

REINALDO MADARAZO

SBI-IFUSP



305M810T1272

Prof. Dr. Reinaldo Madarazo
Walter Maigon Pontuschka
Walter Maigon Pontuschka

RESSONÂNCIA DE QUADRUPOLO NUCLEAR DA ARSENOLITA



Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física da Universi-
dade de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Defesa em 09/03/88

S. Paulo
1988

538.362

M1832

M

e.1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Madarazo, Reinaldo
Ressonância de quadrupolo nuclear da arsenolita.
São Paulo, 1988.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Unitermos: 1.Ressonância; 2.Eco de spin; 3.Arsenolita; 4.Espectroscopia (RQN).

USP/IF/SBI - 03/88

A Marina

O desenvolvimento da capacidade geral de pensamento e livre-arbítreo sempre deveria ser colocado em primeiro lugar, e não a aquisição de conhecimento especializado. Se uma pessoa domina o fundamental no seu campo de estudo e aprendeu a pensar e a trabalhar livremente, ela certamente encontrará o seu caminho e será mais capaz de adaptar-se ao progresso e às mudanças.

A. Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Walter M. Pontuschka pela sua constante orientação;

Ao Prof. Dr. Sadao Isotani pelo auxílio dado durante a pesquisa;

À Prof^a. Dr^a. Ana Regina Black pelos valiosos conselhos e equipamentos emprestados;

Ao Prof. Dr. José Carlos Sartorelli pelas proveitosas discussões;

Aos técnicos Wilson Silva (Lab. de Demonstrações) e Manoel Moura da Silva (Lab. Didático), pelo auxílio na construção dos equipamentos necessários;

Ao amigo Nery Gejuiba Leite pela constante ajuda;

A Rita Lavínia Torriani e Cláudia Conde Barione, da secretaria de pós, pela competência e trabalho sério;

Ao CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro;

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Um espectrômetro de Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN) pulsado foi construído utilizando unidades importadas Matec. Componentes periféricos foram especialmente montados e testados para a implementação da técnica de eco de spin no Laboratório de Centros de Cor do IFUSP. A faixa de frequências de operação se estende de 50 a \lesssim 120 MHz. O equipamento utilizado apresenta a possibilidade de operar brevemente também a frequências abaixo de 50 MHz e ser utilizado como espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pulsada e experimentos de Ultrasom.

Uma descrição do espectrômetro e dos testes efetuados, bem como os princípios e métodos são apresentados.

Como exemplos de aplicação, foram realizadas medidas dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) da arsenolita à temperatura ambiente. A frequência de RQN do ^{75}As nesse material é de 116,223 MHz (temperatura ambiente).

ABSTRACT

A pulsed Nuclear Quadrupole Resonance (NQR) spectrometer was constructed using imported Matec units. Peripheral components were specially assembled and tested for the implantation of the spin-echo technique in the Laboratório de Centros de Cor of IFUSP. The R.F. operation range is from 50 to \approx 120 MHz. The equipment has the capability to operate in the near future below 50 MHz and to be used as pulsed Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectrometer and UltraSound applications.

A description of the spectrometer and of the testing procedures, principles and methods are presented.

As an example of application, measurements of spin-lattice (T_1) and spin-spin (T_2) relaxation times were carried out at room temperature in arsenolite. The ^{75}As NQR frequency measured at room temperature is 116.223 MHz.

ÍNDICE

Introdução.....	8
I. O Eco de Spin	
I.1. Ressonância de Quadrupolo Nuclear.....	11
I.2. RQN Pulsado.....	21
I.3. Tempos de Relaxação.....	27
I.4. Eco de Spin.....	33
II. O Óxido de Arsênio	
II.1. O Arsênio.....	36
II.2. A Arsenolita.....	39
III. A Técnica experimental	
III.1. Equipamento utilizado.....	42
III.2. Porta-Amostra.....	47
III.3. Procedimentos.....	49
III.4. Processamento do sinal.....	53
III.5. Medidas de T_1	55
III.6. Medidas de T_2	60
III.7. Determinação da forma de linha.....	62
IV. Resultados	
IV.1. Determinação de T_1	63
IV.2. Determinação de T_2	79
V. Conclusão.....	84
Apêndices	
a) Programa Para Cálculo de Bobinas.....	89
b) Programa Para Determinação de T_1	91
c) Programa Criador de Arquivos (T_1).....	94
d) Programa Para Cálculo de Média.....	95
e) Programa Para Determinação de T_2	96
f) Programa Criador de Arquivos (T_2).....	99
Referências Bibliográficas.....	100

INTRODUÇÃO

Este trabalho tem por objetivo descrever o desenvolvimento de um espectrômetro de Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN) pulsante, partindo de três unidades Matec importadas. Será mostrado aqui a construção dos equipamentos periféricos que permitem o uso desta técnica para o estudo de diversos materiais agora no Instituto de Física da USP. As medidas realizadas tiveram como objetivo fundamental verificar a qualidade do equipamento, além de mostrar que já é possível a medida de tempos de relaxação também por esta técnica no IFUSP. O RQN pulsante é oriundo das primeiras experiências sobre livre indução e eco de spin em Ressonância Magnética Nuclear (RMN), realizadas em 1950 por E.L. Hahn (1).

Um dos principais interesses do Grupo de Centros de Cor do IFUSP são os materiais amorfos. No entanto, a técnica de NQR pulsado tem sido raramente utilizada na pesquisa desses materiais. Entretanto, estudos realizados no Naval Research Laboratory por M. Rubinstein e P.C. Taylor em 1974 (2) revelaram que essa técnica constitui potente instrumento de prova da descrição da ordem estrutural local e das ligações eletrônicas (3-6).

A técnica experimental consiste basicamente em se medir a amplitude do eco de spin e a partir daí pode-se obter os tempos de relaxação spin-spin e spin-rede, além da forma de linha de ressonância, já que a forma do eco de spin corresponde à transformada de Laplace da forma de linha de ressonância. Assim, o uso do RQN pulsado é conveniente para os casos em que a largura de linha é demasiado grande para ser observada por técnicas de onda contínua, como geralmente acontece no caso dos materiais amorfos.

Neste trabalho será descrita toda a implementação de um espectrômetro de RQN pulsante, bem como serão apresentados, como aplicação, alguns resultados experimentais realizados com o óxido de arsênio (arsenolita), material este escolhido por apresentar um sinal muito intenso, além de que o As^{75} é muito utilizado em uma grande variedade de dispositivos em microeletrônica, como lasers, semicondutores, super-redes, etc.

A implementação ao espectrômetro de um sistema computadorizado de aquisição de dados e a adaptação de um criostato que permita medidas em baixas temperaturas são as próximas etapas que serão vencidas pelo Grupo de Centros de Cor em futuro próximo.

Vencidas estas etapas, poderão ser aprofundados os estudos com o óxido de arsênio, para que os resultados obtidos possam ser comparados com o óxido de arsênio vítreo, no estudo das mudanças de fase amorfo-cristal. Tendo a arsenolita como padrão, poderão ainda ser feitos estudos com os semicondutores, tais como os compostos a base de arsenieto de gálio, usados hoje em dia na fabricação de diodos emissores de luz (LED) e em laser semicondutores (LED laser), que são usados nas comunicações de dados via fibra óptica e na área de lazer, nos conhecidos toca-discos laser (CD players). Pode-se citar como exemplo o $Al_xGa_{1-x}As$, cuja presença do alumínio afeta o gradiente de campo local do As, podendo, portanto, ser estudada por RQN. Esse material é utilizado na confecção de lasers na faixa de 0,62 a 0,90 μm . Assim, com RQN pode-se estudar a influência da concentração do alumínio na emissão laser.

Além disso, nos estudos dos materiais amorfos é conveniente fazer uma investigação paralela com compostos cristalinos possuindo a mesma composição química, o que pode trazer esclarecimentos adicionais sobre as unidades estruturais que compõe o material de interesse. O estudo dos materiais amorfos semicondutores é atualmente de grande importância na sua aplicação para o aproveitamento da energia solar e também na construção de sensores tipo "strain-gauge".

I. O ECO DE SPIN

I.1. Ressonância de Quadrupolo Nuclear

Cohen e Reif (7) já discutiram a Hamiltoniana que descreve a interação do momento de quadrupolo nuclear com a distribuição de carga externa. Essa hamiltoniana de interação com o gradiente de campo é dada pelo produto tensor-escalar (8):

$$\mathcal{H}_q = Q \cdot \vec{\nabla} \vec{E} = \sum_m Q_2^m (\vec{\nabla} \cdot \vec{E})_2^{-m} \quad 1.1$$

onde Q é um tensor que define a distribuição de carga do núcleo. Suas componentes irredutíveis em termos das coordenadas x , y e z são dadas por (8):

$$\begin{aligned} Q_2^0 &= B (3I_z^2 - I^2) \\ Q_2^1 &= B (\sqrt{6}/2) (I_z (I_x \pm iI_y) + (I_x \pm iI_y) I_z) \\ Q_2^2 &= B (\sqrt{6}/2) (I_x \pm iI_y)^2 \end{aligned} \quad 1.2$$

$$\text{onde } B = eQ/(2I(2I-1))$$

O momento de quadrupolo escalar do núcleo foi definido como (8):

$$eQ = \int \rho(r_i) (3\cos^2\theta_i - 1) d\tau_i \quad 1.3$$

Onde:

ρ_i é a densidade de carga em um pequeno elemento de volume $d\tau$, localizado à distância r_i do centro;

θ_{iI} é o ângulo que o raio vetor \vec{r}_i faz com o eixo do spin nuclear

O gradiente de campo no núcleo é definido pelo tensor $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}'$, que possui 9 componentes - V_{ij} em coordenadas cartesianas, onde:

$$V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j \quad (x_i, x_j = x, y, z)$$

e V é o potencial eletrostático no núcleo devido às cargas ao seu redor. A equação de Laplace nos dá:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

mostrando que o campo elétrico produzido no núcleo é devido totalmente às cargas externas ao núcleo e então E' é um tensor simétrico (7). Podemos representá-lo pelas suas cinco componentes irreduzíveis:

$$(\vec{\nabla} \vec{E}')_0 = (1/2) V_{zz}$$

$$(\vec{\nabla} \vec{E}')_{\pm 1} = (-1/\sqrt{6}) (V_{xx} \pm V_{zz}) \quad 1.4$$

$$(\vec{\nabla} \vec{E}')_{\pm 2} = (1/2\sqrt{6}) (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy})$$

Se uma transformação for feita para o sistema de eixos principais x' , y' , z' , as componentes irreduzíveis no novo sistema passam a ser:

$$(\vec{\nabla} \vec{E})_0 = (1/2) V_{zz} = eQ'/2$$

$$(\vec{\nabla} \vec{E})_{\pm 1} = 0 \quad 1.5$$

$$(\vec{\nabla} \vec{E})_{\pm 2} = (1/2\sqrt{6}) (V_{xx} - V_{yy}) = \eta eQ'/2\sqrt{6}$$

Convencionalmente, $e^2Q'Q$ é chamada de Constante de Acoplamento de Quadrupolo para núcleos com as condições particulares em consideração. O parâmetro assimétrico do tensor de campo, η , é definido através da relação:

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \quad 1.6$$

Vamos assumir que as seguintes condições:

$$|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}| \quad 1.7$$

são aplicáveis no sistema de eixos principais. Assim, η pode variar de 0 a 1.

