHz. Conforme apresentado no APÊNDICE A, isso significa gerar um pulso cuja duração seja de 1 ns, o qual é extremamente complexo e, até certo ponto, financeiramente custoso de ser obtido do ponto de vista instrumental.

Dessa forma, a segunda abordagem torna-se mais adequada, pois trabalha com pulsos de excitação com largura de banda bem inferior e deslocamento da frequência central, ou frequência da portadora conforme ilustrado na Figura 5.1c. Essa abordagem é a utilizada na grande maioria dos espectrômetros de modo pulsado adequados para obtenção de espectros com grande largura de banda.^{10,45-50} No caso dos experimentos realizados nesse trabalho, os pulsos de RF utilizados têm duração de 1 μ s que no domínio das frequências fornece uma largura de banda de 1 MHz.

Figura 5.1 – Ilustração das abordagens de excitação da amostra: (a) excitação de todas as frequências utilizando um único pulso com (b) detalhe para a região onde se localiza o espectro da amostra. (b) Excitação seletiva (varredura em frequência). $\Delta\nu$ é a largura de banda do espectro, ν é a frequência de excitação e $\delta\nu$ é o passo em frequência

Entretanto, na excitação seletiva, a que se considerar a relação entre a resolução pretendida, a duração do pulso de RF e relação sinal-ruído (S/R). Quanto maior a resolução pretendida menor a banda do pulso de excitação e menor $\delta\nu$. Isso faz com que a duração do pulso seja cada vez maior e a relação S/R piore conforme exposto na seção Transmissor

do APÊNDICE A. Isso traz implicações ao experimento em relação ao tempo de repetição da sequência de excitação, ao número de médias a serem calculadas para melhoria da relação S/R, entre outras.

O processo de obtenção dos espectros das amostras com excitação seletiva consiste na execução de ciclos compostos das seguintes etapas: (a) excitação da amostra com a sequência spin-echo de pulsos de RF, (b) aquisição do sinal de RMN e (c) deslocamento da frequência central de excitação. O número de ciclos (n), ou de pontos do espectro, dado pela resolução em frequência pretendida para o espectro, pode ser expresso pela seguinte relação:

$$n = \frac{\Delta\nu}{\delta\nu} \quad (5.1)$$

Na expressão 5.1, $\Delta\nu$ é a largura da banda do espectro da amostra (e.g. 100 MHz – FeV) e $\delta\nu$ é o passo de deslocamento em frequência. Os passos que foram utilizados nesse trabalho são da ordem de centenas de kHz.

Após a aquisição das n respostas (sinais de eco de spins) no domínio do tempo, procede-se a reconstrução do espectro através de uma das metodologias de processamento já conhecidas. Clark (1994)¹⁵ apresenta maiores detalhes sobre as metodologias de processamento. A metodologia implementada nesse trabalho será apresentada na seção 5.6.

A característica (4), tempos envolvidos nos experimentos com materiais magnéticos, tem relação com os curtos tempos de relaxação (T_1 , T_2 e T_2^*) do sistema de spins nucleares.⁴⁹ Esses tempos são tipicamente da ordem de μs ou menores. Isso implica em que os espectrômetros possuam pequeno “tempo morto” (tempo para recuperação do sistema de recepção) possibilitando aplicar sequências com pequeno atraso, pequeno tempo entre pulsos e pulsos curtos. A relação entre os tempos de relaxação e do tempo de duração dos pulsos (t_p) deve ser tal que:

$$t_p \leq T_2^* \leq T_1 \quad (5.2)$$

Especificamente em relação aos experimentos de oscilação quadrupolar, a excitação é realizada com frequência central dos pulsos fixa e variando-se o tempo entre pulsos na sequência spin-eco. Com isso, é possível medir, por exemplo, o valor do acoplamento quadrupolar elétrico (a) conforme descrito na seção 3.7. Variando-se o tempo entre pulsos, varia-se também o tempo de aparecimento do sinal de eco (τ). Nos experimentos realizados, o passo utilizado para variação do tempo entre pulsos foi de 100 ns.

A característica (5), o aumento da sensibilidade do equipamento com a frequência, está intrinsecamente associada com a forma de medição do sinal de RMN. Isso, pois a tensão induzida pela amostra diretamente na bobina de RF é dada pela lei de Faraday:⁵¹

$$|E| = \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (5.3)$$

Na expressão 5.3, E é a força eletromotriz induzida pela variação temporal do fluxo magnético $\phi(t)$ na bobina de RF. Como $\phi(t)$ é proporcional à $\cos(\omega_p t)$ (ver APÊNDICE A), verifica-se que a força eletromotriz induzida é diretamente proporcional à frequência:

$$|E| \sim \omega_p \cos(\omega_p t) \quad (5.4)$$

Essa é uma característica que possui diversas formas de abordagem para ser melhorada. Bieleck (1986)⁵⁰ e Lord (1995)⁴⁵ apresentam algumas possibilidades. A abordagem utilizada nesse trabalho é a de proceder a calibração da instrumentação conforme apresentado na seção 5.4.1. Através da curva de resposta obtida da calibração, são compensados os efeitos do aumento da sensibilidade com a frequência e pequenos artefatos provenientes da alteração da sensibilidade da instrumentação utilizada.

Considerando-se as especificidades da aplicação da RMN em materiais magnéticos, foram realizados experimentos para obtenção dos espectros e medida do acoplamento quadrupolar a (ver seção 3.7) das amostras de FeV apresentadas na seção 4.4. A obtenção dos espectros também foi realizada em função da temperatura das amostras.

O aparato experimental utilizado nos experimentos de RMNz com suas interconexões elétricas é apresentado na figura 5.2. O aparato experimental é composto do espectrômetro

(ver seção 5.2), do amplificador de potência TIA-1000-1R8 (Mini-Circuits) (ver seção 5.3) e das sondas. Em temperatura fixa (4,2K e 77K), foi utilizada a sonda apresentada na seção 5.4.1. Em temperatura variável (20K a 60K), foi utilizada a sonda apresentada na seção 5.4.2 em conjunto com o aparato para temperatura variável que é apresentado na seção 5.5.

Figura 5.2 – Aparato experimental utilizado nos experimentos de RMNz. As caixas tracejadas indicam o nome dos conectores em cada equipamento. Os números ao lado das barras inclinadas que cortam as interconexões elétricas representam a largura em bits da linha de comunicação

5.2 Espectrômetro de RMNz

O espectrômetro utilizado para as medidas de RMNz (figura 5.2) é composto do computador pessoal (PC), da interface da sonda (Tecmag), e principalmente, do console Discovery (Tecmag). Por ser a parte principal do espectrômetro, o console normalmente é identificado como sendo o espectrômetro. Entretanto nesse trabalho, por depender dos demais elementos, o espectrômetro está definido como a composição desses com o console.

A apresentação do espectrômetro será iniciada com o PC e o software para operação do espectrômetro, o NTNMR (Tecmag).⁵² Seguirá com a interface para a sonda (Tecmag) e será encerrada com a apresentação da arquitetura do console Discovery (Tecmag).⁵³

O PC utilizado possui as configurações e o sistema operacional (Windows®, Microsoft) necessários para a execução do software de controle do espectrômetro, o NTNMR. Através desse software, o usuário pode realizar todas as configurações e operações permitidas pelo espectrômetro. Sua interface gráfica é apresentada na figura 5.3.

Figura 5.3 – Interface gráfica do software NTNMR (Tecmag). (a) Interface Principal e (b) Janela de Programação da Sequência de Pulsos. Figura retirada do manual do fabricante⁵²

Conforme pode ser visto na figura 5.3a, através interface principal do NTNMR, é possível visualizar os dados da aquisição, configurar os parâmetros do experimento na *dashboard*, acessar o menu principal, donde pode executar uma das sequências de pulsos já programadas, ou controlar a operação do espectrômetro através da barra de ferramentas. Através da janela de programação de pulsos (figura 5.3b), pode-se programar uma nova

sequência de pulsos ou alterar uma já programada. Mais informações sobre o NTNMR podem ser encontradas no manual do fabricante.⁵²

Algumas operações realizadas pelo usuário podem ser automatizadas com o uso de pequenos programas denominados scripts. Esses programas são escritos utilizando-se os comandos de automação disponibilizados pelo equipamento.⁵² Através do script “Scripted 2D acquisition”, o qual permite a excitação seletiva, foi possível a realização dos experimentos de RMNz para obtenção dos espectros das amostras de FeV.

Outra função extremamente importante realizada pelo NTNMR é a comunicação com os módulos do console SA (Signal Averager) e SI (System Interface). Da comunicação com o SA resulta a recepção dos dados da aquisição durante e após o experimento de RMNz. Da comunicação com o SI resulta a transmissão para o console de todos os dados necessários à configuração e operação dos seus vários módulos.

A interface da sonda (Tecmag) é o elemento do espectrômetro responsável pela distribuição dos pulsos de RF vindos do amplificador de potência para a sonda (excitação), e do sinal de RMN vindo da sonda para o receptor de RF do console (recepção). Para isso, ele possui os módulos duplexador, cabo $\lambda/4$ (no caso, 160 MHz) e pré-amplificador. O APÊNDICE A disponibiliza informações gerais sobre esses módulos. Além disso, a interface da sonda possui a função de controle de temperatura e de fluxo de ar em experimentos do tipo MAS (Magic Angle Spinning).

O console Discovery (Tecmag) é o elemento principal do espectrômetro de RMNz. Ele é o elemento responsável pelo controle e execução do processo de excitação e recepção dos sinais da amostra segundo uma sequência de pulsos de RF previamente programada. Fazem parte do console o transmissor (dois canais F1 e F2) e o receptor digital (1 canal) de RF, ambos do tipo heterodino (ver APÊNDICE A), o programador de pulsos, o sistema de aquisição de dados e o gerador de gradientes, o qual não foi utilizado nesse trabalho.

A arquitetura interna do console Discovery, a qual é capaz de coordenar todas essas partes, é apresentada na figura 5.4.⁵³ São necessários 9 módulos, a saber: (1) *Event Module*, (2) *SA*, (3) *HF Synthesizer*, (4) *TX Modulation*, (5) *RF Receiver*, (6) *DRX-Utility*, (7) *Digital Receiver*, (8) *Clock* e (9) *SI*.

Figura 5.4 – Diagrama de blocos do Espectrômetro Discovery. Os nomes dos módulos foram mantidos em inglês para sua identificação no manual do equipamento⁵³

O módulo (1), *Event Module*, é a parte principal do programador de pulsos e tem a função de receber e executar todos os eventos programados no NTNMR com duração mínima de pulso de 300 ns e resolução temporal de 100 ns. O controle dessas operações fica sob a responsabilidade do DSP (Digital Signal Processor) ADSP-2181, que suporta a programação de até 1024 eventos e tem à sua disposição até 24 linhas de sinais de controle.

Apesar de ser representado na figura 5.4 como sendo um único bloco, esse módulo é organizado em uma estrutura mestre-escravo. O *Master Event Module* controla a temporização de todos os eventos do console em tempo-real, incluindo os eventos que ocorrem nos *Slave Event Modules*. Cada *Slave Event Modules* é responsável por um ou vários componentes do console.

O módulo (2), *Signal Averager (SA)*, realiza todas as funções básicas de gerenciamento da aquisição e da memória de armazenamento de dados, incluindo a soma de dados na memória para o cálculo de médias. Os dados recebidos são processados a partir de uma memória FIFO (First In – First Out) de 32 MB para prevenir a perda de dados durante a aquisição. Essa memória é subdividida em blocos para permitir a atualização das informações no PC durante e após a aquisição completa.

O módulo (3) do console, *HF (High-Frequency) Synthesizer*, realiza a geração do sinal de clock utilizado pelo receptor (LO – *Local Oscillator*) e a geração do sinal portador, cuja forma de onda é senóide contínua no tempo com frequência variando de 5 a 450 MHz. Esse sinal portador é utilizado para excitação seletiva da amostra. A resolução em frequência é de 0,025 Hz e a fase é discretizada em 12 bits. O *HF Synthesizer* é composto de 3 circuitos principais associados com o *Event Module*: Synth5, 900Gen e DDDS (*Dual Direct Digital Synthesizer*).

O processo de síntese do sinal portador (5 – 450 MHz) inicia-se no circuito DDDS (Dual Direct Digital Synthesizer) com a geração de dois sinais com frequência bem definida e modulação em fase em tempo-real. Esses dois sinais são fornecidos ao circuito 900Gen, onde são misturados em um DBM (ver APÊNDICE A) e um sinal (905 – 912 MHz), após passar por um filtro BPF (pass-band ou passa-banda), é fornecido ao Synth5 para a finalização do processo de síntese.

O módulo (4) do console, *TX Modulation*, é o responsável pela geração da forma e da amplitude do pulso de RF a partir do sinal vindo do circuito Synth5. O tempo para realização de mudanças é de 100 ns. A partir desse módulo, o pulso de RF gerado é transmitido ao amplificador de potência. Os pulsos de RF transmitidos possuem 1 Vp-p de amplitude máxima em um intervalo de frequências que se estende de 5 a 450 MHz (± 3 dB).

O processo de recepção do sinal de RF é realizado pelos módulos (5), (6) e (7) do console, respectivamente, *RF Receiver*, *DRX-Utility* e *Digital Receiver*. O console possui apenas um canal de recepção de RF com impedância de entrada de 50 Ω , amplitude de saturação da entrada de 80 mVp-p (-20 dBm) e largura de banda de 0,5 a 450 MHz.⁵³

A recepção de RF é iniciada no módulo *RF Receiver*, onde o sinal de RF proveniente da interface da sonda é demodulado para a *Intermediate Frequency* (IF) de 12,5 MHz. No módulo *DRX-Utility*, é realizado todo o controle da recepção e a filtragem do sinal demodulado por um BPF. No módulo *Digital Receiver*, o sinal é então digitalizado em 12 bits, passa pelas funções de processamento digital do sinal como detecção em fase e quadratura (ver APÊNDICE A), e filtragem digital. Após esse processo, o sinal digitalizado e processado é enviado ao módulo SA do console.

O módulo (8) do console, *Clock*, é o responsável pela geração da base de tempo de todos os circuitos do console, a partir de um sinal de clock de 10 MHz originário de um cristal oscilador de alta estabilidade ($\pm 5 \times 10^{-5}$ ppm/dia) ou de uma fonte externa.

O sinal de clock de 15 MHz é do tipo TTL (Transistor-Transistor Logic) e é gerado para uso nos diversos DSP contidos no *Event Module*. O sinal senoidal de 50 MHz é gerado para os vários componentes do *HF Synthesizer*. O sinal senoidal de 10 MHz é gerado pelo *Clock* para uso do clock secundário disponível no console.

O módulo (9) do console, *SI (System Interface)*, é o responsável receber os dados provenientes do PC e repassá-los aos demais módulos do console para controle e execução de suas operações.

5.3 Amplificador de Potência

Dentro do conjunto de equipamentos necessários para a realização de experimentos de RMNz, o amplificador de potência tem a função de, como o próprio nome já diz, amplificar a potência dos pulsos de RF a serem transmitidos para a amostra. Por motivos já expostos na seção 5.1, a potência necessária em experimentos de RMNz em materiais magnéticos pode de ser reduzida da ordem de 10^3 , isto é, reduzindo a potência de pico dos pulsos da ordem de quilowatts para dezenas de watts até unidades de watts.^{10,45}

Conforme apresentado na seção 5.2, a amplitude máxima dos pulsos de RF provenientes do espectrômetro é de 1 Vp-p em 50 Ω , equivalente à potência de 2,51 mW (ou 4 dBm). A amplitude dos pulsos de RF pode ser limitada de 0 a 100% e ser atenuada de 0 a 63,5 dB em passos de 0,5 dB, através de comandos (Fn amp e Fn attn) fornecidos pelo software NTNMR (Tecmag) ao espectrômetro. A faixa de frequências dos materiais magnéticos estudados pelo grupo se estende de poucos kHz a GHz. A faixa de frequências utilizadas para o estudo das ligas de FeV se estende de 10 a 80 MHz.