Quando $\eta=0$ corresponde a uma simetria axial ao redor do eixo Z' :

$$V_{xx} = V_{yy} = -eQ'/2 \quad 1.8$$

$$V_{zz} = eQ'$$

e quando $\eta=1$ corresponde a condição

$$V_{xx} = 0 \quad 1.9$$

$$V_{yy} = -V_{zz}$$

A componente do tensor gradiente de campo no sistema de coordenadas do laboratório pode ser obtido a partir do sistema de eixos principais dado por 1.5, se os ângulos de Euler (α, β, γ) que descrevem suas orientações relativas forem conhecidos. O tensor gradiente de campo pode ser especificado completamente em termos de cinco quantidades, $Q', \eta, \alpha, \beta, \gamma$.

No caso do gradiente de campo tiver simetria axial e m e m' representam os números quânticos magnéticos de spin nuclear em diferentes estados, os elementos de matriz $\langle m | H_Q | m' \rangle$ podem ser determinados a partir de 1.1, 1.2 e 1.5:

$$\langle m | H_Q | m' \rangle = A (3m^2 - I(I+1)) \quad 1.10$$

onde $A = e^2 Q' Q / (4I(2I-1)) \quad 1.11$

Vamos escolher uma representação onde os autovalores de I_z são diagonais. Os níveis de energia são dados por

$$E_m = A (3m^2 - I(I+1)) \quad 1.12$$

onde A é dado pela eq. 1.11.

Os níveis são duplamente degenerados em m , pois temos dois estados $\psi_{\pm m}$ que tem a mesma energia. Somente quando $m=0$ não temos degenerescência.

Transições entre os níveis de energia dados por 1.12 são produzidos pela aplicação de um campo magnético oscilatório que interage com o momento de dipolo magnético do núcleo, produzindo assim uma perturbação dependente do tempo. Campos elétricos não são usados porque o núcleo não possui momento de dipolo elétrico (8).

A hamiltoniana dependente do tempo que representa a interação do núcleo com o campo magnético de rádio-freqüência é dada por:

$$\mathcal{H}(t) = -h(H_X(t)I_X + H_Y(t)I_Y + H_Z(t)I_Z) \quad 1.13$$

onde h é a razão giromagnética do núcleo e $H_X(t)$, $H_Y(t)$ e $H_Z(t)$ são as componentes do campo magnético de rádio-freqüência linearmente polarizado, $2H_1 \cos \omega t$.

Os elementos de matriz do momento angular de spin do núcleo são dados por:

$$\langle m | I_Z | m' \rangle = m \delta_{mm'} \quad 1.14$$

$$\langle m | I_X \pm i I_Y | m' \rangle = ((I \pm m)(I \mp m + 1))^{1/2} \delta_{m \mp 1, m'}$$

Assim, somente transições $m = \pm 1$ podem ser produzidas nas componentes x' e y' do campo de R.F.; a componente z' produz $m=0$, que não são de interesse, uma vez que não envolvem nenhuma alteração de energia. As probabilidades de transição para $\Delta m = \pm 1$, de acordo com 1.13 e 1.1 envolvem a componente perpendicular do campo de R.F. ao eixo de simetria do gradiente de campo. A teoria das perturbações dependentes do tempo nos diz que a máxima probabilidade de transição entre os níveis m e $m+1$ ocorre quando a freqüência do campo de R.F., ω , satisfaz

a condição de Bohr $\omega = \omega_0$ onde:

$$\omega = (E_{m+1} - E) / \hbar \quad 1.15$$

Utilizando 1.12 temos:

$$\omega_m = 3A(2|m| + 1) / \hbar \quad 1.16$$

Teremos $I - 1/2$ frequências de transição distintas para spin semi-inteiros e I para spins inteiros. A quantidade A e portanto $e^2 q' Q$ pode ser obtida muito precisamente pela medida das frequências de ressonância, se a determinação dos valores de m relativos às frequências for feita.

Para spin $I=3/2$ (por exemplo o ^{75}As), o problema da determinação não é levantado uma vez que existe somente uma frequência de ressonância.

Vamos então considerar um gradiente de campo sem simetria axial. Em muitos casos o núcleo em estudo está situado em posição com simetria axial na molécula livre, mas esta simetria é destruída quando dentro de uma estrutura mais complexa, devido às interações intermoleculares.

Todas as cinco quantidades $\alpha', \eta, \alpha, \beta$ e γ já mencionadas podem ser determinadas de modo a descreverem o gradiente de campo completamente. Também as orientações

dos eixos principais x', y' e z' relativos ao laboratório devem ser determinados. No caso de spins semi-inteiros, o espectro de quadrupolo puro pode agora ser discutido, e é dado pela equação 1.1, sendo m o número quântico magnético com respeito ao eixo z' , os elementos de matriz de H_q serão:

$$\langle m | H_q | m \rangle = A(3m^2 - I(I-1)) \quad 1.17$$

$$\langle m | H_q | m' \rangle = (A\eta/2) f_I(\pm m) f_I(1 \pm m)_{m', m \pm 2}$$

onde $f_I(-m+1) = f_I(m) = ((1-m)(I+m+1))^{1/2}$. 1.18

Para $I = 3/2$ temos a seguinte equação secular (8):

$$E^2 - 3\eta^2 - 9 = 0 \quad 1.19$$

que pode ser resolvida exatamente resultando nos autovalores da energia:

$$E_{\pm 3/2} = 3A(1 + \eta^2/3) \quad 1.20$$

$$E_{\pm 1/2} = -3A(1 + \eta^2/3)$$

Como só temos uma transição, utilizando 1.15 obtemos a frequência :

$$\omega_Q = (6A/K)(1 + \eta^2/3) \quad 1.21$$

como $\omega_Q = 2\pi\nu_Q$ e $A = e^2 Q' Q / 4I(2I-1)$, onde $I=3/2$ chegamos a:

$$\nu_Q = (e^2 Q' Q / 2h)(1 + \eta^2/3) \quad 1.22$$

A hamiltoniana 1.1 pode ser escrita como(9):

$$\mathcal{H}_Q = A(3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}(I_+^2 + I_-^2)) \quad 1.23$$

onde A é dado 1.11 , η por 1.6 e

$$I_{\pm} = (I_x \pm i I_y) \quad 1.24$$

Essa transformação foi feita levando em conta considerações de simetria e tomando um sistema de coordenadas onde V_{ij} é diagonal (9).

A equação 1.23, que é a mesma 1.1 prevê, portanto uma única linha de ressonância (8), dada pela equação 1.16.

Durante a aplicação de um pulso de R.F. na condição de ressonância (eq. 1.22), os núcleos que possuem momento de quadrupolo elétrico ($I > 1/2$)

apresentam um mecanismo de relaxação de spin-rede no qual predomina a interação entre o momento de quadrupolo elétrico e o gradiente de campo elétrico produzido pelas cargas vizinhas e externas ao núcleo (8).

I.2.RMN & RQN Pulsado

Conforme já foi mencionado, a técnica de RQN pulsado é originária das primeiras experiências sobre livre indução e eco de spin em ressonância magnética nuclear, realizadas em 1950 por E.L. Hahn (1).

A única diferença entre a RMN pulsada e a RQN pulsada é a não existência do campo magnético externo neste último. O momento de quadrupolo nuclear interage com o gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo, não havendo necessidade de campo magnético, como na RMN, onde a separação dos níveis de energia se processa por efeito Zeeman.

Em RMN, um campo magnético externo H_0 é aplicado sobre uma amostra. Este campo proporciona uma magnetização macroscópica, devido à interação com os momentos de dipolo magnético μ . Essa magnetização macroscópica ou magnetização por unidade de volume é dada por:

$$M = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i \quad 2.1$$

onde

$$\mu = + \gamma \hbar I \quad 2.2$$

e γ é a razão giromagnética ou magnetomecânica e I é o spin nuclear. Podemos considerar ainda o número quântico m_I , o qual está ligado com I , que pode ser inteiro ou semi-inteiro, com multiplicidade $(2I+1)$:

$$m_I = -I, -(I-1), \dots, (I-1), I \quad 2.3$$

Dessa forma, 2.2 torna-se:

$$\mu = \hbar m_I \quad 2.4$$

O torque é dado por:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad 2.5$$

ou por

$$\vec{\tau} = d(\hbar \vec{I})/dt \quad 2.6$$

Multiplicando 2.6 por $-\gamma$ temos:

$$-\gamma \vec{\tau} = -d(\gamma \hbar \vec{I})/dt \quad 2.7$$

Usando 2.5 chegamos a:

$$d\vec{\mu}/dt = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad 2.8$$

Se H_0 for constante (como usualmente o é na RMN), uma solução da equação 2.8 é:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad 2.9$$

onde ω_0 é a velocidade angular da precessão dos momentos de dipolo magnético μ . A grandeza $f_0 = \omega_0/2\pi$ é conhecida como FREQUÊNCIA DE LARMOR.

Assim, na presença de um campo magnético uniforme e constante H_0 , todos os momentos μ precessionarão com a mesma frequência.

A Fig. 1 ilustra a magnetização macroscópica.