Com base nas especificações dos pulsos de RF fornecidos pelo espectrômetro, foi utilizado o amplificador de potência modelo TIA-1000-1R8 (Mini-Circuits).⁵⁴ A tabela 5.1 apresenta as especificações elétricas do equipamento. Tanto a faixa de frequências como potência máxima de entrada estão em acordo com as características do experimento e dos pulsos de RF fornecidos pelo espectrômetro.

Tabela 5.1 – Especificações elétricas do Amplificador de Potência TIA-1000-1R8 (Mini-Circuits)⁵⁴

Frequências (MHz)	Ganho (dB)	Pot. Máx. (dBm)	Alimentação
0,5 – 1000	35	7 (Entrada) 35 (saída)	110/220V;50/60 Hz 140 VA

Conforme pode ser verificado na figura 5.5a, há uma pequena oscilação (± 2 dB) do ganho do amplificador dentro da faixa de excitação. Entretanto, essa oscilação pode ser desprezada e a resposta do amplificador pode ser considerada plana ao longo da faixa de trabalho do amplificador.

A potência máxima utilizada nos experimentos é inferior a 4 dBm, conforme já exposto, estando bem abaixo da potência máxima que pode ser fornecida pelo amplificador (figura 5.5b).

A figura de ruído do amplificador (figura 5.5c), ou seja, a diferença em dB entre a relação sinal-ruído da entrada e a relação sinal-ruído da saída do amplificador,⁵⁵ mostra que, principalmente na faixa de frequências em que a amostra de FeV foi estudada, o amplificador introduz um nível considerável de ruído. Considerando-se uma figura de ruído em torno de 16 dB (figura de ruído média dentro da faixa de excitação) e o ganho do amplificador de 35 dB, verifica-se que o nível de ruído da saída é 51 dB maior que o nível de ruído da entrada do amplificador.

Figura 5.5 – Comportamento do (a) ganho, (b) potência de saída e (c) figura de ruído em função da frequência para o amplificador de potência TIA-1000-1R8 (Mini-Circuits)⁵⁴

Entretanto, considerando-se a relação entre os níveis de potência do ruído e do sinal, verifica-se que a potência do ruído introduzido pelo amplificador é muito inferior à potência

máxima do pulso de RF fornecido pelo espectrômetro (4 dBm). A potência do ruído introduzido pelo amplificador (P_R) é dada pela expressão 5.5:⁵⁶

$$P_R = 10\log(kT_0) + 10\log(B) + F_R \quad (5.5)$$

Nessa expressão, k é a constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T_0 é a temperatura de referência do ruído (290 K), B é a largura de banda do amplificador (Hz), e F_R é a figura de ruído (dB). Considerando-se a situação do experimento, na qual $B = 10^8$ Hz (100 MHz é largura aproximada do espectro do FeV), e considerando-se a maior figura de ruído $F_R = 17$ dB como constante ao longo dos 100 MHz, obtém-se $P_R = -107$ dBW (-77 dBm). Esse valor é extremamente inferior aos 4 dBm de potência máxima do pulso de RF fornecido pelo espectrômetro.

5.4 Sondas

Como parte do conjunto para experimentos de RMN, a sonda é o elemento responsável por acomodar a amostra, transmitir o sinal de RF para amostra e receber dessa o sinal de RMN.

O projeto e aplicação de uma sonda em experimentos de RMN envolvem a consideração de várias questões, a saber: sensibilidade, homogeneidade de campo, sintonia em frequência, intensidade dos sinais transmitidos e recebidos, formato e dimensões da bobina de RF, atmosfera em que será utilizada e conexão com os circuitos associados.

Essas questões são particularmente importantes em experimentos de RMN nos quais há a presença de campo magnético externo e sintonia da frequência de excitação dos núcleos. Nesses casos, a intensidade do sinal transmitido à amostra é tipicamente maior, o campo gerado pela bobina de RF necessita de maior homogeneidade, dentre outras. Segundo Webber (1981)¹⁰, nesses casos a relação sinal-ruído é proporcional a $\sqrt{Q}$, na qual Q é o fator de qualidade do circuito elétrico através do qual o sinal irá ser transmitido.

Em experimentos de RMNz essas questões de projeto precisam ser revistas devido às amostras possuírem magnetização espontânea e alto fator de amplificação do campo de RF (10^2 nas paredes e até 10^5 nos domínios magnéticos) conforme apresentado na seção 3.8. Outra característica importante presente em experimentos de RMNz é a largura de banda dos espectros apresentados pelas amostras estudadas por essa técnica. A largura de banda tipicamente encontrada varia de unidades a centenas de MHz e podendo chegar a GHz.

Com relação à sensibilidade da sonda, essa deve ser a maior possível tendo em vista a melhoria da relação S/R e a não-distorção dos sinais transmitidos e recebidos pela sonda. Em experimentos de RMN com presença de campo externo e sintonia em frequência, a sensibilidade da sonda é melhorada para uma dada frequência por ser sintonizada. Em experimentos de RMNz, a sensibilidade da sonda não é um parâmetro crítico tendo em vista que os materiais estudados possuem magnetização espontânea e alto fator de amplificação do campo.

Por esse mesmo motivo, a potência dos sinais transmitidos pela bobina de RF é bem inferior à necessária no caso de materiais sem essas propriedades magnéticas. Para uma avaliação quantitativa da afirmação feita, Lord (1995)⁴⁵ comparou o mesmo experimento de varredura do espectro utilizando-se uma sequência de pulsos de ecos de spins em materiais magnéticos e não-magnéticos. Se no caso de materiais não-magnéticos a potência do sinal transmitido por uma bobina de RF sintonizada e com fator de qualidade $Q = 100$ poderia ser da ordem de 100 W, para materiais magnéticos essa potência seria reduzida para 10 W aplicada a uma bobina de RF não sintonizada.

Devido aos espectros com grande largura de banda, a resposta em frequência da sonda em experimentos de RMNz não deve privilegiar quaisquer frequências dentro da banda de excitação visando suprimir as contribuições vindas de auto-ressonâncias da própria bobina de RF. Com isso, as sondas não são sintonizadas.

Com a perturbação introduzida pela magnetização espontânea da amostra e devido ao fator de amplificação do campo interno nas paredes dos domínios da amostra variar com o ângulo de fase da excitação, a questão da homogeneidade de campo da bobina de RF se torna menos importante se comparada a materiais não-magnéticos.¹⁰

Foram utilizadas duas sondas neste trabalho, uma para experimentos em temperatura fixa e a outra para experimentos em temperatura variável. A partir desse ponto, será dada uma descrição mais detalhada de cada uma delas.

5.4.1 Sonda para Temperatura Fixa

A sonda para temperatura fixa foi desenvolvida no LEAR (IFSC/USP) e utilizada nos trabalhos de Tozoni (2009)⁵, Silva (2009)⁶, entre outros. Sua representação 3D com a nomeação das suas partes está apresentada na figura 5.6. O projeto mecânico levou em consideração a utilização da sonda imersa em hélio líquido. Sua estrutura é robusta, fácil de usar e para medição com diferentes amostras é necessário apenas a troca da bobina de RF. Possui aproximadamente 2 m de comprimento.

Continua

Figura 5.6 – Representação 3D da sonda para experimentos de RMNz em temperatura fixa do LEAR (IFSC/USP). (a) Vista geral. (b) Identificação e numeração das suas partes. (c) Detalhe da terminação com uma impedância resistiva de $50\ \Omega$ (componente preto). (d) Detalhe da montagem da bobina de RF

A bobina de RF utilizada tanto na sonda para temperatura fixa, como para temperatura variável, tem formato solenoidal e foi construída com fio de cobre esmaltado. Sua configuração é a seguinte: 7 mm de comprimento, 5 mm de diâmetro. O enrolamento é composto de 6 voltas. A figura 5.7 apresenta a resposta em frequência da instrumentação utilizada para experimentos de RMNz com a sonda para temperatura fixa.

(a)

Figura 5.7 – Resposta em frequência da instrumentação utilizada em experimentos de RMNz com a sonda para temperatura fixa. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica

A curva de resposta apresentada na Figura 5.7 foi obtida seguindo as seguintes etapas:

- i. A sonda foi completamente caracterizada através de um medidor de impedância;
- ii. A resposta do espectrômetro, sem a sonda, foi analisada conectando-se diretamente os canais de saída do transmissor e de entrada do receptor (configuração denominada loopback) e executando-se o experimento sobre o mesmo intervalo de frequências.
- iii. O mesmo experimento realizado em ii) foi realizado com a introdução da sonda ligada ao canal de saída do transmissor e uma bobina de pick up no canal de entrada do receptor.

Com essas informações, foi possível identificar todas as contribuições espúrias (artefatos) da instrumentação, permitindo a remoção dessas contribuições nos espectros observados. A correção do aumento da sensibilidade da sonda com a frequência foi realizada dividindo-se as intensidades dos espectros por suas respectivas frequências (correção linear).

Pode-se verificar a partir da curva apresentada na figura 5.7, que dentro da banda de excitação utilizada nesse trabalho, que varia de 10 MHz a 80 MHz, não há a presença de qualquer sintonia em frequência. Verifica-se apenas o comportamento já esperado de aumento da sensibilidade com a frequência e pequenos artefatos (indicados com asterisco na Figura 5.7a) que são removidos dos espectros após o processamento, pois podem indicar linhas que não são provenientes da amostra, mas sim da instrumentação.

Em relação à descrição elétrica da sonda utilizada nesse trabalho, o diagrama esquemático elétrico é apresentado na figura 5.8. Eletricamente, a sonda pode ser definida como uma linha de transmissão implementada através de cabo coaxial, a qual foi interrompida para inserção de um elemento indutivo (L), isto é, a bobina de RF (figura 5.6d), e terminada em uma impedância resistiva (R) de $50\ \Omega$ (figura 5.6c).

Figura 5.8 – Diagrama esquemático elétrico da sonda na situação típica de uso, isto é, imersa em He (4,2 K) ou N (77 K) líquidos

A introdução do elemento indutivo (bobina de RF) implica na alteração da resposta em frequência da sonda tendo em vista que a reatância indutiva da bobina é diretamente proporcional à frequência conforme a equação 5.6.⁵¹ Para altas frequências, como

tipicamente ocorre em experimentos de RMNz, esse efeito traria um aumento da impedância causando uma diminuição da eficiência da sonda.

$$X_L = \omega L \quad (5.6)$$

A introdução do elemento capacitivo objetivou a compensação desse efeito na resposta em frequência da sonda, já que a reatância capacitiva, ou componente capacitiva da impedância, é inversamente proporcional à frequência, conforme a equação 5.7.⁵¹

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad (5.7)$$

Para o casamento das impedâncias dos circuitos associados de transmissão e recepção, e para terminação da linha de transmissão, foi introduzido o elemento resistivo de $50 \, \Omega$. Isso trouxe um efeito positivo pela atenuação de oscilações indesejadas presentes no sinal da sonda, que é um efeito importante principalmente em experimentos de RMN pulsada.

A modelagem de sondas para RMN pulsada, a qual podem ser tratadas como linhas de transmissão para RF, é bastante complexa e vários trabalhos apresentam propostas nesse sentido.⁵⁷⁻⁵⁹ A iniciativa de introduzir o capacitor não partiu de uma modelagem e análise teórica do comportamento da sonda, mas sim de um trabalho empírico visando ampliar a faixa de frequências em que a sonda fornecia uma resposta adequada, sem introdução de sintonias indesejadas.

5.4.2 Sonda para Temperatura Variável

A sonda para temperatura variável foi adquirida juntamente com o aparato para temperatura variável apresentado na seção 5.5. Essa sonda também foi utilizada nos trabalhos de Tozoni (2009)⁵, Silva (2009)⁶, entre outros no LEAR (IFSC/USP).

Sua representação 3D com a nomeação das suas partes está apresentada na figura 5.9. Sua estrutura é robusta, fácil de usar e para medição com diferentes amostras é necessário apenas a troca da bobina de RF. Possui aproximadamente 1 m de comprimento.

Figura 5.9 – Representação 3D da sonda para experimentos de RMNz em temperatura variável do LEAR (IFSC/USP). (a) Vista geral. (b) Identificação e numeração das suas partes. (c) Detalhe da flange com as conexões elétricas. (d) Detalhe da montagem da bobina de RF

Do ponto de vista elétrico, essa sonda possui uma configuração mais simples conforme pode ser visto no diagrama esquemático elétrico é apresentado na figura 5.10. Trata-se apenas de um cabo coaxial interrompido para inserção de um elemento indutivo (L), isto é, a bobina de RF (figura 5.9d). A sonda ainda suporta dois conectores (figura 5.9c):

um para o sensor de temperatura (Cernox™ RTD sensor, Lakeshore) e o outro para a transmissão/recepção dos sinais de RF.

Figura 5.10 – Diagrama esquemático elétrico da sonda de RMNz para temperatura variável na situação típica de uso, isto é, dentro do criostato

Pode-se verificar a partir da curva de resposta em frequência da instrumentação com sonda para temperatura variável (Figura 5.11), obtida segundo o mesmo procedimento executado para a sonda de temperatura fixa, que dentro da banda de excitação utilizada nesse trabalho, que varia de 10 MHz a 80 MHz, não há a presença de qualquer sintonia em frequência.

Apenas há a presença de pequenos artefatos que são removidos dos espectros, por motivos já expostos na seção 5.4.1, após o processamento realizado segundo apresentado na seção 5.6. Outra informação importante, é que a sensibilidade da sonda para temperatura fixa, na faixa de frequências avaliada, é menor que a sensibilidade da sonda para temperatura fixa.

Figura 5.11 – Resposta em frequência da instrumentação utilizada em experimentos de RMNz com a sonda para temperatura variável. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica

5.5 Aparato para Temperatura Variável e sua Automação

Todas as informações apresentadas nessa seção sobre os equipamentos que compõem o aparato utilizado para medição em temperatura variável foram retiradas dos

seguintes documentos dos fabricantes: “Spectrostat^{CF} dynamic continuous flow cryostat – Operator’s Handbook”⁶⁰, “VC Series Gas Flow Controller – Operator’s Handbook”⁶¹, “Temperature Controller ITC503 – Operator’s Handbook”⁶² e “TSH 071 E/ TSU 071 E Operating Instructions Turbomolecular Drag Pumping Stations”⁶³.

O aparato para temperatura variável (4,2K - 400K) é formado pela associação entre o criostato modelo Spectrostat CF, a bomba de diafragma livre de óleo GF3, o tubo de transferência GFS 600, o regulador de vazão de gás hélio (He) modelo VC31 e o controlador de temperatura modelo ITC 503. Todos esses elementos são fabricados pela OXFORD. A figura 5.12 ilustra de forma geral (a) e detalhada (b) a montagem desse aparato.

(a)

Continua

(b)

Figura 5.12 – Esquema (a) geral e (b) detalhado da montagem do aparato para medidas de RMN em função da temperatura. As setas em (a) indicam o sentido do fluxo de He. Figuras retiradas do manual do fabricante⁶⁰

A bomba de diafragma livre de óleo GF3 (OXFORD) promove o fluxo de He através do trocador de calor interno ao criostato. É capaz de gerar uma vazão volumétrica nominal de 42 L/min com uma taxa de vazamento de ar menor que 10 ml/min.

O regulador de vazão de gás He modelo VC31 possui um fluxômetro calibrado para gás He e uma célula de pressão para monitoramento da vazão. O ajuste da vazão é realizado manualmente através de válvula do tipo agulha. A vazão de He não é regulada somente por esse regulador, mas também através do ajuste da vazão na válvula disponível na saída do Dewar de He.

O controlador de temperatura ITC 503 é o equipamento responsável por controlar a temperatura interna do criostato (4,2K – 400K), pois a medida da temperatura não é realizada diretamente sobre a amostra. A tarefa de controle é realizada controlando a potência transferida para o aquecedor (máxima de 80 W) através do algoritmo de controle PID (Proporcional-Integral-Derivativo). Para a medida da temperatura, estão disponíveis até 3 canais de entrada para diversos tipos de sensores. Possui também interface externa RS232 e GPIB, e um conjunto de instruções para configuração, controle e aquisição dos dados através do computador.

O criostato (figura 5.13) é o dispositivo que permite o acondicionamento da sonda e da amostra dentro de um ambiente termicamente isolado com temperatura controlada. O isolamento térmico é obtido através de um arranjo de vaso com parede dupla dificultando a troca de calor com o exterior através dos processos de radiação, condução e convecção. A parede interna é blindada e entre essa parede e a parede externa é feito vácuo através da bomba de vácuo turbomolecular modelo TSH 071 E (PFEIFFER)⁶³, capaz de gerar uma pressão de vácuo que varia de 1000 mbar a 1×10^{-8} mbar.

Figura 5.13 – Esquema detalhado do criostato modelo Spectrostat CF (OXFORD). Figura retirada do manual do fabricante⁶⁰

A medida da temperatura foi realizada através de dois sensores (CernoxTM RTD sensor, Lakeshore) em dois pontos distintos. Um sensor estava posicionado próximo ao aquecedor do criostato. Esse sensor estava conectado ao conector 1 (sensor 1) do controlador e sua leitura foi utilizada como entrada para o algoritmo de controle. O outro estava instalado junto à sonda para temperatura variável (ver seção 5.4.2) próximo da amostra, e estava conectado ao conector 2 (sensor 2) do controlador. Esse sensor foi utilizado apenas para monitorar a temperatura da região próxima da amostra. O aquecedor e seu trocador de calor ficam posicionados na parte inferior do criostato.

A operação do sistema de forma manual não é complexa e seu funcionamento sob as condições ajustadas é bastante robusto e confiável. Entretanto, a automação do aparato

para temperatura variável trouxe algumas melhorias à operação e possibilitou a configuração, aquisição, apresentação e armazenamento das medidas da temperatura da amostra durante o experimento de RMNz através de um computador pessoal (PC).

A automação foi realizada integrando dois equipamentos ao PC: o controlador de temperatura ITC503 (OXFORD) e o atuador da válvula de regulação de vazão de He localizada no regulador VC31 (OXFORD). O esquema da automação é apresentado na figura 5.14.

Figura 5.14 – Esquema da automação do aparato para medidas de RMN em função da temperatura

Em relação à integração do PC com o controlador de temperatura ITC503 (OXFORD), o objetivo foi permitir a configuração, aquisição, apresentação e armazenamento das medidas da temperatura da amostra através do conjunto de instruções disponíveis pelo controlador para sua operação remota. A comunicação foi realizada através do barramento RS232 configurada com os seguintes parâmetros: taxa de comunicação 9600 bits/s, 8 bits de dados, sem bit de paridade e sem controle de fluxo.

Todas as instruções do controlador seguem um formato único conforme ilustrado na figura 5.15. O caractere de controle pode indicar, dentre outras coisas, se a instrução não requer resposta do controlador (caractere “\$”). A string de comando é formada por um caractere de comando seguido ou não por caracteres numéricos que são parâmetros do comando. O conjunto de instruções pode ser consultado no manual do controlador⁵⁸. O caractere de fim de linha tem a função de indicar o fim da instrução. Logo após o envio da instrução, o controlador remete a resposta se a instrução previr uma resposta.

Figura 5.15 – Formato das instruções do controlador ITC503 (OXFORD)⁶²

A integração do PC ao atuador da válvula de regulação de vazão de He, localizada no regulador VC31 (OXFORD), foi realizada através do atuador que foi desenvolvido para possibilitar a atuação sobre essa válvula permitindo o ajuste automático da vazão de He em função da temperatura desejada. Dessa forma, facilitando a operação e reduzindo consumo de He ao longo dos experimentos, que em geral, tem grande duração. A tabela 5.2 apresenta os valores de vazão a serem ajustados em função da temperatura desejada.

Tabela 5.2 – Vazão de He e temperatura desejada⁶⁰

Temperatura (K)	Vazão de He (L/h)
4,20	1,7
10,00	1,0
80,20	0,5
> 150,00	< 0,5

O atuador desenvolvido está apresentado na figura 5.16. O desenvolvimento foi auxiliado pelos senhores Aparecido Donizetti Fernandes de Amorim - técnico do LEAR (IFSC/USP) - e Fabio Augusto Liani - bolsista de iniciação tecnológica CNPq.

A parte mecânica é composta principalmente do motor de passo e do acoplamento que permite dois graus de liberdade de movimento: rotacional e translacional (curso de 50 mm). O motor de passo é do tipo unipolar (6 fios) modelo 841.806-7 A17⁶⁴ fabricado pela Syncro. Sua tensão de alimentação é 5 Vdc, consumindo uma corrente por fase de 0,77 A. Esse motor foi utilizado em modo 200 passos/volta (1,8°/passo).

Figura 5.16 – Atuador da válvula do regulador de vazão de He VC31 (OXFORD)⁶¹. (1) Motor de passo tipo unipolar (6 fios) modelo 841.806-7 A17⁶⁴ fabricado pela Syncro. (2) Acoplamento. (3) Acionador das (4) chaves ópticas de fim de curso

Para controle do atuador foi desenvolvido um módulo eletrônico que está apresentado na figura 5.17. Esse módulo é composto de dois circuitos eletrônicos: a fonte de alimentação (item 1 da figura 5.17b) e o circuito principal (item 2 da figura 5.17b). A fonte de alimentação é uma fonte comum de computador que fornece uma potência máxima de 500 W (true RMS). Possui entrada bivolt (110Vac – 220Vac) e duas saídas de tensão 12Vdc (2A de corrente máxima) e 5Vdc (2A de corrente máxima).

(a)

(b)

Figura 5.17 – Módulo de controle do atuador da válvula do regulador de vazão de He VC31 (OXFORD)⁶¹. (a) Imagem externa. (b) Imagem interna com (1) a fonte de alimentação e (2) circuito principal

O circuito principal é composto dos seguintes blocos: driver do motor de passo, controle do atuador, interface de comunicação com PC. O esquemático do circuito é apresentado no APÊNDICE B.

O driver é bloco do circuito responsável pelo fornecimento dos sinais de controle que estão associados com o tipo de enrolamento do motor, neste caso, unipolar de 4 fases. Esses sinais são fornecidos segundo uma sequência (sentido de rotação) e temporização (velocidade de rotação) específicas. O movimento de rotação do eixo do motor é produzido através da interação entre o campo magnético estático e o campo magnético gerado pelas bobinas.

O controle do atuador é o bloco do circuito responsável pelo acionamento do CI L297 (gerador de sinais para o motor), leitura das duas chaves ópticas de fim de curso, contagem dos pulsos de clock oriundos do oscilador NE555 (base de tempo) quando o motor está ligado, e gerenciamento da comunicação serial (RS232) com o PC. Para realização dessas tarefas, um firmware (software embarcado) foi desenvolvido para o CI microcontrolador do circuito, o PIC16F877A (Microchip). O código-fonte do firmware está apresentado no APÊNDICE C.

O bloco de interface de comunicação com o PC realiza a tarefa de adaptação dos níveis elétricos exigidos pelo barramento RS232 segundo o padrão EIA-232C⁶⁵, isto é, adapta o estado lógico “0” do nível elétrico TTL (0 Vdc) para o nível elétrico do padrão EIA-232C (+5 Vdc a +15 Vdc). Ou, no caso do estado lógico “1”, do nível TTL (5 Vdc) para o nível do padrão EIA-232C (-5 Vdc a -15 Vdc).

Para a operação da automação através do PC, foi desenvolvido um software utilizando-se a ferramenta LabVIEW (National Instruments). Esse software, cuja interface é apresentada na figura 5.18, permite a operação remota do controlador de temperatura ITC503 (OXFORD)⁶² e do atuador da válvula do regulador de vazão de He modelo VC31 (OXFORD)⁶¹. No estágio atual de desenvolvimento, o software está apto a ajustar a vazão de He e realizar a configuração e leitura da temperatura. O código-fonte do software está apresentado no APÊNDICE D.

Figura 5.18 – Interface gráfica do software para operação da automação do aparato para temperatura variável

A interface gráfica do software está dividida em 5 funcionalidades: (1) calibração do controlador; (2) parâmetros do experimento; (3) ajuste fino da vazão; (4) configuração da temperatura do experimento; (5) monitoramento do tempo de estabelecimento e da temperatura.

A funcionalidade (1) é utilizada para fornecer ao software a relação entre o número de passos dados pelo motor e a vazão de He obtida. Para isso, foram utilizados os mesmos pontos em que a relação entre temperatura e vazão de He é conhecida (tabela 5.2). Através da funcionalidade (2) o usuário fornece a temperatura desejada para o experimento e o tempo para estabilização da mesma (tempo de estabelecimento).

Com a funcionalidade (3), o usuário pode fazer o ajuste manual da válvula do regulador de vazão de He, ou pequenas correções após o ajuste automático da vazão de He feito pelo software. A funcionalidade (4) permite a configuração da temperatura em kelvin desejada para o experimento. Finalmente, a funcionalidade (5) permite o monitoramento do

tempo de estabelecimento e da evolução da temperatura do criostato ao longo do tempo, a qual também é armazenada em arquivo do tipo texto.

Uma funcionalidade pretendida para o futuro é o controle do início do experimento de RMNz após o tempo de estabelecimento da temperatura desejada. Para isso, será necessário verificar se o espectrômetro permite esse comando via hardware ou via software.

5.6 Metodologia e Software para Processamento dos Dados

Nessa seção serão apresentadas as metodologias para processamento dos dados visando a obtenção dos espectros de RMN e das oscilações quadrupolares das amostras. Também será apresentado o software que foi desenvolvido para o processamento dos espectros.

Conforme apresentado na seção 5.1, a obtenção dos espectros foi realizada a partir da abordagem de excitação seletiva. Essa abordagem pressupõe a utilização de alguma metodologia^{5-6,14-15,17,66} para a reconstrução do espectro, já que a excitação é realizada utilizando pulsos de RF com frequência central variável ao longo da banda de excitação desejada.

Clark (1994)¹⁵ apresenta de forma mais detalhada algumas metodologias utilizadas para a reconstrução do espectro. Uma das metodologias apresentadas é a SEHS (Spin-Eco Height Spectroscopy). Nela, o espectro é obtido através do registro das alturas dos sinais de eco da amostra a cada frequência de excitação. Dessa forma, obtém-se uma relação entre a amplitude do sinal de eco e o campo de RF (B_1).¹⁵

Uma variante dessa metodologia é a SEIS (Spin-Eco Integration Spectroscopy). Nela, ao invés de registrar somente as alturas dos sinais de eco, calcula-se a integral dos sinais de eco da amostra a cada frequência de excitação. Essa metodologia também pode ser aplicada integrando-se o sinal de FID. Porém, no caso de materiais magnéticos, o sinal de FID tem duração muito curta e a integração do sinal de eco pode ser mais facilmente realizada.

De forma a compensar diferenças de fase entre o espectrômetro e o sinal de eco durante a varredura da frequência de excitação, a integração (S) do sinal de eco se faz a

partir das componentes em fase (ϕ) e quadratura ($\phi+\pi/2$) conforme a expressão 5.8.^{5-6,10,45} Uma explicação mais detalhada pode ser encontrada na parte que descreve o receptor do espectrômetro de RMN pulsado no APÊNDICE A.

$$S_{\phi} = \sqrt{S_{\phi}^2 + S_{\phi+\pi/2}^2} \quad (5.8)$$

Outra metodologia apresentada é a FSS (Frequency Step and Sum). Essa metodologia consiste em registrar o sinal de RMN no domínio do tempo para cada frequência de excitação da amostra, e somar a correspondente Transformada Rápida de Fourier (FFT – Fast Fourier Transform) do intervalo onde se localiza o sinal de eco.

Embora o principal objetivo dessa metodologia seja a obtenção de um espectro com alta precisão e sensibilidade, quando da presença de um grande alargamento não-homogêneo, a FSS é frequentemente útil quando apenas uma quantidade moderada de não-homogeneidades está presente.

As metodologias utilizadas nesse trabalho foram a SEIS e a FSS. Entretanto, os espectros apresentados nesse trabalho são somente os obtidos através da metodologia SEIS. Isso, pois a implementação dessa metodologia no software de processamento não estava concluída e os resultados obtidos não estavam confiáveis. Essa confiança foi avaliada processando-se através da FSS os espectros bastante conhecidos de outras amostras tais como o composto intermetálico GdAl_2 .⁵⁻⁶

A metodologia utilizada (SEIS) foi implementada através de um software que foi desenvolvido nesse trabalho em ambiente MATLAB. A figura 5.19 apresenta a interface de utilização do software. O código-fonte desse software não será disponibilizado aqui devido ao fato de futuramente ter sua autoria registrada em órgão de registro de patentes.

Inicialmente, o processamento dos espectros de RMN dos materiais estudados pelo grupo era realizado manualmente e o trabalho era bastante demorado, dificultando assim a melhoria do resultado a partir do processamento de outras regiões do sinal de eco.

Figura 5.19 – Interface gráfica do software em ambiente MATLAB para processamento dos espectros de RMN

O processamento é todo realizado a partir dos dados adquiridos pelo espectrômetro. Esses dados consistem em uma coleção de sinais de RMN da amostra, segundo a sequência de spin-eco, conforme apresentado na figura 5.20a. Cada sinal é proveniente de uma frequência de excitação ou ponto.

Baseando-se na parte real de um dos pontos, escolhe-se a região do sinal onde se localiza a informação a ser processada (e.g. eco) (figura 5.20b), e o software realiza os cálculos necessários, e fornece a matriz de resultados calculados e o espectro. O processo todo é rápido não durando mais que 30 segundos após a escolha da região de processamento. Eventualmente, pode-se escolher uma parte apenas do eco para o processamento.

(a)

(b)

Figura 5.20 – (a) Coleção de 302 sinais adquiridos com 1024 pontos durante o experimento com excitação seletiva. (b) Parte real do sinal de RMN (aquisição 141) da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ com destaque para a região onde se localiza o eco de spin

Além da escolha da região de processamento, o usuário fornece os mesmos parâmetros de configuração do experimento que foram fornecidos ao espectrômetro. São eles: número de pontos com que cada sinal de RMN foi amostrado (Acq. Points) (e.g. 1024, 2048, etc.); tempo entre duas amostragens consecutivas em cada aquisição (Dwell time) (e.g. 100 ns); frequência inicial de excitação (e.g. 10 MHz); passo em frequência (e.g. 0,3125

MHz). Com essas informações, o software realiza o processamento do espectro conforme o fluxograma apresentado na figura 5.21.

Figura 5.21 – Fluxograma de execução do software para a realização do processamento dos espectros de RMN e das oscilações quadrupolares

Caso o processamento seja das oscilações quadrupolares, o software ainda não está preparado para a realização completa do processamento. Para o processamento dos dados das oscilações, o software é capaz de reorganizar os dados, selecionar o intervalo e integrar o sinal de eco para obtenção das curvas integrais (parte real e imaginária).

O usuário, a partir daí, executa algumas etapas manualmente.⁵⁻⁶ São elas:

- i. Ajuste com decaimento exponencial da curva integral (parte real ou imaginária);
- ii. Subtração do decaimento exponencial da curva integral;
- iii. Cálculo da FFT da curva integral sem o decaimento exponencial;

iv. Identificação dos picos: valores das frequências de acoplamento quadrupolar.