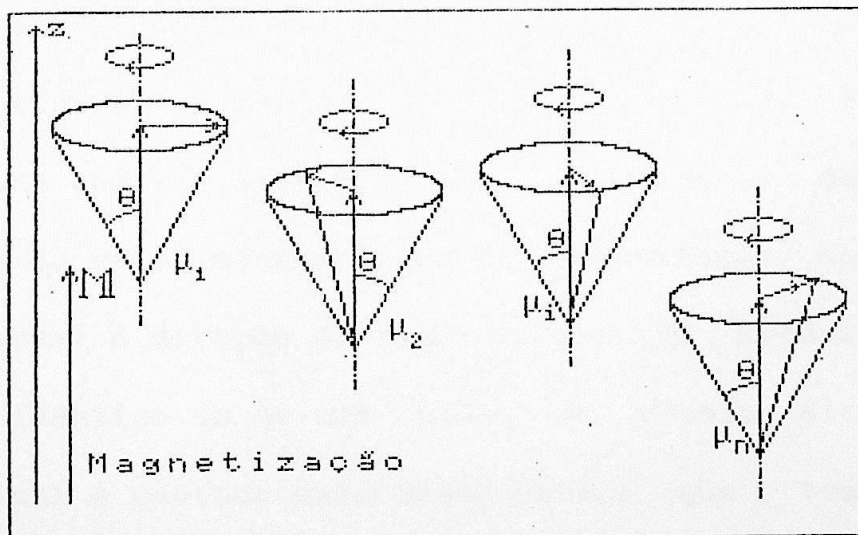


Fig.1- Magnetização macroscópica.

Todos os cones têm a mesma abertura.

Devido à presença do campo de R.F. oscilante H_1 , todos os dipolos precessionarão com a mesma frequência e com a mesma fase. A componente magnética H_1 não deve ser muito grande mas deve ter intensidade suficiente para ser detectável (10).

A técnica que nos permite obter a ressonância nessas condições consiste em se enviar à amostra uma R.F. em um circuito LC sintonizado na frequência de Larmor. A amostra contendo spins nucleares é colocada no centro da bobina L do circuito sintonizado. Na ressonância, alguns núcleos irão absorver energia da R.F., alternando o equilíbrio do estado de magnetização inicial da amostra.

A observação de decaimentos de livre indução nuclear devido à precessão livre na frequência de Larmor é possível se a R.F. aplicada tem a forma de pulsos curtos e intensos (1). A tensão de R.F. induzida na bobina após a aplicação de um pulso é devida à rotação do vetor macroscópico da magnetização no plano transversal à direção do campo externo H_0 produzindo o efeito idêntico ao de uma antena de dipolo oscilante, cujo sinal é captado pela mesma bobina que transmitiu os pulsos de excitação, para posterior amplificação e detecção.

I.2.1. Ângulo Precessional

O ângulo que a magnetização macroscópica M faz com o eixo H_0 depende da duração do pulso de R.F.. Assim, um pulso de R.F. pode durar o suficiente para que a magnetização precesse com um ângulo de 15° em torno do vetor giratório H_1 num sistema de coordenadas que gira na frequência de Larmor (Fig.2a), ou pode ainda provocar uma precessão com 90° (Fig.2b) ou até mesmo 180° (Fig. 2c). Devido a isso, um pulso de R.F. que provoca uma precessão de 15° é denominado de PULSO DE 15° . O pulso mostrado na Fig.2b é de 90° e o da Fig. 2c é de 180° .

A duração de um pulso é função da intensidade da componente magnética da R.F. H_1 aplicada à amostra (perpendicularmente a H_0). Para obtermos um pulso de ângulo α , podemos usar a seguinte expressão (15):

$$\gamma H_1 t = \alpha \quad 2.10$$

Para obtermos um pulso de 90° ($\pi/2$ rad), por exemplo, devemos ter:

$$\gamma H_1 t = \pi/2 \quad 2.11$$

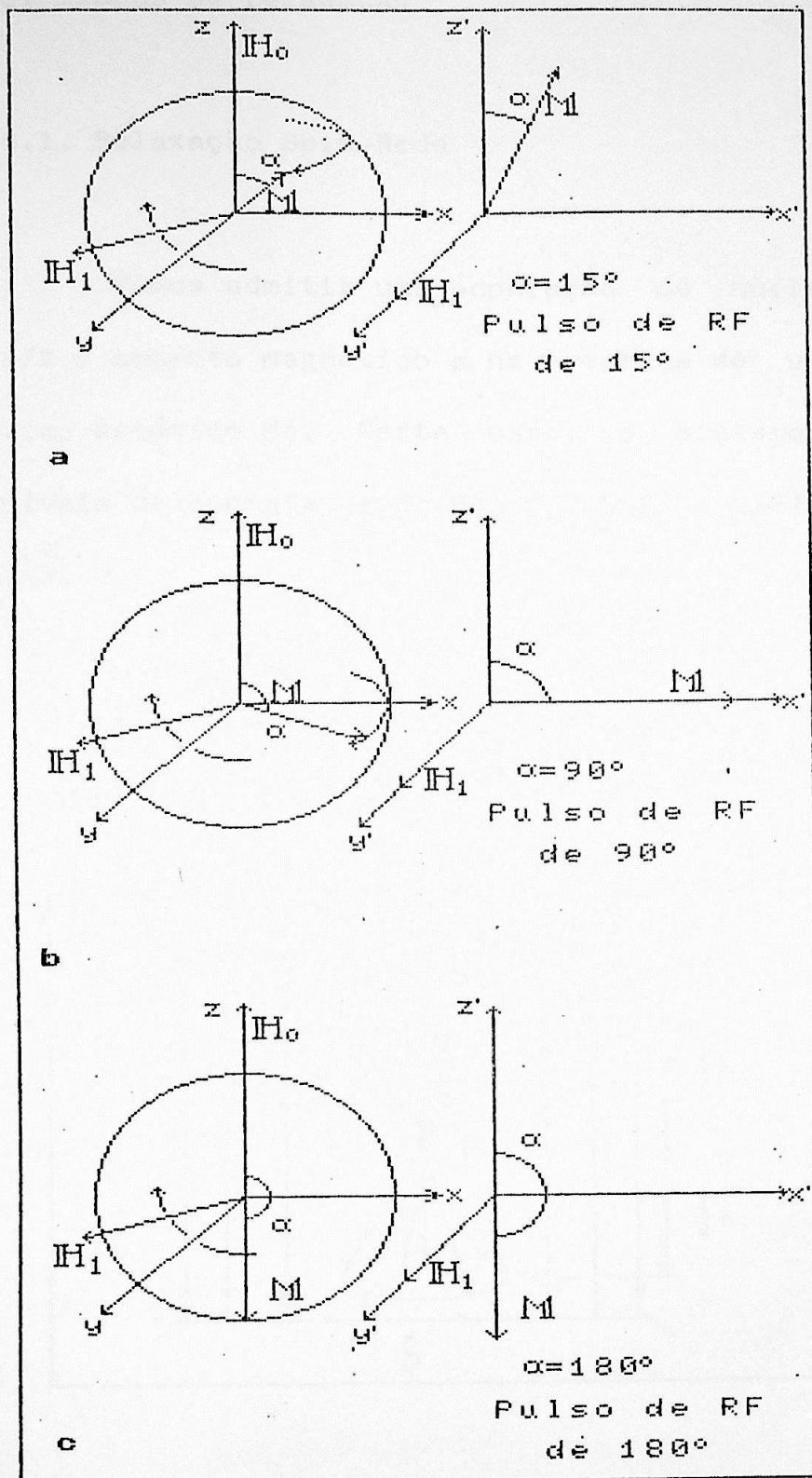


Fig 2: Ângulo precessional.

I.3. Tempos de relaxação

I.3.1. Relaxação Spin-Rede

Vamos admitir uma população de núcleos com spin $1/2$ e momento magnético μ na presença de um campo magnético estático H_0 . Neste caso, o sistema possui dois níveis de energia separados por $E=2\mu H_0$ (12) - veja a Fig. 3.

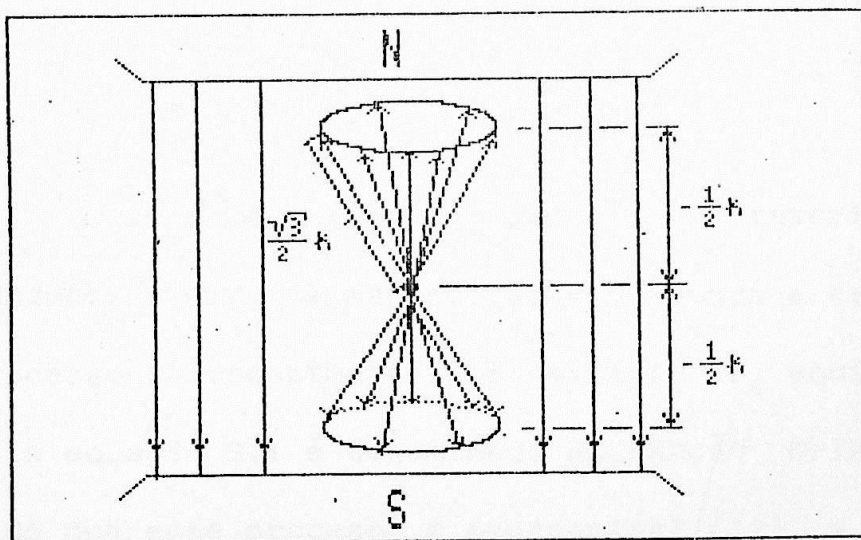


Fig.3:Partícula com spin $1/2$ na presença de um campo magnético estático H_0

Os núcleos irão se distribuir entre esses dois níveis de acordo com a relação de Boltzmann, que diz que a razão entre o número de spins no estado de maior energia e o número de spins no de menor energia é $\exp(-E/kT)$ no equilíbrio (13). Assim, concluímos que a maioria da população estará no estado de menor energia. Esta diferença entre os núcleos que estão distribuídos entre os dois níveis de energia dão origem a magnetização M , que depende do campo H_0 , da temperatura T , do número de spins N , do momento angular I e da razão giromagnética γ de acordo com a Lei de Curie (12):

$$M = N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) / 3kT \quad 3.1$$

Quando se insere uma amostra no interior do campo magnético H_0 , sua magnetização M começa a crescer. Esse processo de crescimento até atingir o equilíbrio dado pela equação 3.1 é denominado RELAXAÇÃO SPIN-REDE. Assumindo que esse processo é exponencial (12), a magnetização irá atingir um fator $(1-(1/e))=63\%$ do valor de equilíbrio após um tempo T_1 , o tempo de relaxação spin-rede. Este tempo de relaxação é ainda chamado de tempo de relaxação longitudinal (Fig.4).