A modificação na execução do software, nesse caso, se dá nos parâmetros de configuração do experimento e nos cálculos realizados ao fim do processo. Os parâmetros a serem fornecidos são: número de pontos com que cada sinal de RMN foi amostrado (e.g. 1024, 2048, etc.); tempo para amostragem de cada ponto em cada aquisição (dwell time); tempo ao eco inicial; incremento do tempo ao eco.

A Figura 5.22a apresenta como exemplo o sinal de eco de spins (parte real) obtido em um experimento de oscilação quadrupolar realizado com a amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ para a linha de 40 MHz e com $\tau = 12,7 \mu s$. O detalhe do intervalo de integração selecionado é apresentado na Figura 5.22b. A curva integral (parte real) com e sem o decaimento exponencial é apresentada nas figuras 5.23a e 5.23b respectivamente.

Figura 5.22 – Parte real do (a) sinal de eco de spin da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ para a linha 40 MHz e com $\tau = 12,7 \mu s$ para seleção do (b) intervalo de integração

(a)

(b)

Figura 5.23 – Curva obtida a partir da integração dos sinais de eco em experimentos de oscilação quadrupolar. Curva integral (a) com e (b) sem o decaimento exponencial da intensidade

6 Resultados Experimentais do FeV

Nesse capítulo serão apresentados os resultados das medidas das amostras de $Fe_{(100-x)}V_x$, com $x = 34,4; 39,9; 47,9$, obtidos com experimentos de RMNz. Inicialmente, serão apresentados os espectros que, posteriormente, serão correlacionados com outras informações das amostras obtidas por outros grupos de pesquisa. Em seguida, serão apresentadas as medidas das oscilações quadrupolares realizadas somente para a amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$. A partir dessas medidas obteve-se o valor do acoplamento quadrupolar elétrico (a) conforme apresentado na seção 3.7.

Para todas as amostras estudadas, os sinais de RMNz medidos foram pouco intensos, principalmente para aquelas amostras com menor concentração de Fe, resultando em medidas muito longas (ver Tabela 6.1) para a obtenção de espectros com razoáveis relações S/R.

Deste modo, apesar de ser importante estudar todas as amostras em função da temperatura e analisar todas as oscilações quadrupolares possíveis, esta tarefa foi praticamente impossível. Portanto, em função do tempo de máquina disponível, limitamos nossos estudos a analisar todas as amostras em 4,2 K, onde a relação S/R é maior, e utilizar apenas a amostra com maior concentração de Fe para as medidas espectrais versus temperatura e oscilações quadrupolares.

6.1 Espectros

Os espectros foram obtidos em duas situações distintas. Inicialmente, os espectros foram obtidos em função da concentração de V nas amostras. As medidas foram realizadas à temperatura de 4,2 K. Posteriormente, a partir da avaliação dos espectros obtidos, realizou-se o estudo em função da temperatura somente para a amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$.

Em ambas as situações, a excitação seletiva dos núcleos foi realizada em passos $\delta\nu$ de 0,3125 MHz e 1 MHz de largura de banda de pulso de RF, em um intervalo de frequências

que se estendeu de 10 a 100 MHz. A sequência de pulsos utilizada, conforme já apresentada na seção 5.1, é a spin-echo. Os parâmetros de configuração dos experimentos realizados estão apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Parâmetros utilizados nos experimentos para obtenção dos espectros de $Fe_{(100-x)}V_x$

Temp. (K)	X	Duração dos pulsos (μ s)	Tempo entre pulsos (μ s)	Tempo repetição (ms)	Aquisições	Duração Expto. (h)
4,2	34,4	1	20	50	500	2
4,2	39,9	1	20	50	500	2
4,2	47,9	2	7	10	150.000	120
20	34,4	1	20	15	20.000	24
40	34,4	1	20	15	20.000	24
60	34,4	1	20	15	20.000	24
77	34,4	1	20	5	120.000	48

A variação dos parâmetros, principalmente do número de aquisições, observada na tabela 6.1 se justifica pela melhoria da relação S/R conforme discutido no APÊNDICE A.

Conforme apresentado na seção 5.1, os espectros foram obtidos a partir do processamento realizado através do software e da metodologia apresentados na seção 5.6. A figura 6.1 apresenta, como exemplo, o espectro medido e corrigido da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ (T = 4,2 K) e a curva de calibração que foi utilizada para sua correção.

O espectro processado sofreu um tratamento envolvendo apenas a compensação do efeito do aumento da sensibilidade com a frequência e de pequenos artefatos provenientes da alteração da sensibilidade da instrumentação utilizada, conforme apresentado na seção 5.4.1. As únicas regiões corrigidas no espectro estão indicadas com asteriscos, não sendo realizadas quaisquer manipulações adicionais dos dados. Todos os outros espectros foram tratados da mesma forma.

Figura 6.1 – Espectro adquirido da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ (azul) juntamente com a curva de calibração (preto) e o espectro corrigido (vermelho). Os asteriscos indicam os artefatos do espectro que foram corrigidos

O sinal de RMNz pode ser proveniente de ambos os núcleos de ^{50}V , ^{51}V e ^{57}Fe . No entanto, as principais linhas observadas no espectro (Figura 6.1) foram atribuídas aos núcleos de ^{51}V levando-se em consideração 4 pontos principais:

- i. Maior abundância natural dos núcleos de ^{51}V (99,8%) em relação aos núcleos de ^{50}V (0,24%) e ^{57}Fe (2,2%) – ver Tabela 4.2;
- ii. Fator giromagnético mais intenso dos núcleos de ^{51}V (11,193 MHz/T), em contraste com os dos núcleos de ^{50}V (4,245 MHz/T) e ^{57}Fe (1,380 MHz/T) – ver Tabela 4.2;
- iii. Experimentos de Mössbauer realizados em amostras semelhantes aos estudados neste trabalho indicam que campos hiperfinos locais estão dispersos no intervalo de 5 a 20 T (4,2 K) (ver ANEXO A), com um valor médio de cerca de 10 T.¹⁶
- iv. Presença de oscilações quadrupolares para todas as cinco linhas espectrais observadas, que é um comportamento específico encontrado somente para núcleos quadrupolares. No caso, apenas os núcleos de ^{50}V (spin 6) e ^{51}V (spin 7/2) apresentam essa característica.²

Levando-se em consideração as razões (ii) e (iii), seria esperado observar linhas dos núcleos de ^{50}V e ^{57}Fe no espectro de RMNz na faixa de frequências de 15 a 90 MHz, e 5 a 30

MHz, respectivamente, enquanto que os espectros registrados são observados 10 a 100 MHz. Essa banda é mais compatível para a observação do ^{51}V , em função do seu alto fator giromagnético. No entanto, levando-se em conta as abundâncias naturais (i) e que apenas núcleos com spin $> 1/2$ podem apresentar oscilações quadrupolares (iv), conclui-se que os espectros observados são predominantemente devidos aos sinais dos núcleos de ^{51}V .

A Figura 6.2 apresenta os espectros medidos e processados, de acordo com os procedimentos apresentados anteriormente (Figura 6.1), das amostras de $\text{Fe}_{65,6}\text{V}_{34,4}$, $\text{Fe}_{60,1}\text{V}_{39,9}$, e $\text{Fe}_{52,1}\text{V}_{47,9}$ obtidos a 4,2 K.

A partir das características de cada um dos espectros observados, pode-se verificar que o campo hiperfino sentido pelos núcleos de ^{51}V é mais intenso quanto maior for a concentração de Fe. Isso corrobora o fato dos espectros observados serem devidos aos núcleos de ^{51}V , com frequências definidas pelo campo transferido dos núcleos de Fe presentes na amostra e está em acordo com o fato de que o momento magnético médio dos átomos de ferro cresce com (100-x) (ver Figura A.5 do ANEXO A), tal como será discutido posteriormente.

Figura 6.2 – Espectros corrigidos da amostra $\text{Fe}_{(100-x)}\text{V}_x$ para $x = 34,4$ (verde); $39,9$ (vermelho); e $47,9$ (azul)

Para cada um dos espectros apresentados na Figura 6.2 foi realizada a decomposição através de um ajuste com múltiplas lorentzianas, usando 5, 5 e 3 picos para as amostras $\text{Fe}_{65,6}\text{V}_{34,4}$, $\text{Fe}_{60,1}\text{V}_{39,9}$ e $\text{Fe}_{52,1}\text{V}_{47,9}$ respectivamente. Foi assumido que os espectros consistem

basicamente de 5 linhas de ressonância correspondentes aos diferentes sítios cristalográficos A, B, C, D e E conforme apresentado no capítulo 4, exceto para a amostra $Fe_{52,1}V_{47,9}$ que não apresentou as linhas A e D.

A não observação das linhas A e D na amostra $Fe_{52,1}V_{47,9}$ se deve ao fato da baixa concentração de núcleos de ^{51}V nesses sítios, e às questões do deslocamento do espectro para frequências menores e da diminuição da relação S/R pela diminuição do campo hiperfino apresentado pela amostra.

(a)

(b)

Continua

Continuação

Figura 6.3 – Espectros das amostras $Fe_{(100-x)}V_x$ para $x = 34,4$ (a); $39,9$ (b); e $47,9$ (c). As linhas azuis e vermelhas são os espectros, respectivamente, adquiridos e corrigidos. As linhas verdes representam a decomposição dos espectros através de curvas lorentzianas. As letras identificam os sítios presentes na estrutura cristalográfica das amostras

Apesar da tentativa em manter livre todos os parâmetros de ajuste durante o processo de deconvolução dos espectros, as larguras das linhas foram mantidas o mais semelhante possível, e a correlação entre as áreas e as respectivas populações dos sítios obtidas por difração de nêutrons³⁴ foram consideradas.

Por esse motivo, os erros de cerca de 10% para as intensidades das linhas (áreas), que incluem, não apenas o erro indicado pelo ajuste, mas também a variabilidade das larguras das linhas devem ser observados.

O ombro observado no lado das frequências mais altas do espectro da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ (~ 70 MHz), que foi associado a sinais espúrios, e negligenciados nos processos de ajuste, desaparece para outras amostras ou, eventualmente, fica localizado sob a linha A. Neste caso, principalmente para a amostra $Fe_{60,1}V_{39,9}$, isso pode causar um erro adicional para a intensidade da linha A, uma vez que apenas 5 picos foram considerados no processo de ajuste, aumentando o erro experimental da área obtida para esta linha.

Os parâmetros de melhor ajuste obtidos com o procedimento de deconvolução dos espectros acima descrito são apresentados na tabela 6.2. Conforme apresentado na seção 4.2, as linhas identificadas no espectro de RMN (Figura 6.3) estão em acordo com as

populações de ^{51}V em cada um dos sítios,³⁴ isto é, os picos D e A menos intensos (menor população de ^{51}V) e picos mais intensos B, C e E (maior população de ^{51}V).

Tabela 6.2 – Melhores parâmetros obtidos do espectro de ^{51}V nas amostras investigadas à 4,2 K

Sítio	Posição do Pico (MHz)			Separação entre Picos (MHz)		
	x = 34,4	x = 39,9	x = 47,9	x = 34,4	x = 39,9	x = 47,9
D	22,70	15,10	-	-	-	-
B	31,10	22,00	12,91	8,40	6,90	-
C	40,25	30,20	21,36	9,15	8,20	8,45
E	49,80	38,83	29,32	9,55	8,63	7,96
A	58,40	49,50	-	8,60	10,67	-
Separação Média entre Picos (MHz)				8,93	8,60	8,20
Frequência Média (MHz)				42,12	31,11	22,07

Na tabela 6.2, a separação entre picos foi obtida observando-se, para uma dada amostra, a distância entre as frequências centrais dos picos apresentados para o respectivo espectro. A média entre picos foi calculada a partir da média aritmética das separações entre os picos em cada amostra. A frequência média foi calculada a partir da média aritmética das frequências centrais dos picos em cada amostra.

A separação média observada entre linhas de ressonância subsequentes tem os seguintes valores aproximados: 8,93 MHz ou 0,80 T para x = 34,4; 8,60 MHz ou 0,77 T para x = 39,9 e, finalmente, 8,20 MHz ou 0,73 T para x = 47,9. A partir dos dados da Tabela 6.2 pode-se verificar o comportamento já esperado de deslocamento das linhas para frequências menores em função da diminuição da concentração de ^{51}V nas amostras, caracterizando a presença de campos hiperfinos menores. Acompanhando esse comportamento, há também a redução das distâncias entre as linhas.

Levando-se em consideração as intensidades das linhas e as respectivas populações dos sítios obtidos a partir de Difração de Nêutrons (DN),³⁴ pode-se obter uma boa correlação entre os dois métodos experimentais, como indicado pelo coeficiente de correlação linear R^2 na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Probabilidade Relativa de existência de núcleos de ^{51}V nos diferentes sítios (A, B, C, D, E) em uma célula unitária da liga de FeV na fase σ a partir de experimentos de RMNz e de difração de nêutrons (DN)³⁴

Sítio	Probabilidade Relativa (%)					
	x = 34,4		x = 39,9		x = 47,9	
	RMNz	DN	RMNz	DN	RMNz	DN
D	11,7	1,8	5,1	1,9	-	2,1
B	21,8	26,0	24,3	24,7	25,6	23,3
C	31,5	35,1	33,0	36,3	38,4	36,8
E	29,2	36,5	32,1	36,3	36,0	36,8
A	5,8	0,6	5,5	0,8	-	1,0
R ²	0,86		0,96		0,95	

Como mostrado na Figura 6.2, todos os três espectros são deslocados para frequências mais altas (campos hiperfinos) com o aumento da concentração de Fe. Em relação às posições relativas das linhas de ressonância, uma variação quase linear com a concentração de Fe pode ser observada para todos os cinco (ou três) sítios observados conforme a Figura 6.4a. A fim de comparar este comportamento com o do momento magnético médio por átomo de Fe ($\langle\mu\rangle$), a frequência média ponderada ($\langle\nu\rangle$) de cada espectro foi calculada e as relações entre essas grandezas e a concentração de Fe na amostra são apresentadas na Figura 6.4b.

Figura 6.4 – Correlação entre as posições das linhas dos espectros e o momento magnético médio por átomo de Fe em função da quantidade de Fe presente nas amostras. Os pontos foram conectados para guiar os olhos. Em (b), o eixo y à esquerda representa a posição da linha referente ao sítio C, e o eixo y à direita representa o momento magnético estimado com base no fator de escala apresentado por Mirebeau (1982)³⁹ e por Lutgemeier (1983)⁴⁰

Como pode ser visto, tanto $\langle \mu \rangle$ e $\langle v \rangle$ são linearmente dependentes da concentração de Fe. Isso significa que o campo hiperfino presente nos sítios dos núcleos de ^{51}V foi gerado pelos átomos magnéticos de Fe.

Para verificar o comportamento das propriedades magnéticas das ligas de FeV em função da temperatura, foi realizado outro conjunto de medidas utilizando apenas a amostra $\text{Fe}_{65,6}\text{V}_{34,4}$. As temperaturas utilizadas foram 20, 40, 60 e 77 K. Essas temperaturas estão bem abaixo da temperatura de Curie (T_c) que é de aproximadamente 300 K, conforme apresentado na Figura A.4 (ver ANEXO A).

A Figura 6.5 apresenta os espectros corrigidos juntamente com o espectro obtido a 4,2 K, para referência, e a curva de calibração da instrumentação utilizada, que é diferente da apresentada na Figura 6.1, por tratar-se de uma sonda utilizada para medidas utilizando o criostato, conforme apresentado na seção 5.4.2. Os parâmetros de configuração dos experimentos podem ser retomados a partir da Tabela 6.1.

(a)

(b)

(c)

Continua

Figura 6.5 – Espectros de RMNz da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ obtidos em diferentes temperaturas: (a) 20, (b) 40, (c) 60 e (d) 77 K

Como pode ser claramente observado com base no pico mais intenso (linha C), com o aumento da temperatura houve um pequeno deslocamento dessa linha para frequências menores em relação ao espectro obtido à 4,2 K, ou seja, exibindo campos hiperfinos menos intensos. Conforme pode ser observado na Figura 6.6, a linha C deslocou de 40,35 MHz ou 3,60 T (4,2 K) para 37,15 MHz ou 3,31 T (77 K).