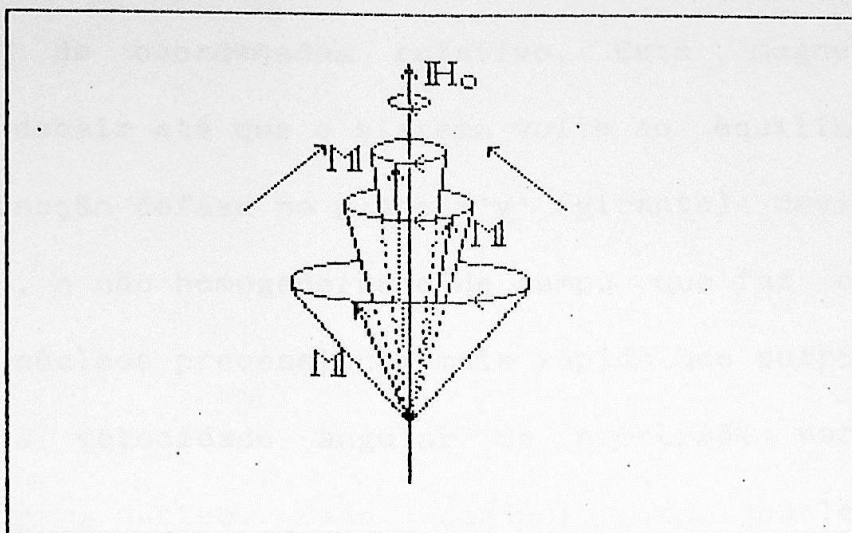


Fig.4:Tempo de relaxação longitudinal (T_1).

Assim, tem-se que a magnetização do material não é instantânea e o tempo que ela leva para atingir seu valor de equilíbrio depende de mecanismos disponíveis para os spins transferirem energia de alguma forma, normalmente na forma de energia térmica como as translações, rotações e vibrações, adquiridas pela rede como um todo (12).

I.3.2. Relaxação Spin-Spin

Vamos considerar um pulso de 90° aplicado a uma amostra. Imediatamente após o pulso, a magnetização

\vec{M} estará alinhada ao longo do eixo y' , que pertence ao sistema de coordenadas rotativo. Esta magnetização deverá decair até que o sistema volte ao equilíbrio. A magnetização defasa no plano $x'y'$ (girante) devido, por exemplo, a não homogeneidade de campo que faz com que alguns núcleos precessionem mais rápido que outros. Com isso, a velocidade angular de precessão varia de núcleo para núcleo. Cada conjunto de núcleos da amostra que possuem uma velocidade angular $\omega' \pm \Delta\omega'$ com ω' arbitrário, onde $\omega' = \omega_0 + \Delta\omega$ e $\Delta\omega' \ll \Delta\omega$ denomina-se ISOCROMATA. Portanto, uma isocromata representa um conjunto de núcleos com momento magnético μ que precessionam com uma velocidade angular $\omega' \pm \Delta\omega'$.

Após o pulso de 90° , a magnetização irá induzir uma tensão senoidal na bobina que se encontra no plano xy (fixo), com envoltória do tipo $\exp(-t/T_2^*)$ (14), onde T_2^* é a constante de tempo do decaimento (Fig.5). Conseqüentemente, após o pulso de 90° , as isocromatas (v.Fig.5) irão se defasar e a magnetização ao longo do eixo y se tornará nula após um intervalo de tempo maior que T_2^* . A tensão induzida na bobina é devida a abertura em leque das isocromatas e o sinal que aparece imediatamente após o pulso de 90° é devido a essa abertura e recebe o nome de Free Induction Decay ou FID.

Define-se um tempo de relaxação intrínseco que é característico do decaimento da magnetização

de uma isocromata sem os efeitos da inhomogeneidade de campo, chamado de TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-SPIN ou TRANSVERSAL, T_2 . Assim, T_2 , T_2^* e a variação na frequência de Larmor devido a inhomogeneidade ΔH_0 , $\gamma \Delta H_0$, estão relacionadas através da expressão (14):

$$1/T_2^* = 1/T_2 + \gamma \Delta H_0 \quad 3.2$$

Se a inhomogeneidade for muito pequena, T_2^* irá aumentar, se tornando quase igual a T_2 . Quando T_2^* é dominado pela inhomogeneidade de campo, ele traz muito pouca informação a cerca da amostra.

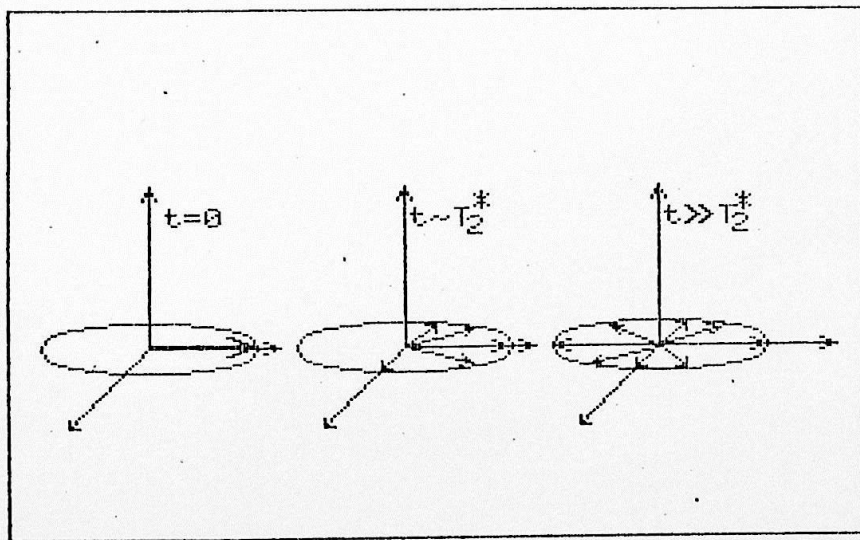


Fig.5:Decaimento da componente y' da Magnetização.

Quando os movimentos moleculares são muito rápidos, como em líquidos não viscosos, $T_1 \approx T_2$ e T_2 não traz nenhuma informação adicional. Entretanto, no caso de sólidos, T_1 é muito maior que T_2 e assim T_2 nos fornece informações adicionais.

I.4. Eco de Spin

Como foi visto, após a emissão de um pulso de R.F. de 90° , as isocromatas irão se defasar, dando origem ao FID - veja Fig.6 (B) e (C). Se depois de um tempo T for enviado à amostra um segundo pulso, mas agora de 180° , as isocromatas serão invertidas no plano x'y' - veja Fig.6 (D) e (E). Como elas levaram um tempo T para atingir a posição mostrada na Fig.6 (D), é de se esperar que após um intervalo T essas isocromatas irão novamente se encontrar, resultando em uma interferência construtiva após $2T$ do pulso de 90° - Fig. 6 (F) e (G). Esse fenômeno é conhecido como ECO DE SPIN e uma descrição pormenorizada foi feita por E.L.Hahn, em 1950 (1).

O segundo pulso deve ser de 180° para otimizar a amplitude do sinal. A duração do pulso depende da intensidade do campo H_1 aplicado. Essa duração pode ser obtida através da seguinte expressão (15):

$$\gamma H_1 t = \alpha$$

4.1

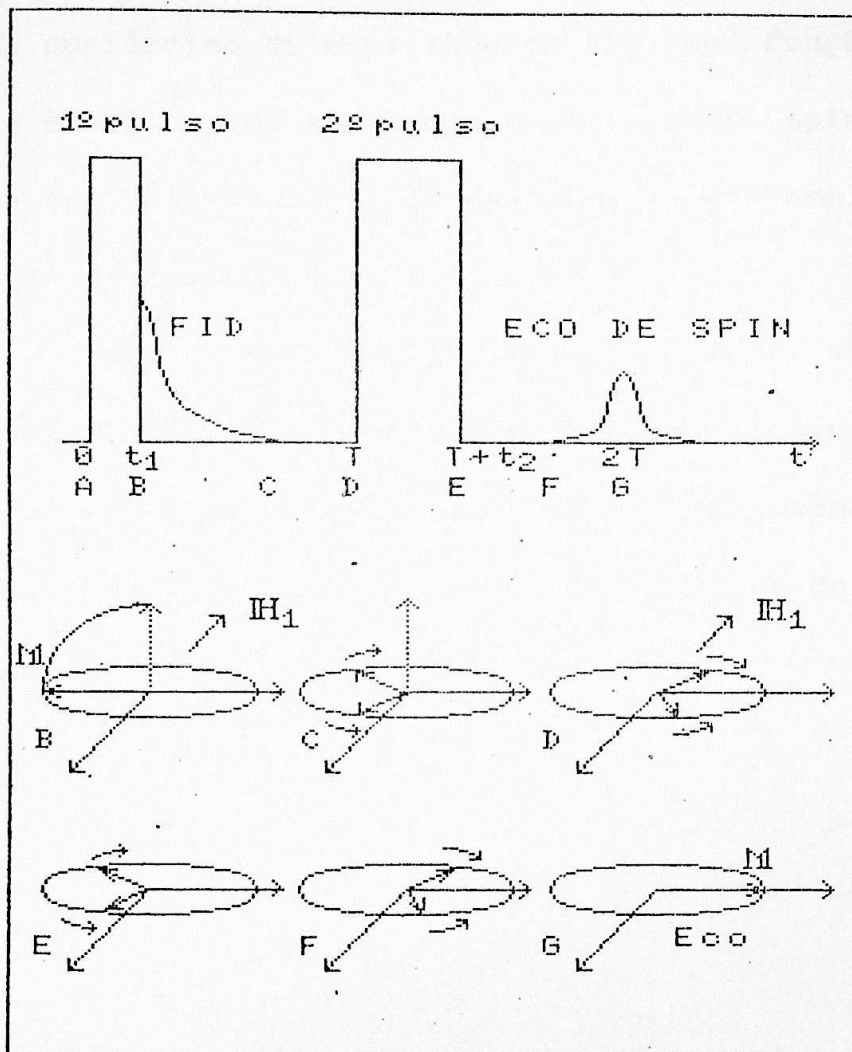


Fig.6:Eco de Spin

Como será visto com detalhes nas seções III.5, III.6 e III.7, a técnica básica consiste em se medir a amplitude do sinal do eco de spin. A largura da linha de ressonância é obtida pela medida da amplitude do eco em função da frequência a uma separação de pulsos fixa; o tempo de relaxação spin-spin (T_2) é obtido pela medida do decréscimo da amplitude do eco em função da separação entre pulsos e o tempo de relaxação spin-rede (T_1) pode ser determinado pelo decaimento da amplitude como função da razão de repetição dos pulsos.