Figura 6.6 – Comportamento do pico central (vermelho) e do campo hiperfino médio (azul) em função da temperatura. Os pontos foram conectados para guiar os olhos. Os dados do campo hiperfino foram retirados de Cieslak et. al. (2009)¹⁶

Esse efeito também foi observado em experimentos de Mössbauer (Figura A.2, ver ANEXO A) realizados por Cieslak et. al. (2009)¹⁶. Nesses experimentos, o pico principal deslocou aproximadamente de 10 T (120 K) para 2,5 T (330 K).

A pequena redução do campo hiperfino observado nos espectros de RMNz se deve a uma redução do ordenamento magnético, diminuindo levemente a magnetização da amostra. Conforme pode ser visto na Figura A.7 (ver ANEXO A), a magnetização sofre uma pequena redução ao longo de um grande intervalo de temperaturas, caindo abruptamente para algo em torno de zero à temperatura de Curie (T_c) aproximadamente igual a 324 K.

Outro comportamento exibido pela distribuição dos campos hiperfinos em função da temperatura foi a impossibilidade de visualizar os picos referentes aos sítios D e A. Esses sítios, conforme apresentado na seção 4.2, são predominantemente ocupados por átomos de Fe. Esse mesmo comportamento pode ser observado nas figuras A.1 e A.2 (ver ANEXO A).

Uma das causas para esse comportamento é a redução da relação S/R. Isso se deve à diminuição da magnetização resultante da diminuição da diferença de população dos níveis de energia Zeeman. A razão das populações dos níveis de energia é proporcional a $e^{h\nu/kT}$ conforme apresentado na seção 3.4. Com o aumento da temperatura e diminuição da frequência de Larmor, a diferença de população é reduzida, diminuindo a relação S/R.

Outra causa é a diminuição do momento magnético médio do Fe, $\langle\mu\rangle$, pela diminuição do campo hiperfino médio $\langle B\rangle$. Conforme apresentado na Figura A.6 (ver ANEXO A), existe uma correlação linear entre essas duas grandezas. O valor da inclinação da reta é de $14,3 \text{ T}/\mu_B$.

Para observar a presença de oscilações quadrupolares e, dessa forma, obter maiores informações para o entendimento dos espectros observados das amostras, foram realizadas medidas das oscilações quadrupolares que serão apresentadas na seção seguinte.

6.2 Oscilações Quadrupolares

Conforme apresentado na seção 3.7, Abe et. al. (1966)⁴ demonstrou que a amplitude do eco de spin para um sistema de spin, constituído de uma espécie nuclear de spin I com

uma larga energia Zeeman e uma pequena interação quadrupolar, apresenta um comportamento oscilatório modulado pelo tempo entre o primeiro e o segundo pulso, ou tempo entre pulsos, ou tempo ao eco (τ).

Em experimentos de RMN em que as linhas quadrupolares não estão bem resolvidas no espectro, medir essas oscilações é muito útil.⁵⁻⁶ No caso dos espectros das amostras estudadas que foram apresentados na seção 6.1, essa utilidade é bastante evidente e pode colaborar para a compreensão da origem das linhas apresentadas.

As medidas das oscilações quadrupolares foram realizadas à temperatura de 4,2 K e apenas para a amostra cuja intensidade do campo hiperfino era mais apreciável. Nesse caso, conforme a Figura 6.1, a amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$. Foram medidas as oscilações para as seguintes linhas do espectro: 20,325 MHz (sítio D); 30,325 MHz (sítio B); 40,325 MHz (sítio C); 50,325 MHz (sítio E); e 58,325 MHz (sítio A).

As oscilações da linha referente ao sítio A não apresentaram boa qualidade e, por isso não estão apresentadas nessa seção. Entretanto, sua omissão não prejudicará o objetivo pretendido de verificar a existência de interação quadrupolar elétrica, medir o valor do acoplamento quadrupolar (a) e de esclarecer a origem das linhas dos espectros obtidos.

O processamento dos dados das oscilações foi realizado em parte pelo software de processamento que foi desenvolvido nesse trabalho, e em parte manualmente com os dados obtidos fornecidos pelo software. Na seção 5.6, é apresentado com maiores detalhes a metodologia de processamento das oscilações quadrupolares.

Os experimentos foram realizados variando-se τ no intervalo entre 0 e 120 μ s e fazendo cada aquisição com 1024 pontos e 10240 médias. A Figura 6.7 apresenta as oscilações quadrupolares referentes às linhas D (20,325 MHz), B (30,325 MHz), C (40,325 MHz), e E (50,325 MHz), processadas conforme apresentado na seção 5.6 e suas transformadas de Fourier com a indicação do valor do acoplamento quadrupolar medido sobre o pico apresentado.

Continua

Figura 6.7 – Oscilações quadrupolares e seus espectros de frequências para excitação das linhas (a, b) D; (c, d) B; (e, f) C; (g, h) E. A grandeza τ significa tempo entre pulsos de excitação ou tempo ao eco. Os números nos espectros de frequências indicam a ordem do acoplamento quadrupolar e os asteriscos são acoplamentos ainda não compreendidos

Como pode ser observado na Figura 6.7, as oscilações quadrupolares têm suas intensidades reduzidas com o aumento do tempo entre pulsos ou tempo ao eco (τ) devido à relaxação transversal conforme apresentado na seção 3.7.

Outra questão que visualmente pode ser identificada nas oscilações quadrupolares observadas (Figura 6.7.) são as diferentes relações S/R. Particularmente para o sítio B, a relação S/R é bastante prejudicada. Isso, pois conforme apresentado na figura 6.1, essa amostra exibe duas frequências muito próximas, indicadas com asterisco na curva azul, provenientes de sinais espúrios da instrumentação.

O fato dos sítios (D, B, C, E) da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ apresentarem oscilações quadrupolares é um indicativo que corrobora a interpretação de que os espectros obtidos (seção 6.1) são provenientes de núcleos de ^{51}V já que esse é um comportamento de núcleos que possuem momento de quadrupolo elétrico, e dentre os três núcleos (^{50}V , ^{51}V e ^{57}Fe) presentes em cada sítio, somente o núcleo de ^{51}V possui. Além disso, a abundância do núcleo de ^{51}V é extremamente superior a do núcleo de ^{50}V , conforme tabela 4.2.

O valor do acoplamento quadrupolar elétrico (a) medido e presente em todos os sítios é de 312 kHz, com exceção do sítio A que não pode ser observado. Esse valor foi obtido

a partir da transformada de Fourier das oscilações quadrupolares. O fato do valor do acoplamento se manter igual, mostra que o mesmo tipo de interação está presente em todos os sítios (B, C, D e E), à exceção do sítio A que não pode ser observado.

Estudos futuros com cálculos teóricos serão necessários para avaliação do valor do acoplamento quadrupolar medido e melhor compreensão desse tipo de interação e sua relação com características estruturais das amostras.

7 Conclusões e Perspectivas

Em relação aos objetivos propostos, foi realizada a documentação e apresentação da instrumentação necessária para a realização de experimentos de RMNz que, em parte, foi desenvolvida pelo grupo. Ao longo do trabalho de estudo e documentação da instrumentação, verificou-se a necessidade de novos desenvolvimentos que foram adicionados ao conjunto de atividades, a saber: desenvolvimento do software para processamento dos dados e desenvolvimento do aparato para automação da medição em função da temperatura. Essa última atividade contou com o financiamento do CNPq/FIESP através do programa BITEC em parceria com a empresa InstruEng Projetos, Instrumentação e Equipamentos Especiais (São Carlos/SP).

Através da técnica de RMNz foram obtidos os espectros para as ligas de $Fe_{(100-x)}V_x$ na fase sigma em função das concentrações ($x = 34,4$; $39,9$; e $47,9$) de ^{51}V nas amostras. Os resultados mostraram a presença de cinco linhas referentes aos cinco sítios cristalográficos (A, B, C, D e E) com intensidades compatíveis com a proporção de ^{51}V em cada um dos sítios. As linhas observadas foram atribuídas ao núcleo ^{51}V por 4 pontos principais:

- v. Maior abundância natural dos núcleos de ^{51}V (99,8%) em relação aos núcleos de ^{50}V (0,24%) e ^{57}Fe (2,2%) – ver Tabela 4.2;
- vi. Fator giromagnético mais intenso dos núcleos de ^{51}V (11,193 MHz/T), em contraste com os dos núcleos de ^{50}V (4,245 MHz/T) e ^{57}Fe (1,380 MHz/T) – ver Tabela 4.2;
- vii. Experimentos de Mössbauer realizados em amostras semelhantes aos estudados neste trabalho indicam que campos hiperfinos locais estão dispersos no intervalo de 5 a 20 T (4,2 K) (ver ANEXO A), com um valor médio de cerca de 10 T.¹⁶
- viii. Presença de oscilações quadrupolares para todas as cinco linhas espectrais observadas, que é um comportamento específico encontrado somente para núcleos quadrupolares. No caso, apenas os núcleos de ^{50}V (spin 6) e ^{51}V (spin 7/2) apresentam essa característica.²

Foram obtidos também os espectros da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ em função da temperatura, revelando o comportamento já esperado de um pequeno deslocamento das linhas para

frequências menores, isto é, para campos hiperfinos menos intensos. Esse comportamento foi atribuído a uma redução do ordenamento magnético, diminuindo levemente a magnetização da amostra. Outro comportamento exibido pela distribuição dos campos hiperfinos em função da temperatura foi a impossibilidade de visualizar os picos referentes aos sítios D e A, pelas diminuições da relação S/R e do momento magnético médio do Fe.

A presença de oscilações quadrupolares, verificadas pelas medidas realizadas sobre a amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$, confirmou a conclusão de que as linhas observadas no espectro das amostras são provenientes dos núcleos de ^{51}V . O valor do acoplamento quadrupolar medido em todos os sítios foi de 312 kHz. Estudos futuros com cálculos teóricos serão necessários para avaliação do valor do acoplamento quadrupolar medido e melhor compreensão desse tipo de interação e sua relação com características estruturais das amostras.

De forma geral, os resultados obtidos e as atividades desenvolvidas ao longo do mestrado culminaram com o fortalecimento da parceria entre o LEAR (IFSC/USP) e o grupo do Prof. Stanislaw M. Dubiel (Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Krakow, Polônia), a apresentação de alguns trabalhos, a submissão de um trabalho para publicação na revista *Physical Review B*, e algumas orientações conforme relatado no APÊNDICE E.

Os conhecimentos adquiridos, o treinamento realizado, os desafios encontrados e os resultados produzidos ao longo desse trabalho trazem uma série de perspectivas que envolvem a publicação de alguns resultados relativos ao processamento dos dados de RMNz e o registro de autoria do software desenvolvido para esse fim. Envolvem também a continuidade da formação em pesquisa e desenvolvimento de instrumentação para RMN no doutorado a ser realizado no LEAR (IFSC/USP).

REFERÊNCIAS¹

- 1 OLIVEIRA, I. S.; GUIMARAES, A. P. Interações hiperfinas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 353-359, 2000.
- 2 GUIMARÃES, A. P. **Magnetism and magnetic resonance in solids**. New York: John Wiley e Sons, Inc, 1998. 297 p.
- 3 GUIMARAES, A. P. Aplicações da ressonância magnética nuclear ao estudo de materiais magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 360-362, 2000.
- 4 ABE, H.; YASUOKA, H.; HIRAI, A. Spin echo modulation caused by quadrupole interaction and multiple spin echoes. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 21, n. 1, p. 77-89, 1966.
- 5 TOZONI, J. R. **Estudo de materiais magnéticos utilizando-se RMN em campo zero**. 2009. 241 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- 6 SILVA, R. O. **Estudo do composto intermetálico $GdAl_2$ via ressonância magnética nuclear em campo magnético externo nulo**. 2009. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- 7 ESTRADA, R. A. **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 radiofrequência**. 2003. 81 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003.
- 8 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**. Berlin: Springer, 1990. 655 p.
- 9 ABRAGAM, A. **Principles of nuclear magnetism**. Oxford: Claredon Press, 1961. 599p.
- 10 WEBBER, G. D.; RIEDI, P. C. Broad-band NMR spectrometer for the study of hyperfine fields in ferromagnetic materials. **Journal of Physics E - Scientific Instruments**, v. 14, n. 10, p. 1159-1163, 1981.

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR6023

- 11 BONAGAMBA, T. J. **Espectroscopia de alta resolução em sólidos por ressonância magnética nuclear**. 1991. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- 12 SÁ, A. A. C. **Desenvolvimento de instrumentação para o estudo de materiais magnéticos usando RMN com campo externo nulo**. 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- 13 BELMONTE, S. B. **Construção de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de banda larga**. 2002. 75 f. Dissertação (Mestrado em Instrumentação Científica) – Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2002.
- 14 CLARK, W. G. Pulsed nuclear resonance apparatus. **Review of Scientific Instruments**, v.35, n. 3, p. 316-333, 1964.
- 15 CLARK, W.G.; HANSON, M. E.; LEFLOCH, F. Magnetic resonance spectral reconstruction using frequency-shifted and summed Fourier transform processing. **Review of Scientific Instruments**, v. 66, n.3, 2453-2464, 1995.
- 16 CIESLAK, J.; COSTA, B. F. O.; DUBIEL, S. M.; REISSNER, M.; STEINER, W. Magnetic ordering above room temperature in the sigma-phase of $Fe_{66}V_{34}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 2160-2165, 2009.
- 17 MAN, P. P. Quadrupole couplings in nuclear magnetic resonance, general. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p.12224-12265.
- 18 DUMELOW, T.; RIEDI, P. C.; ABELL, J. S.; PRAKASH, O. Quadrupole interactions at the Al-27 nuclei of $GdAl_2$ as a function of pressure, temperature, holmium substitution and the application of an external-field. **Journal of Physics F-Metal Physics**, v. 18, n. 2, p. 307-322, 1988.
- 19 BLOCH, F. The nuclear induction. **Physical Review**, v. 70, n. 7-8, p. 460-474, 1946.
- 20 BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. **Physical Review**, v. 70, n. 7-8, p. 474-485, 1946.
- 21 PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. **Physical Review**, v. 69, n. 1-2, p. 37-38, 1946.
- 22 HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580-594, 1950.

- 23 DORMANN, E.; DRESSEL, U.; KROPP, H.; BUSCHOW, K. H. J. Quadrupolar interaction of gadolinium nuclei at the cubic sites of ferromagnetic GdAl_2 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 45, n. 2-3, p. 207-218, 1984.
- 24 BOWDEN, G. J.; CADOGAN, J. M.; FAIRBAIRN, W. M.; GRIFFIN, D. A. A pulsed NMR-study of the rare-earth intermetallic compound GdAl_2 . **Journal of Physics F - Metal Physics**, v. 13, n. 1, p. 191-205, 1983.
- 25 DEGANI, J.; KAPLAN, N. Transferred magnetically induced Al-27 quadrupole interaction in GdAl_2 . **Physical Review B**, v. 7, n. 5, p. 2132-2135, 1973.
- 26 DEAN, R. H.; FURLEY, R. J.; SCURLOCK, R. G. Hyperfine field distributions at solute and solvent sites in ferromagnetic FeAl and FeV alloys. **Journal of Physics F - Metal Physics**, v. 1, p. 78-86, 1971.
- 27 FUJIWARA, Y.; NOMURA, M.; FUJIWARA, H. Nuclear magnetic resonance of V^{51} in iron-rich Fe-V alloys. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 34, p. 1690, 1973.
- 28 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630-638, 1954.
- 29 NAGARAJAN R.; CHOUGHULE, R. S.; GUPTA, L. C.; VIJAYARAGHAVAN, R. Zero-field NMR studies in ferromagnetically ordered EuRu_2Ge_2 . **Hyperfine Interactions**, v. 51, p. 973-974, 1989.
- 30 DUBIEL, S. M. Sigma phase—one of the main reasons for deterioration of stainless steels properties. **Hyperfine Interact**, v. 189, p. 53-61, 2009.doi:10.1007/s10751-009-9929-4.
- 31 LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, v. 65, p. 39-104, 2009.
- 32 CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 724 p.
- 33 CIESLAK, J.; TOBOLA, J.; DUBIEL, S. M.; KAPRZYK, S.; STEINER, W.; REISSNER, M. Electronic structure of a σ -FeCr compound. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 1-6, 2008. doi:10.1088/0953-8984/20/23/235234.