O método do eco de spin permite obter os dois tempos de relaxação T_1 e T_2 diretamente, e é conveniente para os casos onde a largura da linha de ressonância é demasiado grande para ser observada por técnica de onda contínua.

II.0 ÓXIDO DE ARSÊNIO

II.1. O Arsênio

O elemento de interesse neste trabalho é o arsênio cujo número de massa é 74,9216, com abundância relativa de 100% e símbolo As (16). Possui tres formas alotrópicas (17):

- Arsênio Cinza, estável e tem aparência metálica;
- Arsênio Amarelo, composto de moléculas As (semelhante ao Fósforo Branco) no estado gasoso;
- Arsênio Negro, instável e pouco conhecido.

O arsênio forma a maioria de seus compostos nos estados +3 e +5. O estado +3 é representado pelo As_2O_3 chamado óxido arsenioso ou arsênico branco e o estado +5 pelo As_2O_5 , óxido arsênico, e por seus sais, os arsenatos (17).

O arsênio pode apresentar duas formas cristalinas - romboédrica (rh-As) e ortorrômbica (or-As) - e amorfo sólido (a-As) (6).

O Arsênio amorfo é um elemento sólido, e suas propriedades eletrônicas e estruturais são mais simples de serem entendidas que os demias materiais amorfos. Além disso, suas ligações triplas exibidas por todos seus átomos (6,18), mostra diversas semelhanças e diferenças entre duas classes comercialmente importantes de sólidos amorfos, os vidros calcogênios e os amorfos

sólidos do grupo IV, tal como o a-Si .

A estrutura do or-As pode ser vista na Fig.7 e a do rh-As na Fig.8 (6).

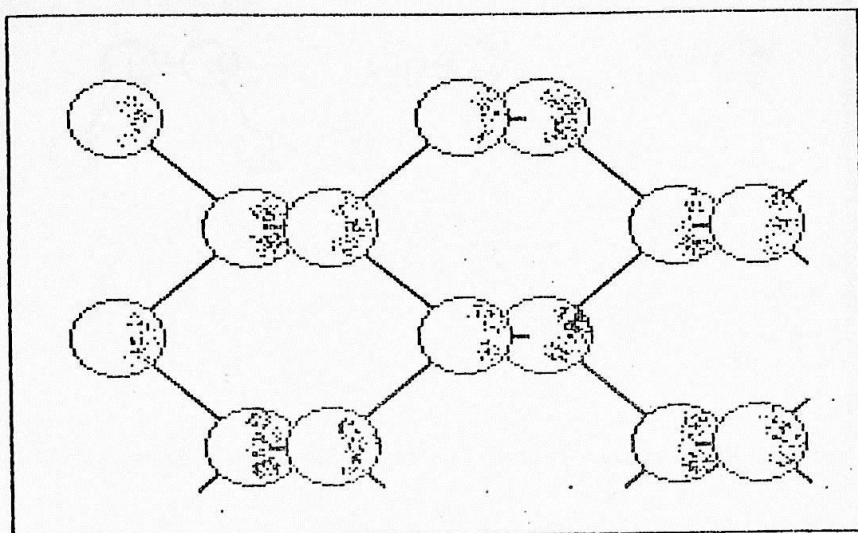


Fig.7: Arsênio Ortorrômbico.

Ambas as estruturas são vistas perpendicularmente ao plano das camadas, em disposições bidimensionais. As estruturas são dispostas em arranjos de unidades de arsênio piramidal com ângulos de ligação de aproximadamente 97° (6). Cada célula possui seis átomos de arsênio com ligações triplas, mas as estruturas das células nos dois cristais são diferentes. Cada dois átomos ligados formam um ângulo diédrico ϕ que descreve a orientação relativa de dois átomos adjacentes (Fig.9) (6). No arsênio romboédrico, $\phi = 180^\circ$ para todas as

ligações, equanto que para o ortorrômbico, $\phi = 180^\circ$ para duas das ligações e $\phi > 180^\circ$ para as quatro restantes.

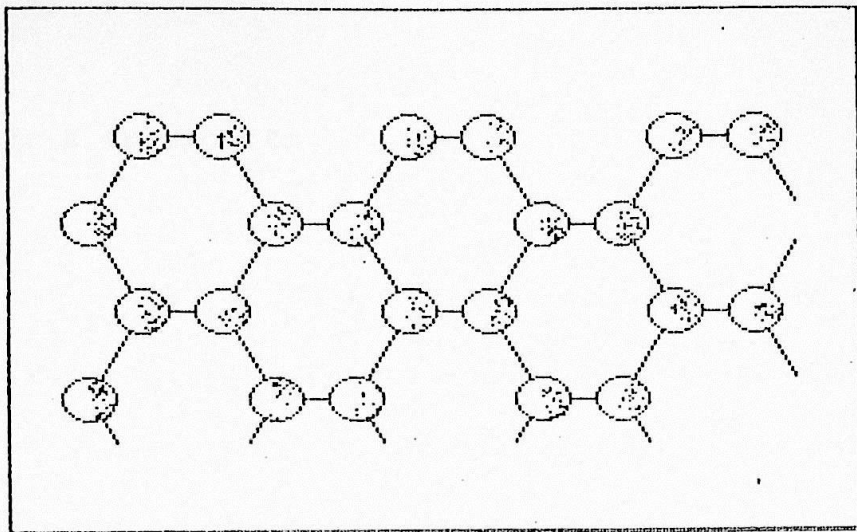


Fig.8: Arsênio Romboédrico

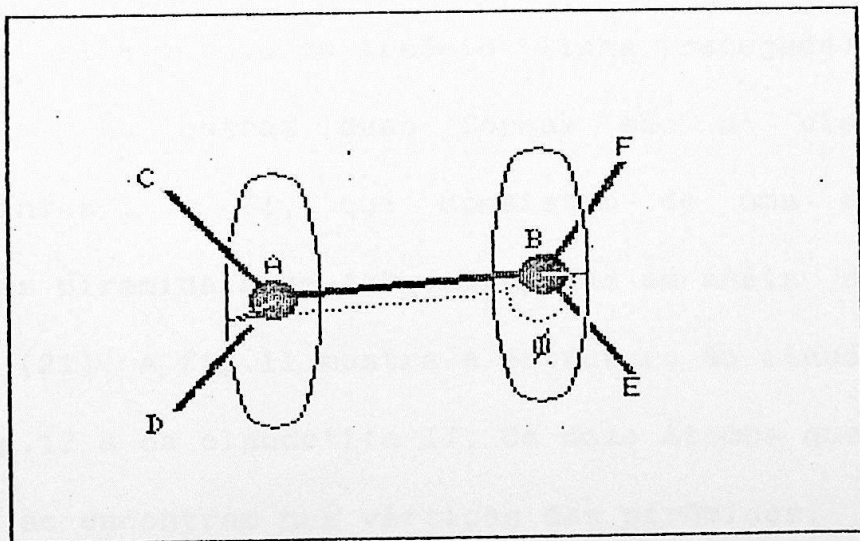


Fig.9: Diagrama do ângulo diédrico

No caso do α -As, não existem valores discretos para ϕ , mas sim uma distribuição contínua de ângulos diédricos (6), mas esta distribuição não é conhecida (6,20).

II.2. A Arsenolita

Existem três formas do óxido de arsênio cristalino, As_2O_3 . A forma mais comum, a arsenolita, possui a mesma estrutura cristalina do diamante (21), com uma base composta de duas unidades moleculares de As_4O_6 em (0, 0, 0) e (1/4, 1/4, 1/4). Sua estrutura pode ser vista na fig.10, onde em (a) observa-se a disposição dos átomos de Arsênio e de Oxigênio e em (b) tem-se uma representação esquemática que mostra o octaedro formado pelos átomos de Oxigênio (linha cheia) e o tetraedro formado pelos átomos de Arsênio (linha tracejada) (22).

As outras duas formas são a claudetita monoclinica I e II, que consistem de uma rede de unidades piramidais de AsO_3 agrupadas em anéis de doze átomos (21). A fig.11 mostra a estrutura da claudetita I e a fig.12 a da claudetita II. Os doze átomos que compõe o anel se encontram nos vértices das pirâmides.