- 34 CIESLAK, J.; REISSNER, M.; DUBIEL, S. M.; WERNISCH, J.; STEINER, W. Influence of composition and annealing conditions on the site-occupation in the σ -phase of Fe–Cr and Fe–V systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, p. 20-25, 2008.
- 35 ACKLAND, G. J. Ordered sigma-type phase in the Ising model of Fe–Cr stainless steel. **Physical Review B**, v. 79, p. 94202, 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.79.094202.
- 36 READ, D. A.; THOMAS, E. H. Evidence of itinerant electron ferromagnetism in sigma phase alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 29, p. 1569-1572, 1968.
- 37 NOMURA, M.; FUJIWARA, Y.; FUJIWARE, H.; TATSUMOTO, E. Nuclear magnetic resonance of ^{57}Fe in iron-rich Fe–V alloys. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 33, p. 566, 1972.
- 38 NOMURA, M.; FUJIWARA, Y.; FUJIWARE, H. Nuclear magnetic resonance of iron-rich Fe–V alloys. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 38, p. 55-60, 1975.
- 39 MIREBEAU, I.; CADEVILLE, M. C.; PARETTE, G.; CAMPBELL, I. A. Short-range order in FeV alloys as investigated by neutron scattering and NMR at ^{51}V nuclei. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 12, p. 25-37, 1982.
- 40 LUTGEMEIER, H.; BOHN, H. G.; DUBIEL, S. M. Host and impurity hyperfine field distribution in diluted FeCr and FeV alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 31, n. 34, p. 547-548, 1983.
- 41 PIERRON-BOHNES, V.; MIREBEAU, I.; BALANZAT, E.; CADEVILLE, M. C. Evidence of a coupling between magnetic and chemical interactions in FeV alloys: metallurgical aspects. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 14, p. 197-210, 1984.
- 42 KRAUSE, J. C.; SCHAF, J.; da COSTA Jr, M. I.; PADUANI, C. Effect of composition and short-range order on the magnetic moments of Fe in $\text{Fe}_{(1-x)}\text{V}_x$ alloys. **Physical Review B**, v. 61, n. 9, p. 6196-6204, 2000.
- 43 SHIGA, M.; NAKAMURA, Y. Effect of local environment on formation of local moments in BCC Fe–V alloys: Mössbauer study. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 8, n. 1, p. 177-190, 1978.
- 44 BRUKER ANALYTIK GMBH. **NMR periodic table**. Disponível em: <<http://www.bruker-nmr.de/guide/enmr/chem/NMRnuclei.html>>. Acesso em: 08 jan. 2010.

- 45 LORD, J. S.; RIEDI, P. C. A swept frequency pulsed magnetic resonance spectrometer with particular application to NMR of ferromagnetic materials. **Measurement and Scientific Technology**, v. 6, p. 149-155, 1995.
- 46 DUMELOW, T.; RIEDI, P. C. A computer controlled spin-echo spectrometer for the study of ferromagnetic materials. **Hyperfine Interactions**, v. 35, p. 1061-1064, 1987.
- 47 CHAUGHULE, R. S.; GUPTA, L. C. Zero-field pulsed spin echo spectrometer for the study of ferromagnetic materials. **Review of Scientific Instruments**, v. 53, p. 1738- , 1982. doi:10.1063/1.1136889.
- 48 NADOLSKI, S.; WOJCIK, M.; DRYKA, E. J.; NESTERUK, K. Automated pulsed NMR spectrometer for modern magnetic materials. **Review of Scientific Instruments**, v. 140-144, p. 2187-2188, 1995. doi:10.1016/0304-8853(94)01053-6.
- 49 ALLODI, G; BANDERINI, A.; DE RENZI, R. HyReSpect: A broadband fast-averaging spectrometer for nuclear magnetic resonance of magnetic materials. **Review of Scientific Instruments**, v. 76, n. 083911, p. 1-7, 2005.
- 50 BIELECK, A.; ZAX, D. B.; ZILM, K. W.; PINES, A. Zero-field NMR and NQR spectrometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 57, n. 3, p. 393-403, 1986.
- 51 NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica: eletromagnetismo**. São Paulo: Edgar Blucher, 2001. 323 p.
- 52 TECMAG. **NTNMR reference manual**. Houston: Estados Unidos: 1998.
- 53 TECMAG. **Hardware reference manual**. Houston: Estados Unidos: 1998.
- 54 MINI-CIRCUITS. **RF instrument amplifier TIA-1000-1R8**: datasheet. Disponível em: <<http://www.minicircuits.com/pdfs/TIA-1000-1R8.pdf>>. Acesso em: 1 out. 2009.
- 55 DEMAW, D. **Practical RF design**. Englewoodd Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 246 p.
- 56 LOSEE, F. **RF Systems, components, and circuits handbook**. Norwood: Artech House, 1997. 599 p.
- 57 LOWE, I. J.; TARR, C. E. A fast recovery probe and receiver for pulsed nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 1, p. 320-322, 1968.

- 58 LOWE, I. J.; ENGEISBERG, M. A fast recovery pulsed nuclear magnetic resonance sample probe using a delay line. **Review of Scientific Instruments**, v. 45, n. 5, p. 631-639, 1974.
- 59 LOWE, I. J.; WHITSON, D. W. Homogeneous rf field delay line probe for pulsed nuclear magnetic resonance. **Review of Scientific Instruments**, v. 48, n. 3, p. 268-274, 1977.
- 60 OXFORD INSTRUMENTS. **Spectrostat^{CF} dynamic continuous flow cryostat – Operator's Handbook**. Oxon, Inglaterra: 1997.
- 61 OXFORD INSTRUMENTS. **VC series gas flow controller: operator's handbook**. Disponível em: <<http://www.oxford-instruments.com/support/cryogenic-systems/nanoscience/manuals/electronics/Documents/VC%20Series%20Gas%20Flow%20Controllers%20Operators%20Handbook.pdf>>. Acesso em: 1 jun. 2009.
- 62 OXFORD INSTRUMENTS. **Temperature controller ITC503: operator's handbook**. Disponível em: <<http://www.oxford-instruments.com/support/cryogenic-systems/nanoscience/manuals/electronics/Documents/ITC503%20Intelligent%20Temperature%20Controller%20Manual.pdf>>. Acesso em: 1 jun. 2009.
- 63 PFEIFFER VACUUM. **TSH 071 E/ TSU 071 E operating instructions turbomolecular drag pumping stations**. Asslar, Alemanha: 1996.
- 64 SYNCRO ELETROMECAÂNICA. **Motor de passo 841.806-7 A 17: datasheet**. Disponível em: <<http://www.syncro.com.br/motores.htm>>. Acesso em: 15 set. 2009.
- 65 HOROWITZ, P.; WINFIELD, H. **The art of electronics**. 2^a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 1125 p.
- 66 BASTOW, T. J. ¹³⁹La nuclear magnetic resonance characterization of La₂O₃ and La_{1-x}Sr_xMO₃ where M=Cr, Mn or Co. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 3, p. 17-22, 1994.
- 67 FUKUSHIMA, E. **Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach**. Reading: Addison-Wesley, 1981. 512p.
- 68 BONAGAMBA, T. J.; PANEPUCCI, H. Variable low-speed magic-angle spinning: a simple method to suppress spinning sidebands. **Journal of Magnetic Resonance A**, v. 103, n. 1, p. 103-104, 1993.
- 69 LATHI, B. P. **Sistemas de comunicação**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987. 401 p.

- 70 VIDOTO, E. L. G. **Projeto de transdutores e otimização do sistema de recepção do tomógrafo de RMN de campo magnético ultra baixo**. 1995. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- 71 ADDUCI, D. J.; GERSTEIN, B. C. Versatile pulse programmer for nuclear magnetic resonance. **Review of Scientific Instruments**, v. 50, n. 11, p. 1403-1415, 1979.
- 72 KENT, A. J.; COWAN, B. P. A versatile pulse sequencer for NMR and other applications. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 20, p. 285-288, 1987.
- 73 DUBRO, D. W.; NUIJI, T. H.; POPE, J. M. An automated pulse programmer for NMR experiments. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 20, p. 413-415, 1987.
- 74 BELMONT, S. B.; SARTHOUR, R. S.; OLIVEIRA, I. S.; GUIMARAES, A. P. A field-programmable gate-array-based high-resolution pulse programmer. **Measurement Science and Technology**, v. 14, p. N1-N4, 2003.
- 75 HOULT, D. I. The NMR receiver: A description and analysis of design. **Progress in NMR Spectroscopy**, v. 12, p. 41-77, 1978.

APÊNDICE A – Arquitetura Básica de um Espectrômetro de Modo Pulsado

Basicamente, existem dois tipos principais de espectrômetros de RMN. Há os que operam em modo contínuo (cw – continuous wave) e os que operam em modo pulsado. Em modo cw, o espectrômetro trabalha com um sinal de RF contínuo no tempo, enquanto que no modo pulsado, o sinal de RF é transmitido em pulsos.⁶⁷ Nesse caso, a duração do pulso deve ser bem menor que o tempo de resposta do sistema de spins da amostra. Isso traz profundas diferenças nas características do sinal transmitido e na metodologia empregada para a aquisição e análise do sinal de RMN.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que apresentam espectrômetros de RMN especializados em uma determinada forma de realização do experimento de RMN. Clark (1964)¹⁴ apresenta um espectrômetro de RMN de modo pulsado para fins de experimentos em sólidos. Esse espectrômetro opera na faixa de frequências de 2 a 30 Mc (ou MHz) produzindo pulsos de RF com potência máxima de 5kW.

Lord (1995)⁴⁵ e Dumelow (1987)⁴⁶ descrevem o projeto, construção e o uso de espectrômetros de RMN pulsado para varredura em frequência adequados para medidas em materiais magneticamente ordenados. Ambos os espectrômetros estão aptos a trabalhar num intervalo de frequências que se estende de 10 – 1000 MHz.

Webber (1981)¹⁰ apresenta um espectrômetro não-sintonizado para RMN que pode ser usado em modo contínuo ou pulsado (spin-echo). A frequência limite para a geração de RF é 1 GHz.

Chaughule (1982)⁴⁷ apresenta uma completa descrição de um espectrômetro de RMN de modo pulsado para operar na faixa de frequências de 100 – 600 MHz. Trata-se de um espectrômetro preparado para estudos das interações hiperfinas em materiais ferromagnéticos.

Nadolski (1995)⁴⁸ descreve um espectrômetro de RMN de modo pulsado heterodino com frequência intermediária (FI) de 350 MHz para varredura em frequência com atributos para aquisição rápida de espectros de materiais ferromagnéticos modernos.

Bonagamba (1993)⁶⁸ apresenta um espectrômetro de RMN em modo pulsado de dupla ressonância, com atributos de rotação (frequência máxima de 5 KHz) da amostra em torno do ângulo mágico (MAS – Magic-Angle Spinning) e controle da temperatura na faixa de 120 a 160 °C. Sá (2005)¹² apresenta o desenvolvimento de um espectrômetro para RMN em modo pulsado e em campo externo nulo para o estudo de materiais magnéticos. Belmont (2002)¹³ apresenta a construção de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de banda larga.

Esses trabalhos exemplificam o esforço científico para o desenvolvimento de instrumentação para RMN e ampliação das possibilidades de uso e melhoria dos resultados obtidos. Para a compreensão do espectrômetro utilizado em RMNz, será inicialmente apresentada a arquitetura de um espectrômetro de RMN em modo pulsado necessário para experimentos de RMNz.

De forma geral, os espectrômetros de RMN em modo pulsado são compostos de quatro módulos principais: transmissor, duplexador, receptor e gerador de pulsos. Conforme ilustrado na figura A.1, o módulo duplexador integra os módulos transmissor e receptor à amostra.

Figura A.1 – Diagrama de blocos de um Espectrômetro de RMN

Uma analogia válida para compreensão dos sistemas de transmissão e recepção do sinal de RMN é analogia com um sistema de rádio AM (Amplitude Modulada).⁶⁷ No rádio, a informação é transmitida através de dois sinais: modulador e portador. O sinal portador, de mais alta frequência, tem sua amplitude modulada pelo sinal modulador, isto é, a informação que se deseja transmitir. Vale lembrar que, em RMN, o transmissor e o receptor estão no mesmo equipamento (espectrômetro) e isso implica em diferenças nas especificações em relação a sistemas de transmissão de rádio.

Os aparelhos receptores têm seus módulos de recepção sintonizados na mesma frequência do sinal portador transmitido pela rádio. Nesses módulos ocorre a demodulação do sinal recebido (portador+modulação) e, após tratamento, a informação é enviada para os alto-falantes para sua emissão acústica.

Em relação à RMN, a frequência da portadora é a frequência de Larmor e a informação, sinal com frequência menor que modula a portadora, é o sinal de eco de spin se a técnica utilizada for spin-echo.⁶⁷ A frequência da portadora pode ser fixa ou variável. Se for fixa, então o espectrômetro estará apto para estudos de apenas um único núcleo. Se for variável, permite o estudo de alguns núcleos ou o estudo de materiais em que é necessária a varredura em frequência como é o caso dos materiais ferromagnéticos.

A realização desse processo de transmissão e recepção de RF por um espectrômetro de RMN de modo pulsado é viabilizada através de alguns módulos principais, os quais serão apresentados a seguir.

Transmissor

O transmissor é o módulo responsável pela geração do sinal de RF e pela transmissão desse sinal até a sonda para que a amostra seja excitada.⁶⁷ O sinal de RF transmitido à amostra, no caso de espectrômetros de modo pulsado e conforme já apresentado, consiste em uma tensão alternada pulsada cuja frequência situa-se na faixa que se inicia em poucas unidades de MHz chegando até centenas de MHz.

Tipicamente, o sinal de RF em espectrômetros de modo contínuo possui baixa amplitude, isto é, da ordem de mV. Em espectrômetros de modo pulsado, a amplitude do sinal aumenta significativamente, tendo em vista que a mesma energia deverá ser entregue ao sistema de spins em um tempo extremamente curto, cerca de 20 vezes menor que T_2 (tempo de relaxação da magnetização transversal do sistema de spins).

De forma geral, os transmissores de RF em espectrômetros de RMN de modo pulsado devem cumprir algumas especificações de desempenho,⁵⁵ a saber: intensidade máxima do campo gerado pela bobina de RF, estabilidade em frequência, pureza espectral, dispersão de

RF nos demais componentes do circuito, distorção na modulação (AM ou FM), coerência de fase e eficiência energética.

A intensidade máxima do campo gerado pela bobina de RF é uma característica importante e que depende da potência entregue pelo transmissor à bobina de RF em conjunto com suas características dimensionais e de fator de qualidade (Q). A potência entregue pelo transmissor pode variar de centenas de watts a quilowatts.

Idealmente, o transmissor de RF deveria gerar o sinal de RF sem desvio da frequência desejada, ou seja, com perfeita estabilidade em frequência. Porém, o comportamento real dos transmissores exibe desvios dentro de limites tolerados. Os transmissores baseados em sintetizadores de frequência são os mais estáveis atualmente.⁵⁵

Observa-se a presença de dois tipos de desvios que estão relacionados com variações térmicas: curto termo e longo termo. O desvio de curto termo é observado nos primeiros minutos de operação do equipamento e está relacionado à inicialização térmica dos componentes até a temperatura de operação. O desvio de longo termo, mais crítico, ocorre quando a temperatura ambiente varia durante a operação do equipamento.