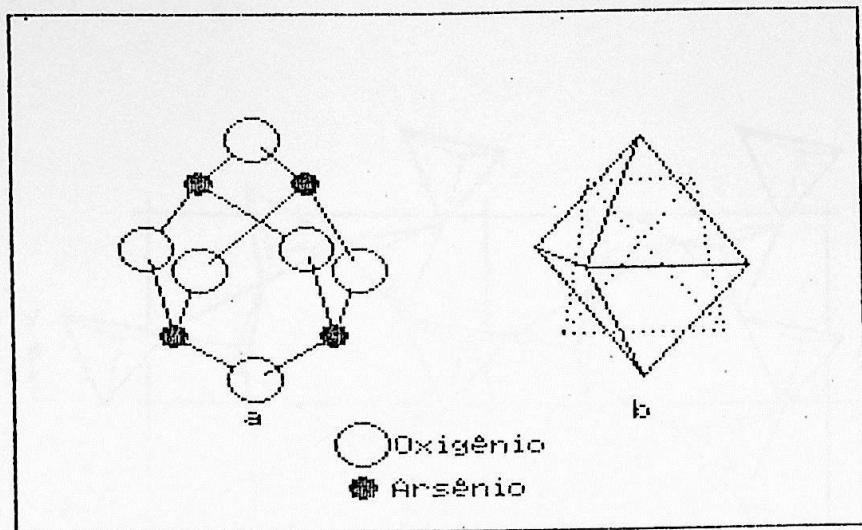


Fig.10: Estrutura da arsenolita

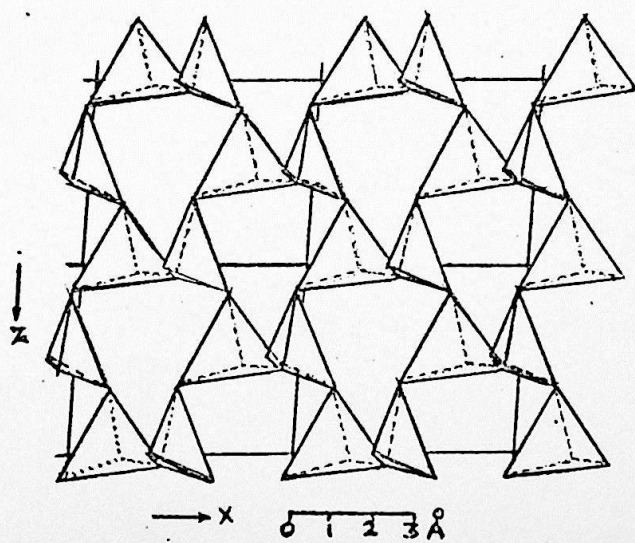


Fig.11: Claudetita I

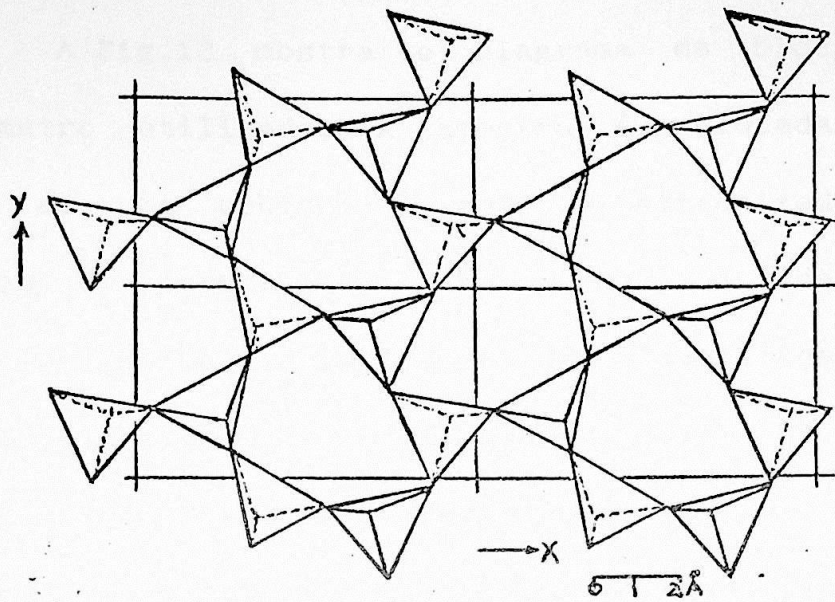


Fig.12: Claudetita II

III.A TÉCNICA EXPERIMENTAL

III.1. Equipamento utilizado

A Fig.13 mostra o diagrama de blocos do espectrômetro utilizado. A amostra é colocada no interior de uma bobina, a qual é sintonizada na frequência de Larmor. Um gerador de R.F. de onda contínua (CW) fornece a portadora, que é amplificada por um pré-amplificador de banda larga marca HP. Esta pré-amplificação se faz necessária porque o sinal gerado tem intensidade muito pequena, não conseguindo excitar o gerador de pulsos e nem o conjunto prescaler-freqüencímetro. Depois de amplificado, este sinal é enviado à unidade Matec 525, que opera em conjunto com o gerador de pulsos Matec 5100. Este gerador produz as seqüências de pulsos que são amplificadas pelo amplificador Matec 525 (Plug-in). O sinal obtido na saída é um trem de pulsos de alta potência, pulsando coerentemente com a portadora de R.F. (Fig.14). O gerador de pulsos 525 permite ajustar o comprimento dos dois pulsos, sua separação e a razão de repetição, além de fornecer um sinal de baixa intensidade que permite a monitorização por um osciloscópio de duplo traço (Telequipment) dos pulsos gerados.

Este sinal de R.F. é aplicado à bobina, a qual contém a amostra, que é sintonizada e acoplada pelos

capacitores variáveis (trimmers) C1 e C2. Estes pulsos, quando corretamente ajustados são responsáveis pelo aparecimento do FID e do Eco de Spin, conforme já visto anteriormente. O sinal emitido pela amostra (eco) é captado pela própria bobina. Para se evitar que este sinal retorne ao 525, existe na saída deste um expansor de diodos, que aproveita as características não lineares desses dispositivos semicondutores. Como se sabe, um diodo só começa a conduzir tensões a partir de 0,6 V (no caso de diodos de silício). Dessa forma, devido a presença do expansor, o sinal captado pela bobina, que é de baixa intensidade, não passa pelo expansor de diodos. No entanto, os pulsos de R.F. possuem grande intensidade, e passam pelos diodos (veja Fig.13).

Uma vez que se evitou o retorno do sinal ao 525, ele só poderá seguir em direção ao receptor de banda larga Matec 625. Na entrada do 625 é colocado um resistor de 40 ohm, 4W, que tem por finalidade proteger o circuito dissipando os pulsos de R.F.. No entanto, este resistor é praticamente inexistente para o sinal do eco devido à baixa intensidade de sua corrente. Uma proteção adicional ao 625 é o seu limitador de diodos interno, que não permite que a amplitude máxima aplicada ao 625 ultrapasse 0,6 V.

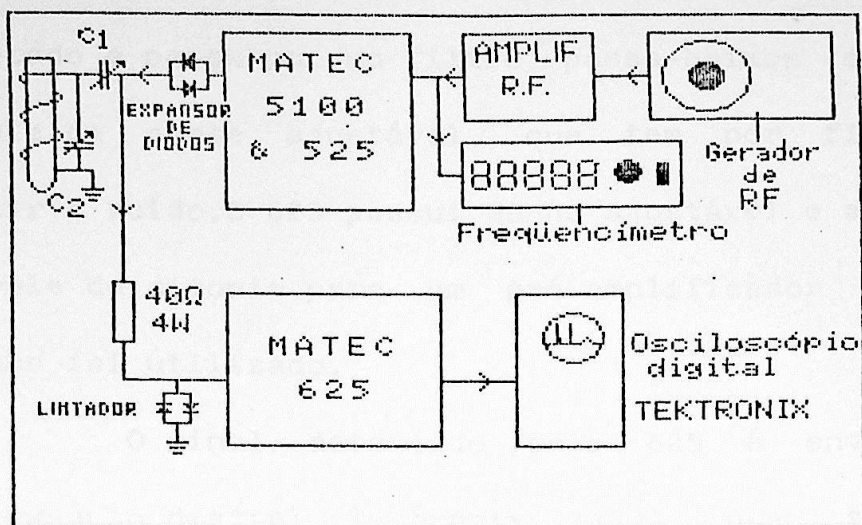


Fig.13:Diagrama de blocos do espectrometro de RQN.

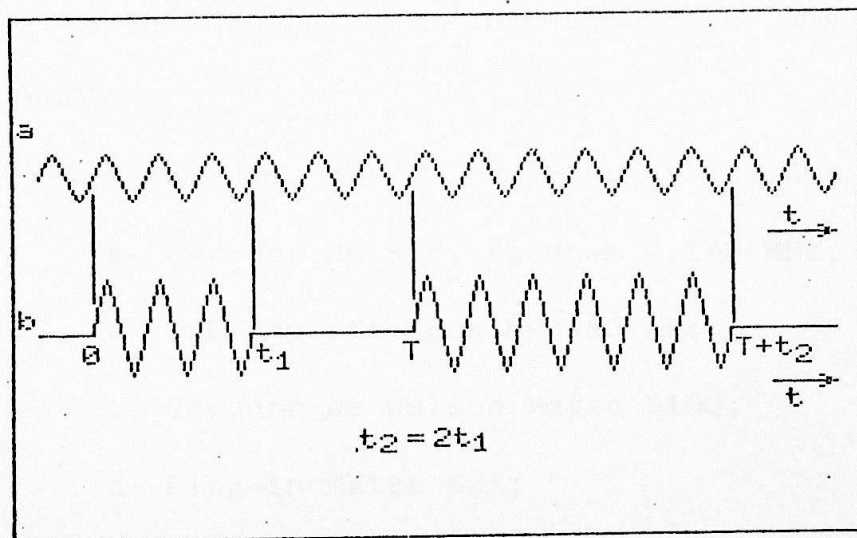


Fig.14:a)Onda contínua de R.F. produzida pelo gerador
 b)Trens de onda amplificados com pulsações co-erentes com a R.F.

O sinal recebido pelo 625 é amplificado , detectado e passa por um filtro passa-baixos com frequência de corte ajustável, que tem por finalidade reduzir o ruído. O 625 possui ganho ajustável e ainda um controle de sintonia para um pré-amplificador externo, que não foi utilizado.

O sinal detectado pelo 625 é enviado ao osciloscópio digital Tektronix 2430A, que trabalha, neste caso, no modo average realizando 256 amostragens. Com isso, reduz-se ainda mais o ruído, melhorando a relação S/R.

Para se determinar a amplitude do eco, "congela-se" a imagem (o osciloscópio digital permite isso) e mede-se sua altura utilizando-se uma escala milimetrada.

Resumindo, os equipamentos utilizados foram:

- a- Gerador de R.F. Fordham - 140 MHz;
- b- Pré-amplificador HP 460 AR;
- c- Gerador de pulsos Matec 5100;
- d- Plug-in Matec 525;
- e- Freqüencímetro BK Precision 80 MHz;
- f- Prescaler 250MHz, construção própria;
- g- Receptor Matec 625;
- h- Osciloscópio Telequipment D54;
- i- Osciloscópio Tektronix 2430A.

A construção do prescaler foi necessária porque o freqüencímetro só atinge até 80 MHz e o arsênio possui ressonância em torno dos 116 MHz.. O diagrama esquemático do prescaler pode ser visto na fig. 15 (23).