A pureza espectral está relacionada com a capacidade do transmissor em gerar um sinal de RF composto principalmente pela frequência fundamental.⁵⁵ Isso significa que componentes harmônicas, componentes espúrias provenientes dos mixers (misturadores) e componentes provenientes de variações do oscilador-base sejam atenuadas tanto quanto possível. Por exemplo, uma atenuação de 60 dB das componentes harmônicas é um resultado relativamente simples de ser obtido.

A dispersão de RF nos demais componentes do circuito é um fenômeno presente e que gera instabilidade e ruído.⁵⁵ Esse fenômeno pode ser bastante atenuado com um melhor projeto da blindagem e do aterramento do circuito e com filtros otimizados.

A modulação da amplitude dos sinais de RF é realizada para gerar pulsos com formas de onda quadrada, gaussiana, etc. O transmissor deve garantir que esse processo de modulação seja feito de forma a minimizar possíveis distorções provenientes de modulações indesejadas no circuito.

A coerência de fase é uma característica importante do transmissor tendo em vista que operações de soma e divisão de sinais são realizadas para a geração do sinal de RF, e tendo em vista que os sinais de RF bem definidos em fase podem ser empregados em experimentos sensíveis à fase, de ciclagem de fase, entre outros.⁵⁵

Existem dois tipos principais de sistemas de transmissão e recepção de RF: os homodinos e os heterodinos.⁶⁷ A diferença fundamental entre esse dois tipos de sistemas encontra-se na frequência de manipulação do sinal de RF pelos componentes do circuito. No caso dos homodinos, os componentes do transmissor trabalham na mesma frequência do sinal de RF, enquanto que nos heterodinos, a frequência de trabalho dos componentes é fixa e denominada Frequência Intermediária (FI).^{55,67}

O fato do sistema de transmissão ou de recepção ser homodino ou heterodino influencia no intervalo de frequências em que o sistema pode trabalhar e na precisão de cada uma das fases utilizadas. Os sistemas heterodinos trabalham em geral em um intervalo de frequências maior, o que é positivo para experimentos de varredura em frequência como os realizados em RMNz, e a precisão das fases utilizadas é maior.⁶⁷

Nos espectrômetros de RMN em modo pulsado, os transmissores são em geral do tipo heterodino e são compostos classicamente por dois módulos principais: o sintetizador de RF e o modulador de RF. Com o advento da eletrônica digital e da integração de componentes, os sintetizadores e os moduladores foram unidos e suas operações, antes realizadas de forma analógica, passaram a ser realizadas de forma digital. A figura A.2 apresenta um diagrama com os blocos principais de um transmissor.

Figura A.2 – Diagrama de blocos de um transmissor. O gerador de pulsos foi representado para indicar o módulo responsável pelas funções de controle e sincronização para a geração dos pulsos de RF

O sintetizador de RF é o elemento responsável pela síntese da tensão alternada, de forma “infinita” no tempo, de baixa amplitude (~ 10 dBm ou 2 Vp-p) e frequência no intervalo de MHz a GHz.⁶⁷ A síntese do sinal de RF pode ser compreendida como o conjunto de operações, a partir de uma frequência base (10 MHz) proveniente de um oscilador com

alta estabilidade, que são capazes de produzir as frequências e as fases necessárias ao experimento de RMN com grande estabilidade em frequência e fase.

O modulador de RF é o elemento responsável pela modulação em amplitude do sinal proveniente do sintetizador.⁶⁷ Para isso, esse elemento faz uso de diversos componentes tais como: DBM (Double Balanced Mixer) e PS/C (Power Splitter/Combiner). A figura A.3 apresenta a representação esquemática desses componentes.

Figura A.3 – Representação esquemática dos componentes (a) DBM e (b) PS/C

O DBM é um chip específico para aplicações em alta frequência envolvendo RF. Eletricamente, ele é classificado como um elemento passivo que possui três portas: RF, LO, IF.⁶⁷ Quaisquer duas portas podem ser usadas como entrada de sinal e qualquer uma como saída, a depender da manipulação desejada. Dessa forma, ele se torna extremamente útil podendo realizar as seguintes operações: misturador, dobrador de frequências, detector sensível à fase, modulador de RF (“RF gate” ou “RF switch”) e inversor de fase.

O PS/C, tal como o DBM, é um chip também utilizado em aplicações que envolvem RF.⁶⁷ Também é um elemento eletricamente passivo podendo funcionar de duas formas: divisor ou combinador. Funcionando como divisor, um sinal de entrada na porta S será dividido em n portas Pn. Como combinador, o processo é inverso, isto é, sinais de entrada nas n portas Pn serão combinados em uma única saída na porta S. Com essas funcionalidades, o PS/C pode ser empregado nas seguintes aplicações: divisor de potência, combinador de potência e monitor de impedância.

O processo de geração dos pulsos de RF na frequência de ressonância (FR) desejada é iniciado com o batimento entre a frequência fornecida pelo sintetizador (FS) e a frequência intermediária (FI). A FS é convenientemente sintetizada para o valor de $FR + FI$. A operação de batimento gera os sinais $FS \pm FI$, no qual é selecionado o sinal $FS - FI$. Dessa forma, obtendo-

se o sinal $\cos(2\pi.FR.t) = \cos(\omega_p t)$ de frequência FR (portadora). A seleção entre as fases (e.g. 0° , 90° , 180° e 270°) é realizada através de pulsos de controle provenientes do gerador de pulsos que será apresentado posteriormente.

O sinal com frequência FR passa para a etapa de modulação AM para a formação do pulso. De forma geral, a modulação AM é realizada multiplicando-se a portadora pela forma de onda moduladora $m(t)$ de frequência ω_m . Para o caso da portadora $\cos(\omega_p t)$, o espectro do sinal resultante está representado na figura A.4.⁶⁹

Figura A.4 – Espectro do sinal $\cos(\omega_p t)$ modulado por $m(t)$

Considerando o caso em questão no qual o sinal modulador no domínio do tempo é um pulso quadrado, sua representação no domínio das frequências será dada por uma função do tipo sinc⁶⁹ (Figura A.5) que é definida da seguinte forma:

$$\text{sinc}(x) = \frac{\text{sen}(x)}{x} \quad (\text{A.1})$$

Figura A.5 – Forma de onda de um pulso sinc no domínio do (a) tempo e no domínio das (b) frequências

Seja $m(t)$ um pulso quadrado de duração (t_p) conforme Figura A.5a. Assim,

$$m(t) = G_{t_p}(t) \quad (\text{A.2})$$

A Transformada de Fourier (TF) de $G_{t_p}(t)$ será dada por

$$G_{t_p}(t) \xrightarrow{TF} \tau \frac{\text{sen}\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\frac{\omega\tau}{2}} \quad (\text{A.3})$$

Logo, modulando a portadora $\cos(\omega_p t)$ com um pulso quadrado de duração t_p , será obtido um sinal cuja representação no domínio das frequências será dada por uma função *sinc* de largura $\frac{2}{\tau} (= 2\omega_m)$ centrada em ω_p , conforme ilustrado na figura A.6.

Figura A.6 – (a) Portadora modulada com um pulso sinc e seu (b) espectro de frequências

A duração do pulso de RF transmitido à amostra tem implicações na resolução do espectro a ser obtido, na energia transferida à amostra e na relação S/R do sinal de RMN da amostra. A energia transferida à amostra é proporcional à integral do pulso (numericamente igual à sua área) e o sinal de RMN da amostra tem energia proporcional à energia transferida durante a excitação. Com isso, pulsos com mesma amplitude, mas durações diferentes transferem quantidades de energia diferentes. Pulsos com curta duração transferem mais energia que pulsos longos, e dessa forma obtendo-se uma melhor relação S/R do sinal de RMN da amostra.

Entretanto, quanto menor a duração (t_p) do pulso de excitação, maior será a largura de banda ($2/t_p$) do pulso e menos resolvido será o espectro a ser obtido da amostra, no caso de excitação com varredura em frequência (excitação seletiva). Portanto, neste caso, existe uma relação de compromisso entre a resolução do espectro a ser obtido e a relação S/R do sinal de RMN da amostra. Quanto maior a resolução pretendida, menor será a relação S/R. Isso trará algumas implicações, como por exemplo, aumento do tempo de repetição da sequência de excitação e aumento do número de médias (ou somas) a serem calculadas sobre o sinal de RMN da amostra para melhoria da relação S/R.

A melhoria na relação S/R é obtida com o aumento do número de médias calculadas sobre o sinal, pois o ruído é aleatório (“ruído branco”) não mantém relação com o sinal de

RMN. Dessa forma, a soma do ruído faz com que a relação S/R aumente proporcionalmente à raiz quadrada do número de médias calculadas.^{70,75}

O pulso de RF gerado pelo transmissor, conforme descrito anteriormente, possui baixa potência. Por isso, é necessário que esse sinal seja amplificado para então ser transmitido à amostra através da sonda.

Receptor

O receptor é módulo responsável pela recepção do sinal de RMN proveniente da amostra após ter sido pré-amplificado. De forma geral, os receptores de RF em espectrômetros de RMN de modo pulsado devem cumprir algumas especificações de desempenho⁵⁵ que não são significativamente diferentes das que são exigidas dos transmissores de RF.

Entretanto, existem algumas especificações que são pertinentes apenas aos receptores, a saber: intervalo dinâmico (do inglês dynamic range), sensibilidade e seletividade. Dentre todas as especificações, considerando as que são comuns aos transmissores de RF, o intervalo dinâmico é a principal especificação que os receptores devem atender para obterem um bom desempenho.⁵⁵

O intervalo dinâmico é a diferença em dB entre o máximo nível de sinal permitido e o mínimo nível de sinal discernível (MDS – Minimum Discernible Signal) ou aceitável pelo receptor.⁵⁵ O mínimo nível de sinal discernível é limitado por ruídos internos do receptor. Geralmente, esse valor é estabelecido como piso de ruído em 3 dB acima do nível do ruído interno.

Sensibilidade (do inglês Sensitivity) é uma importante especificação que mede a capacidade do receptor em trabalhar com sinais de baixa intensidade sem serem mascarados pelo ruído interno. Essa especificação pode ser avaliada também pela figura de ruído do receptor (NF – Noise Figure).⁵⁵

A figura de ruído NF de um receptor pode ser obtida através da expressão

$$NF = \Delta V(dB) - 10 \log \left(\frac{N_2}{N_1} - 1 \right) \quad (\text{A.4})$$

Na expressão A.4, ΔV é a diferença, medida em dB, entre a amplitude do sinal recebido de um gerador de ruídos (N_2) e a amplitude de um sinal de referência convenientemente escolhido (N_1). Figuras de ruído da ordem de 1 a 5 dB são bons valores, principalmente para sistemas de recepção de sinais com frequência acima de 30 MHz.⁵⁵

A seletividade (do inglês Selectivity) mede a capacidade do receptor em diferenciar o sinal desejado daqueles que aparecem dentro ou fora da banda de interesse. Essa diferenciação pode ser feita em diferentes pontos do circuito e faz uso de filtros para isso (e.g. passa-baixa, passa-banda, etc).⁵⁵

Tendo em vista essas especificações, o receptor realiza a recepção do sinal de RF. Esse sinal possui algumas componentes: portadora, pulsos de RF e o sinal de interesse, que no caso é o eco de spin. A tarefa do receptor então passa a ser a demodulação desse sinal para a faixa de áudio (Hz – kHz) e obtenção da parte do sinal que é de interesse. Em geral, a técnica utilizada para essa operação é a demodulação em quadratura (figura A.7), pois, entre outros fatores, remove a dependência da fase do sinal adquirido.⁶⁹

A demodulação para a faixa de áudio tem relação com a questão da aquisição e conversão analógico-digital (A/D) do sinal de RMN. Inicialmente, conversores A/D para conversão de sinais em alta frequência eram extremamente caros e buscava-se trabalhar na faixa de áudio para redução dos custos de desenvolvimento sem comprometimento da qualidade da operação. Atualmente, com o barateamento dos custos dos conversores A/D de mais alta frequência, esse artifício torna-se cada vez mais dispensável.

Figura A.7 – Esquema da recepção em quadratura. Os elementos tracejados representam o módulo de pré-amplificação que não faz parte do receptor. FPB é o filtro Passa-Baixa

Na figura A.7, $m'(t)\cos(\omega_p t)$ representa o sinal de resposta da amostra e φ representa a diferença de fase entre esse sinal e a portadora local $\cos(\omega_p t)$. O sinal de interesse é obtido através da filtragem da portadora de alta frequência através de um Filtro Passa-Baixa (FPB), e da sua reconstrução a partir das componentes $u(t)$ e $v(t)$, que estão respectivamente em fase e quadratura com o sinal recebido. A expressão A.5 apresenta a operação de multiplicação realizada entre o sinal recebido e a portadora local.

$$m'(t)\cos(\omega_p t)\cos(\omega_p t + \varphi) = \frac{1}{2}m'(t)[\cos(\varphi) + \cos(2\omega_p t + \varphi)] \quad (\text{A.5})$$

Analisando a expressão A.5, verifica-se que o segundo o termo do lado direito dessa expressão representa a componente de alta frequência com espectro centrado em $2\omega_p$ conforme apresentado na figura A.8.

Figura A.8 – Espectro do sinal produzido pela operação de multiplicação entre o sinal recebido e a portadora local

Após a passagem pelo Filtro Passa-Baixa, as componentes $u(t)$ e $v(t)$ a serem obtidas terão a seguinte forma de onda:

$$\begin{aligned}
 u(t) &= \frac{1}{2} m'(t) \cos(\varphi) \\
 v(t) &= \frac{1}{2} m'(t) \sin(\varphi)
 \end{aligned}
 \tag{A.6}$$

As expressões A.6 mostram que quaisquer variações na diferença de fase $\pi/2$, ou se o ganho for diferente em uma das componentes, poderão ocorrer oscilações no espectro do sinal reconstruído. Outra questão que poderá ser percebida no espectro do sinal reconstruído é variação de φ com a frequência da portadora.

Esse comportamento está relacionado com a defasagem do sinal causada pela propagação do sinal ao longo da linha de transmissão constituída em quase a sua totalidade por cabo coaxial com terminação em $50 \, \Omega$. Sendo fixos o comprimento da linha e a velocidade de propagação do sinal na linha, a dependência de φ com a frequência do sinal será linear. Esse comportamento é mais evidente, mas não prejudicial à reconstrução do sinal, em materiais cujo espectro possui banda larga como é o caso dos materiais magnéticos estudados em RMNz.

Para que não haja distorção na saída do receptor, é necessário que as frequências da portadora local e da portadora emitida pelo transmissor sejam as mesmas.⁶⁹ Isso não ocorre em receptores de RMN, pois os espectrômetros integram os módulos de transmissão e recepção. Há sistemas de RF em que essa condição não pode ser garantida, pois esses módulos estão em equipamentos diferentes.

Duplexador

O duplexador é o módulo do espectrômetro que realiza a interligação elétrica entre o transmissor, o receptor e a sonda que acomoda a amostra, conforme ilustrado na figura A.1.⁶⁷ Sua função é de garantir que um determinado sinal, seja ele os pulsos de RF ou o sinal de RMN, propague somente através do circuito de pertinente. Isto é, na transmissão, que o sinal se propague somente do transmissor, passe pela sonda e excite a amostra. Na

recepção, que o sinal se propague somente da amostra, passe pela sonda e chegue até o pré-amplificador e o receptor.

A justificativa para a utilização desse módulo é a proteção de ambos os módulos de transmissão e recepção. A potência dos pulsos de RF de excitação é várias ordens de grandeza superior à potência dos sinais recebidos da amostra. Vidoto (1995)⁷⁰ utiliza pulsos de RF com potência de 100 W, enquanto que os sinais de RMN da amostra apresentam potência de 1 nW.

Essa proteção é importante, pois se os pulsos de RF chegassem diretamente ao receptor, problemas de operação do sistema até danos em componentes poderiam ocorrer. Os amplificadores primários do receptor são ajustados para amplificar sinais de RMN de baixo nível de amplitude. Sendo assim, esses poderiam saturar não tendo tempo hábil para retomarem as condições normais de funcionamento para recepção do sinal de RMN. Ou, esses amplificadores poderiam chegar à situação de serem danificados.

Outra forma de promover o isolamento do transmissor e do receptor na recepção e na transmissão, respectivamente, é através do uso de duas bobinas de RF. Trata-se de uma abordagem mais antiga e mais complexa de ser implementada.⁶⁷ Nela, utiliza-se uma bobina para a transmissão e outra para a recepção alinhadas ortogonalmente uma em relação à outra. O uso do duplexador permite a utilização de uma única bobina de RF para transmissão e recepção dos sinais.

Tipicamente, são duas as configurações de duplexadores encontrados. Os ativos, cuja operação é controlada pelo gerador de pulsos, e os passivos cujo funcionamento independe do controle do gerador de pulsos. A banda de operação (ou faixa de frequências) e a potência de RF são características que diferenciam os duplexadores.

A figura A.9 apresenta o diagrama esquemático de um duplexador passivo comum.⁵⁷ Esse duplexador utiliza diodos cruzados e cabo com impedância característica $50\ \Omega$ e com comprimento $\lambda/4$, na qual λ é o comprimento da onda portadora de RF.

Figura A.9 – Diagrama de um duplexador passivo⁵⁷

Nessa configuração, no momento da transmissão, os diodos cruzados passam a conduzir, comportando-se eletricamente como curto-circuitos. Com isso, os pulsos de RF chegam até a sonda e a entrada do receptor iguala seu potencial ao potencial do aterramento. Nessa situação, o cabo $\lambda/4$ funciona como um transformador de impedâncias,⁶⁷ conforme a expressão A.7:

$$Z_0 = \sqrt{Z_A \cdot Z_B} \quad (\text{A.7})$$

Na expressão A.7, Z_0 , Z_A e Z_B são respectivamente, as impedâncias característica do cabo $\lambda/4$, do ponto A e do ponto B do duplexador. Pela expressão A.7 pode se verificar a funcionalidade do duplexador passivo. No momento da transmissão, $Z_B = 0$, $Z_0 = 50\Omega$ e, portanto, Z_A é extremamente elevada, isolando eletricamente o receptor do conjunto.

No momento da recepção, os sinais de baixa amplitude não são suficientes para que os diodos cruzados em A passem a conduzir. Dessa forma, comportando-se como circuito aberto (Z_A infinita) isolando o conjunto do amplificador de potência, protegendo o conjunto dos ruídos gerados pelo amplificador que permanece ligado ao longo de todo o experimento.

No momento da recepção ainda, os diodos cruzados em B também param de conduzir adquirindo uma alta impedância em relação ao terra, tornando o cabo $\lambda/4$ um condutor normal de sinais de baixo nível, e conectando a sonda ao pré-amplificador. Para

melhorar esses efeitos, são usadas na prática associações de diodos cruzados na configuração apresentada na figura A.9.

Uma questão importante a ser considerada é que o cabo $\lambda/4$ funciona bem como transformador de impedâncias em um intervalo de 10% em torno da sua frequência característica.⁶⁷ Isso se torna um inconveniente em se tratando de experimentos de RMN em banda larga, justificando a substituição desse duplexador por um duplexador ativo, conforme apresentado na figura A.10.

Figura A.10 – Diagrama de blocos de um duplexador ativo

Nessa configuração, a ação de direcionamento dos sinais de RF em cada momento do experimento (transmissão ou recepção) é controlada pelo gerador de pulsos. Os espectrômetros mais modernos possuem essa configuração de duplexador.

Para sua utilização, os duplexadores ativos devem possuir alta velocidade de chaveamento e capacidade de suportar alta potência de RF. Devem também cumprir adequadamente a função de isolamento entre o amplificador de potência e o receptor e serem eficientes na transmissão dos sinais de baixa intensidade provenientes da amostra.

Gerador de Pulsos

O Gerador de Pulsos é o módulo do espectrômetro responsável, como o próprio nome já diz, por gerar os pulsos necessários para a realização do experimento de RMN, com controle da duração, fase e sequência de ocorrência.⁶⁷ Além disso, é o responsável por

sincronizar os eventos (ações dos diversos módulos do espectrômetro) necessários para que o experimento ocorra. Para isso, esse módulo faz uso de uma base de tempo, isto é, um sinal de clock com grande estabilidade.

Os pulsos são gerados com formas de onda diversas (quadrada sendo a mais comum) com configuração específica de duração, fase e distância entre pulsos. São sinais responsáveis por acionar/desligar ou selecionar o modo de funcionamento de um determinado módulo do sistema (transmissores, receptores, duplexadores, etc).

Duas são as abordagens encontradas na literatura para implementação de geradores de pulsos: a hard-wired e a modular.⁷¹ Na abordagem hard-wired, os geradores de pulsos são construídos fisicamente para gerarem uma dada sequência de pulsos, segundo uma base de tempo e de acordo com a arquitetura interna do espectrômetro. São geradores dedicados. Para se alterar uma sequência de pulsos, há a necessidade de troca física do gerador de pulsos.

Na abordagem modular, a geração de pulsos é baseada em um módulo de clock e em vários, quantos forem necessários, módulos geradores para cada elemento do espectrômetro. O módulo de clock possui a base de tempo principal (oscilador) e contadores de tempo que configuram a taxa de repetição do experimento. Os módulos geradores contêm controladores da passagem e largura dos pulsos e estão ligados fisicamente aos diversos elementos do espectrômetro.

Alguns exemplos dessa abordagem são encontrados na literatura. Adduci (1979)⁷¹ e Kent (1987)⁷² desenvolveram geradores de pulsos adequados para experimentos de RMN em banda larga, com controle da lógica e da temporização baseados em microprocessador. Dubro (1986)⁷³ desenvolveu um gerador de pulsos baseado em memória e lógica TTL (Transistor-Transistor Logic). O programa de pulsos é carregado na memória através da porta-paralela do computador. Cada instrução é decodificada em um ciclo de clock (10 MHz).

Nas implementações mais modernas, complexas sequências de pulsos são programadas em softwares e transmitidas ao gerador de pulsos para o controle do experimento. Os componentes eletrônicos utilizados em suas construções são modernos DSP (Digital Signal Processor) e FPGA (Field-Programmable Gate Array)⁷⁴.

APÊNDICE B – Esquemático do Circuito Principal do Módulo de Controle do Atuador

Nesse apêndice é apresentado o diagrama esquemático elétrico do circuito principal do módulo de controle do atuador.

```

{
    Pulsos++;
    if (Motor)
    {
        if (PulsosControle == Pulsos)
        {
            printf("T%lu", Pulsos);
            printf("\n");
            Motor = 0;
            PulsosControle = Pulsos = 0;
            Acionamento = 48; //Pra desligar motor e contagem
        }
    }
}

//*****
// Declaração de Funções
//*****
void EnviaPulsos(void);

void main()
{
    value1 = value2 = Motor = Pulsos = PulsosControle = 0;
    Sentido = Start = 0;
    ext_int_edge( L_TO_H );
    //Define em que condição vai haver interrupção, aqui em borda de subida

    while (true)
    {
        output_bit(ENABLE, Motor);

        gets(String);

        Inicio = String[0];

        if (Inicio == 49)
        {
            Pulsos = PulsosControle = 0;
            Acionamento = String[2];
            SentidoControle = String[4];
            Leitura[0] = String[6];
            Leitura[1] = String[7];
            Leitura[2] = String[8];
            Leitura[3] = String[9];
            Leitura[4] = String[10];
            PulsosControle = atol(Leitura);
        }

        printf("%lu", (int16)Acionamento);
        printf(",");
        printf("%lu", (int16)SentidoControle);
        printf(",");
        printf("%lu", Pulsos);
        printf(",");
        printf(Leitura);
        printf("%lu", PulsosControle);
        printf("\n");
    }
}

```

```

switch (SentidoControle)
{
    case 48:
        Sentido = 0;//igual a 0
        output_bit(SEN,Sentido);
        printf("sentido=48=0");
        break;
    case 49:
        Sentido = 1;//igual a 1
        output_bit(SEN,Sentido);
        printf("sentido=49=1");
        break;
}

switch (Acionamento)
{
    case 48:
        if (Start)
        {
            printf("Desabilitei a interrupção");
            disable_interrupts(GLOBAL|INT_EXT);
            Motor = Start = 0;
            Pulsos = 0;
        }
        break;
    case 49:
        if (!Start)
        {
            printf("Habilitei a interrupção");
            enable_interrupts(GLOBAL|INT_EXT);
            Motor = 1;
            Start = 1;
        }
        break;
}

if (Sentido)//Se sentido é pra frente
{
    value1 = input(pin_C3);
    delay_ms(300);
    if (value1)
    {
        Acionamento = 48;
        output_low(ENABLE);
        printf("Limite:CHF");
        EnviaPulsos();
    }
}
else//Senão sentido é pra trás
{
    value2 = input(pin_D0);
    delay_ms(300);
    if (value2)
    {
        Acionamento = 48;
        output_low(ENABLE);
        printf("Limite:CHA");
    }
}

```

```
//                               EnviaPulsos();  
                                }  
                                }  
                                }  
  
void EnviaPulsos(void)  
{  
    printf("%lu", Pulsos);  
    printf("\n");  
}
```

APÊNDICE D – Código-fonte do software para operação da automação do aparato de temperatura variável

Nesse apêndice está apresentado o código-fonte do software para operação da automação do aparato de temperatura variável que foi desenvolvido utilizando a ferramenta de desenvolvimento LabVIEW (National Instruments). Por questões inerentes à própria ferramenta de desenvolvimento, o código é desenvolvido em ambiente 3D (em camadas umas sobre as outras). Dessa forma, está apresentada apenas a camada principal. Detalhes sobre o código podem ser obtidos com o próprio autor.

APÊNDICE E – Apresentação de Trabalhos, Artigos, Patentes e Orientações

Trabalhos apresentados em encontros da área científica referentes à dissertação

- 1 BRAZ, D. C.; TOZONI, J. R.; VIDOTO, E. L. G.; BONAGAMBA, T. J. Estudo de ligas de FeV no estado de ordenação magnética via RMN em campo zero. In: WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO DO IFSC/USP, 13. , 2009, São Carlos. **Caderno de Resumos**. São Carlos: IFSC/USP, 2009, p. 100.
- 2 ASCONA, C. R.; SILVA, R. O.; BRAZ, D. C.; TOZONI, J. R.; AUCCAISE, R.; BONAGAMBA, T. J. Estudo do composto intermetálico $GdCO_2$ via RMN em campo-zero. In: WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO DO IFSC/USP, 13. , 2009, São Carlos. **Caderno de Resumos**. São Carlos: IFSC/USP, 2009, p. 99.
- 3 SILVA, R. O.; BRAZ, D. C.; ASCONA, C. R.; VIDOTO, E. L. G.; AUCCAISE, R.; TELES, J.; AMORIM, A. D. F.; TOZONI, J. R.; BONAGAMBA, T. J. Estudo de materiais magnéticos via RMN em campo magnético externo nulo. In: WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO DO IFSC/USP, 13. , 2009, São Carlos. **Caderno de Resumos**. São Carlos: IFSC/USP, 2009, p. 102.

Artigos referentes à dissertação que foram submetidos para publicação

- 1 S. M. DUBIEL; J. R. TOZONI; J. CIESLAK; D. C. BRAZ; E. L. G. VIDOTO; T. J. BONAGAMBA. Detection of sub-lattice magnetism in sigma-phase Fe-V compounds by zero-field NMR. Trabalho submetido à revista Physical Review B.
- 2 LIANI, F. A.; BRAZ, D. C.; BONAGAMBA, T. J. Desenvolvimento de software para automação das medidas de RMN em campo-zero e em função da temperatura (4,2K - 400K) utilizando o conjunto criostato-controlador de temperatura OXFORD 2009. **Coletânea de Projetos BITEC-2009**, 2009. No prelo.

Orientações de Trabalhos de Iniciação Tecnológica, Estágio e Conclusão de Curso

- 1 Fabio Augusto Liani. **Desenvolvimento de software para automação de medidas de RMN em campo-zero e em função da temperatura (4,2K - 400K) utilizando o conjunto criostato-controlador de temperatura OXFORD.** Iniciação Tecnológica. Bolsista do Programa BITEC do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), 2009.
- 2 LIANI, F. A.; BRAZ, D. C. **Desenvolvimento de banho térmico com controlador digital baseado em algoritmo PID.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica) - Centro Universitário Central Paulista (São Carlos/SP), 2009.
- 3 AMORIM, A. D. F. **Desenvolvimento de atuador eletromecânico para o regulador de vazão de He (OXFORD).** Estágio (Curso Técnico em Eletrônica) - Colégio Técnico Dr. Francisco Logatti (Araraquara/SP), 2009.

ANEXO A – Dados anteriores sobre as amostras utilizadas

Esse apêndice apresenta alguns dados que foram retirados dos trabalhos de Cieslak e Dubiel,^{16,34} esse último sendo o fornecedor das amostras utilizadas nesse trabalho, para auxílio nas discussões dos resultados obtidos em relação às medidas de RMNz realizadas com as amostras apresentadas.

Figura A.1 – Espectros de Mössbauer para o ^{57}Fe na amostra $\text{Fe}_{65,6}\text{V}_{34,4}$ obtidos sob diferentes temperaturas: (a) 4,2 K, (b) 120 K, (c) 195 K, (d) 269 K e (e) 330 K¹⁶

Figura A.2 – Distribuição do campo hiperfino da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ obtida sob diferentes temperaturas: (a) 4,2 K, (b) 120 K, (c) 195 K, (d) 269 K e (e) 330 K ¹⁶

Figura A.3 – Campo hiperfino médio $\langle B \rangle$ da amostra $Fe_{65,6}V_{34,4}$ em função da temperatura ¹⁶

Figura A.4 – Temperatura de Curie (T_c) em função da concentração de vanádio nas amostras. A linha sólida tem a função apenas de guia para os olhos. Os dados da literatura representados por círculos vazios podem ser obtidos a partir das referências citadas por Cieslak et. al. (2009) ¹⁶

Figura A.5 – Momento magnético médio por átomo de Fe, $\langle \mu \rangle$, em função da concentração de vanádio nas amostras. A linha sólida tem a função apenas de guia para os olhos. Os dados da literatura representados por círculos vazios podem ser obtidos a partir das referências citadas por Cieslak et. al (2009) ¹⁶

Figura A.6 – Campo hiperfino médio, $\langle B \rangle$, em função do momento magnético médio por átomo de Fe, $\langle \mu \rangle$, em amostras $\sigma\text{-Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$ e $\sigma\text{-Fe}_{100-x}\text{V}_x$. A linha sólida tem a função apenas de guia para os olhos ¹⁶

Figura A.7 – Curva normalizada da magnetização em função da temperatura (topo) e sua derivada dM/dT , M/M_0 (M_0 é o valor da magnetização a 4,2 K e com campo magnético externo 0,01 T; 0,07 T e 0,02 T) para as amostras $\text{Fe}_{100-x}\text{V}_x$ com $x = 34,4$ (vermelho), $x = 39,9$ (verde) e $x = 47,9$ (azul) ¹⁶

Figura A.8 – Imagem de SEM (Scanning Electron Microscopy) da amostra de $Fe_{61}V_{39}$.³⁴ Os pontos pretos são precipitados (carbeto) que é uma fase anterior à formação da fase σ .