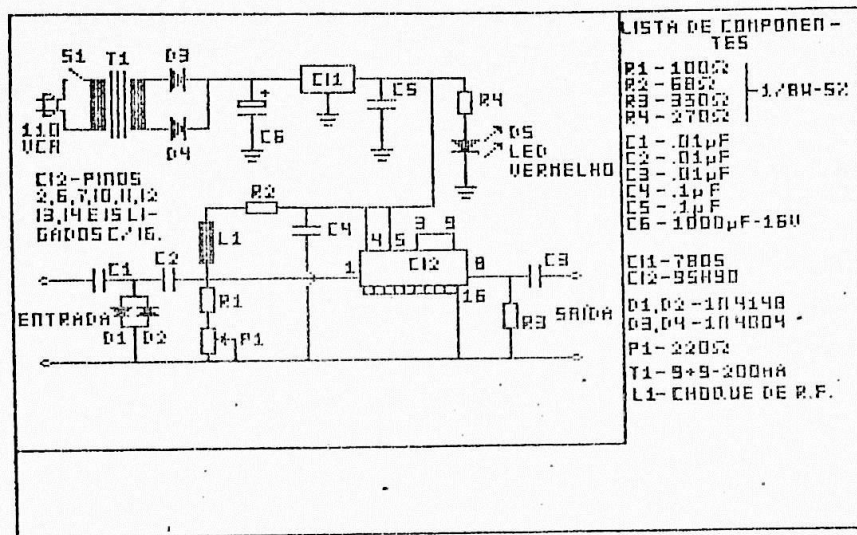


Fig.15:Diagrama esquemático do Prescaler.

III.2. Porta amostra

O componente mais crítico do espectrômetro de RQN é o porta amostra, composto por uma bobina e dois capacitores ajustáveis (trimmers), ligados conforme esquema mostrado na Fig. 16.

O primeiro passo para a construção do porta amostra é enrolar a bobina. Para isso é necessário conhecer sua indutância em μH . Como se sabe, a frequência de ressonância de um tanque LC é dada pela seguinte expressão:

$$f = 1/2\pi\sqrt{LC} \quad 2.1$$

onde f é a frequência, C a capacitância e L a indutância desejada. Como o arsênio possui uma ressonância em aproximadamente 116 MHz, e os trimmers utilizados possuem uma capacitância entre 4 e 20pF, pode-se calcular a indutância L pela expressão 2.1, admitindo o valor médio de 12pF para C , onde encontra-se:

$$L=0,157 \mu\text{H}$$

Para se determinar o número n de espiras da bobina utiliza-se a expressão (24,25):

$$L = (n^2 a^2)/(9a+10b) \quad 2.2$$

onde a é o raio da bobina e b seu comprimento, ambos expressos em polégadas.

No Anexo 1a encontra-se um programa em Basic que determina automaticamente o número de espiras do indutor conhecendo-se a frequência, a capacitância, o diâmetro e o comprimento da bobina.

A montagem do tanque LC exige ligações o mais curtas possíveis para que não apareçam capacitâncias parasitas que anulem o funcionamento do circuito. No caso, foi soldado um trimmer ao outro e a bobina foi também soldada diretamente sobre C2. Este conjunto foi soldado a um conector BNC fêmea e alojado em um pequeno chassis de alumínio, com um orifício que permite a entrada no interior da bobina, de um tubo de ensaio com a amostra.

No chassis também foi colocada uma pequena espira que serve para ajustar o tanque LC. A Fig. 16 ilustra o porta-amostra construído.

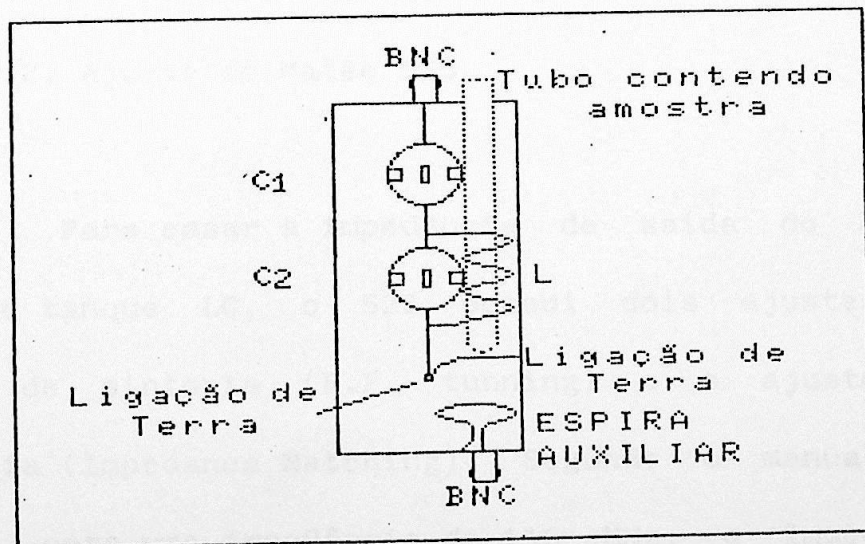


Fig.16: Porta-amostra

III.3. Procedimentos

III.3.1. Sintonia do tanque LC

Para ajustar a sintonia do circuito LC, injetamos um sinal de 116 MHz na espira suplementar e conectou-se o tanque ao receptor 625, que estava acoplado em D.C. com um osciloscópio. Em seguida, ajustou-se os parafusos dos trimmers com uma chave plástica para que o sinal visto na tela do osciloscópio tivesse a maior amplitude. Verificou-se a qualidade do ajuste ligando o espectrômetro sem amostra, fazendo um pequeno ajuste fino que maximizasse os pulsos vistos na tela do osciloscópio. Após isso não se mexeu mais nos capacitores C1 e C2.

III.3.2. Ajuste do Matec 525

Para casar a impedância de saída do Matec 525 com o tanque LC, o 525 possui dois ajustes: o controle de sintonia (R.F. tuning) e o ajuste de impedância (Impedance Matching). Segundo o manual do aparelho, para uma frequência de 116 MHz, o Impedance Matching deve ser colocado em "90" e o R.F. Tuning em "887".

Para se conectar o 525 com o porta amostra, usou-se um cabo coaxial RG-058 de 50 Ohm com comprimento igual a meio comprimento de onda (cerca de 80 cm), que propicia um melhor casamento de impedância.

III.3.3. Ajuste do Matec 625

O porta-amostra foi conectado ao receptor 625 por meio de um cabo coaxial RG-058 de 50 Ohm com um quarto de comprimento de onda (aproximadamente 40 cm), de forma a evitar ondas refletidas dentro do cabo que poderiam prejudicar a transmissão do sinal do eco.

O ganho do 625 foi colocado no máximo, o filtro passa-baixas na posição "500K" e o ajuste fino em ".1". A saída do 625 foi acoplada em AC com o osciloscópio Tektronix.

III.3.4. Ajuste do Osciloscópio Digital

O osciloscópio digital Tektronix foi ajustado para operar normalmente no modo "acquire" com average de 256 amostragens, utilizando-se somente o canal A com escalas de 100mV/div vertical e 100µs/div horizontal e o trigger colocado em aproximadamente 700mV. Para se medir a amplitude do eco, o osciloscópio foi posto no

modo "save", que "congela" a imagem na tela, facilitando a medida.

III.3.5. Ajuste dos pulsos

Outro ajuste crítico é o do comprimento dos pulsos nº1 e nº2. A princípio, este ajuste parece ser muito simples: uma vez determinado o pulso de 90°, basta dobrar seu comprimento para obtermos o pulso de 180°. No entanto esta simplicidade é apenas aparente. É a área sob o segundo pulso que deve ser o dobro que a do primeiro (26). Esta dificuldade é proveniente das distorções que o amplificador 525 causa nos pulsos, afetando sua simetria. Além disso o pulso real tem duração ligeiramente diferente ao gerado, devido à existência do circuito sintonizado, que distorce o pulso (26). A técnica usada para o ajuste (26) consiste em acertar o pulso de 90° de modo tal que a amplitude do FID resulte a máxima e o de 180° é ajustado para que o FID se reduza ao mínimo.

Um outro método de ajuste seria usando a equação I.4.1, onde a intensidade H_1 pode ser determinada a partir da expressão (27):

$$H_1 \cong 3(PQ/Vf)^{1/2} \cong 3,7(P_{TR}/V)^{1/2} \quad 3.1$$

onde P é a potência em W do transmissor, Q o fator de qualidade da bobina, f a frequência em MHz, V o volume da bobina em cm e T_R o "ringdown time" da bobina em μs . O fator Q é dado por:

$$Q=2\pi fL/R$$

3.2

onde L e R são, respectivamente, a indutância e a resistência da bobina. Mesmo calculando-se a duração do pulso, seria necessário o procedimento de um ajuste fino para compensar a distorção provocada pelo 525. Por facilidade optou-se pelo primeiro método.

III.4. Processamento do sinal

O sinal detectado pelo Matec 625 é enviado ao osciloscópio digital Tektronix via cabo coaxial de 50 Ohm e é acoplado por um capacitor que evita a passagem de qualquer sinal DC. Isto foi feito porque o 625 exibe uma tensão DC de off-set, que pode fazer com que o sinal do eco caia fora da escala do osciloscópio, e uma redução na amplificação do mesmo pode acarretar uma perda de sensibilidade.

Na escala utilizada ($100\mu\text{V}/\text{div}$), o sinal apresenta muito ruído, que dificulta a leitura da amplitude. A fonte desse ruído provém em parte do sistema amostra-indutor e outra parte dos amplificadores internos do 625. Para minizar o ruído interno do Matec, basta diminuir seu ganho e compensar esta perda com a adição de um pré-amplificador na entrada do Matec.

Outra forma de se reduzir o ruído sem diminuir o ganho, é utilizar um "Signal Average", que realiza várias vezes a soma do sinal recebido, cancelando o ruído (que é aleatório e a sua soma tende a zero) e realçando o sinal. O osciloscópio Tektronix possui um sistema de average que pode ser selecionado para 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 e 256 amostragens. Com esse sistema, o sinal só é exibido na tela após o número de amostragens selecionado ter sido feito. Foram utilizadas 256 amostragens, o que deixou o sinal limpo, mas mesmo

assim alguns ruídos apareceram, fazendo com que o sinal exibido na tela oscilasse verticalmente, dificultando a medida da amplitude. Para contornar esse problema, usou-se o modo "Save" do osciloscópio, que memoriza o sinal exibido na tela no instante que o botão "save" é pressionado. Esse procedimento deixa a imagem estática na tela até apertar-se "acquire". Com a imagem "congelada", é muito mais fácil se medir a amplitude do eco.

III.5. Medidas de T_1

III.5.1. Polarização de spin na RQN

Na discussão sobre tempos de relaxação na RMN foi visto como ocorre a precessão dos momentos magnéticos μ em torno do campo magnético H_0 aplicado. Mas na RQN, como não existe esse campo, em torno de quê precessiona a magnetização? Neste caso existe uma interação do momento de quadrupolo nuclear com o tensor gradiente de campo elétrico, originado pelas cargas elétricas externas ao núcleo (28) que faz com que este precessione em sincronismo com a R.F.. A precessão do momento de quadrupolo indica que o núcleo está precessionando e conseqüentemente, a magnetização μ também precessiona em torno da componente z do tensor. A Fig. 16 ilustra esse fato. Assim, também na RQN ocorre a polarização de spin nuclear, que relaxa de maneira usual.

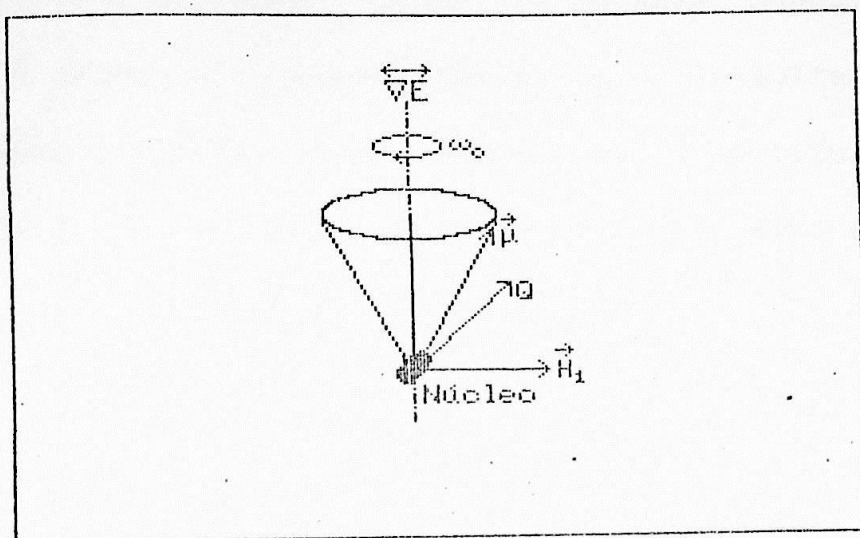


Fig. 16: Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ na RQN

III.5.2. Obtenção de T_1

S. Alexander et al.(29) descrevem um método para a determinação de T_1 . Segundo eles, a álgebra envolvida na interpretação dos resultados experimentais é um tanto confusa e as integrais envolvidas não podem ser resolvidas de forma fechada. No entanto, quando esse cálculo é feito, a interpretação de seus resultados é relativamente simples. Vamos assumir que a amplitude do sinal devido à relaxação longitudinal é uma exponencial simples:

$$(P(t)-P_0) = (P(0)-P_0)\exp(-t/T_1) \quad 5.1$$

onde $P(t)$ é a polarização de spin nuclear no tempo t e P_0 seu valor no equilíbrio térmico. Os pulsos também afetam a polarização do seguinte modo:

$$P_f = P_i \cos \psi \quad 5.2$$

onde P_i é a polarização antes do pulso e P_f após o pulso e ψ é o ângulo de precessão. Para o caso de um gradiente de campo com simetria cilíndrica,

$$\psi = \psi(\sigma) = \alpha \text{sen} \theta \quad 5.3$$

onde σ é o ângulo entre o campo de R.F. e o eixo z. A constante α depende do nível de R.F. e da razão giromagnética nuclear. P_i e P_f estão conectados pela seguinte equação (28):

$$(P_i - P_o) = (P_f - P_o) \exp(-t_r / T_1) \quad 5.4$$

onde t_r é a razão de repetição entre pulsos. Combinando as equações 5.2 com 5.4 obtém-se:

$$(P_i - P_o) = (P_i \cos \psi - P_o) \exp(-t_r / T_1) \quad 5.5$$

Para um ângulo fixo, o sinal observado após o pulso é proporcional a

$$P_i \sin \psi(\sigma) \sin \sigma \quad 5.6$$

No caso de amostras em pó (como a arsenolita usada neste trabalho), a amplitude do sinal E pode ser obtida por:

$$E = E(t_r) = \int P_i(\sigma, t_r) \sin \psi \sin^2 \sigma d\sigma d\phi \quad 5.7$$

a menos de constantes irrelevantes. Resolvendo a equação 5.5 em P_i e substituindo-se na eq.5.7 obtém-se E . O resultando, entretanto, pode ser obtido de maneira mais simples mantendo-se a forma implícita da eq.5.5 e

integrando-se ambos os lados, o que resulta:

$$E - E_{\infty} = (E' - E_{\infty}) \exp(-t_r / T_1) \quad 5.8$$

onde E é o sinal dado pela eq.5.7, E_{∞} o sinal para razão de repetição zero ($P_i = P_o$) e o fator E' é dado por:

$$\begin{aligned} E' &= \int P_i \cos \psi \sin \psi \sin^2 \sigma \, d\sigma d\phi \\ &= (1/2) \int P_i \sin 2\psi \sin^2 \sigma \, d\sigma d\phi \end{aligned} \quad 5.9$$

Reescrevendo a eq.5.8. vem:

$$(E_{\infty} - E) / E_{\infty} = (1 - E' / E_{\infty}) \exp(-t_r / T_1) \quad 5.10$$

onde o fator E' / E_{∞} é muito pequeno quando o pulso é de 90°(29) de tal forma que a eq.5.10 pode ser reescrita como:

$$E_{\infty} - E = E_{\infty} \exp(-t_r / T_1) \quad 5.11$$

Pode-se, então, obter o valor de T_1 a partir da inclinação da reta que se obtém do gráfico $-\ln((E_{\infty} - E) / E_{\infty})$ versus t_r .

III.6. Medidas de T_2

O tempo de relaxação transversal pode ser obtido pela medida do decaimento da amplitude do eco de spin como função da separação entre os pulsos t (veja Fig.6). nos sólidos, T_2 é determinado pela interação dipolar entre os spins nucleares e representa o tempo característico com que o núcleo adquire equilíbrio térmico com os outros.

Uma descrição completa da evolução temporal da magnetização transversal devida a uma seqüência de pulsos ainda não foi apresentada, mas no entanto, M. Rubinstein et al.(3) propõem um decaimento gaussiano da amplitude do eco, que é explicada pelo método dos segundos momentos de Van Vleck (30) para a RMN e que foi estendida para a RQN por Abragam & Kambe (veja ref.3). A expressão para a amplitude do eco, $E(t)$, é dada por:

$$E(t) = E_0 \exp(-(2t/T_2)^2) \quad 6.1$$

onde E_0 é a amplitude máxima do sinal quando a separação entre os pulsos for zero. A forma gaussiana da expressão 6.1 é mais apropriada para expressar resultados de medidas feitas em curtos intervalos de tempo t ($t \lesssim 300\mu s$). Para separações entre pulsos maiores que 1,0ms, o decaimento do eco é dado por uma exponencial simples (31), da forma:

$$E(t) = A \exp(-2t/T_2)$$

6.2

Assim, o valor de T_2 pode ser obtido através do gráfico de E versus t para $t \lesssim 300 \mu\text{s}$. Um modo alternativo consiste em se fazer um gráfico de $-\ln(E/E_0)$ versus t^2 , cujo coeficiente angular fornece o valor de T_2 . Cálculos realizados mostraram que o valor de E_0 é irrelevante para a determinação de T_2 . Por isso assumiu-se que E_0 tem como valor o primeiro inteiro acima da máxima amplitude medida. Desse modo pode-se utilizar o mesmo programa de ajuste para T_1 , alterando-se simplesmente as escalas do gráfico.

III.7. Determinação da Forma de Linha

A forma de linha de RQN pode ser obtida medindo-se a amplitude do eco de spin, ponto a ponto, para diferentes valores de frequência de R.F., até cobrir toda a largura da linha. A determinação de cada ponto exige novo reajuste dos capacitores C1 e C2, para se obter máxima amplitude do sinal. Com este método é possível se medir linhas extremamente largas que são impossíveis de serem detectadas com medidas de ressonância pelo método de onda contínua. No entanto, neste trabalho tal medida não foi feita, pois o gerador de R.F. não apresentou estabilidade satisfatória, além de que a linha da arsenolita é muito estreita, o que torna difícil a determinação de sua forma mesmo em condições mais favoráveis.

IV. RESULTADOS

IV.1. Determinação de T_1

Utilizando o método descrito no ítem III.5., serão apresentados aqui os resultados das medidas de T_1 da arsenolita. A amostra foi selada em um tubo de ensaio de 10cm de comprimento por 0,5cm de diâmetro. Esse tubo de ensaio foi colocado no interior na bobina e em seguida foram aplicados os pulsos. As tabelas IV.1.1, IV.1.2, IV.1.3, IV.1.4, IV.1.5, IV.1.6 e IV.1.7 mostram os dados colhidos e colocados nos respectivos gráficos. As retas foram traçadas usando o método de mínimos quadrados. No Apêndice 1b encontra-se a listagem de um programa em Basic que lê os dados gravados em um arquivo em disco e calcula os coeficientes linear, angular e de correlação dos ajustes, fazendo o gráfico. O Apêndice 1c traz o programa que cria os arquivos de dados. As tabelas são auto-explicativas.

Tabela IV.1.1

Separação entre pulsos: 190 μ s

Duração do pulso 1: 67 (vernier)

Duração do pulso 2: 342 (vernier)

Frequência de ressonância: 116,202 MHz

Potência de R.F.: 50% HIGH

TEMPO de Repetição (ms)	Amplitude (Un.Arb.)
1	2,7
2	3,8
4	7,0
6	7,4
10	11,7
20	14,0
30	19,0

Amplitude para razão de repetição baixa: 25,8

Gráfico dos dados da tabela IV.1.1

Coefficiente angular (a): 0,0394

Coefficiente linear (b): 0,1098

Coefficiente de correlação: 0,986

$T_i = 1/a = 25,38\text{ms}$

$-\ln((E_0 - E)/E_0)$

1,3

1,1

0,8

0,5

0,3

0,0

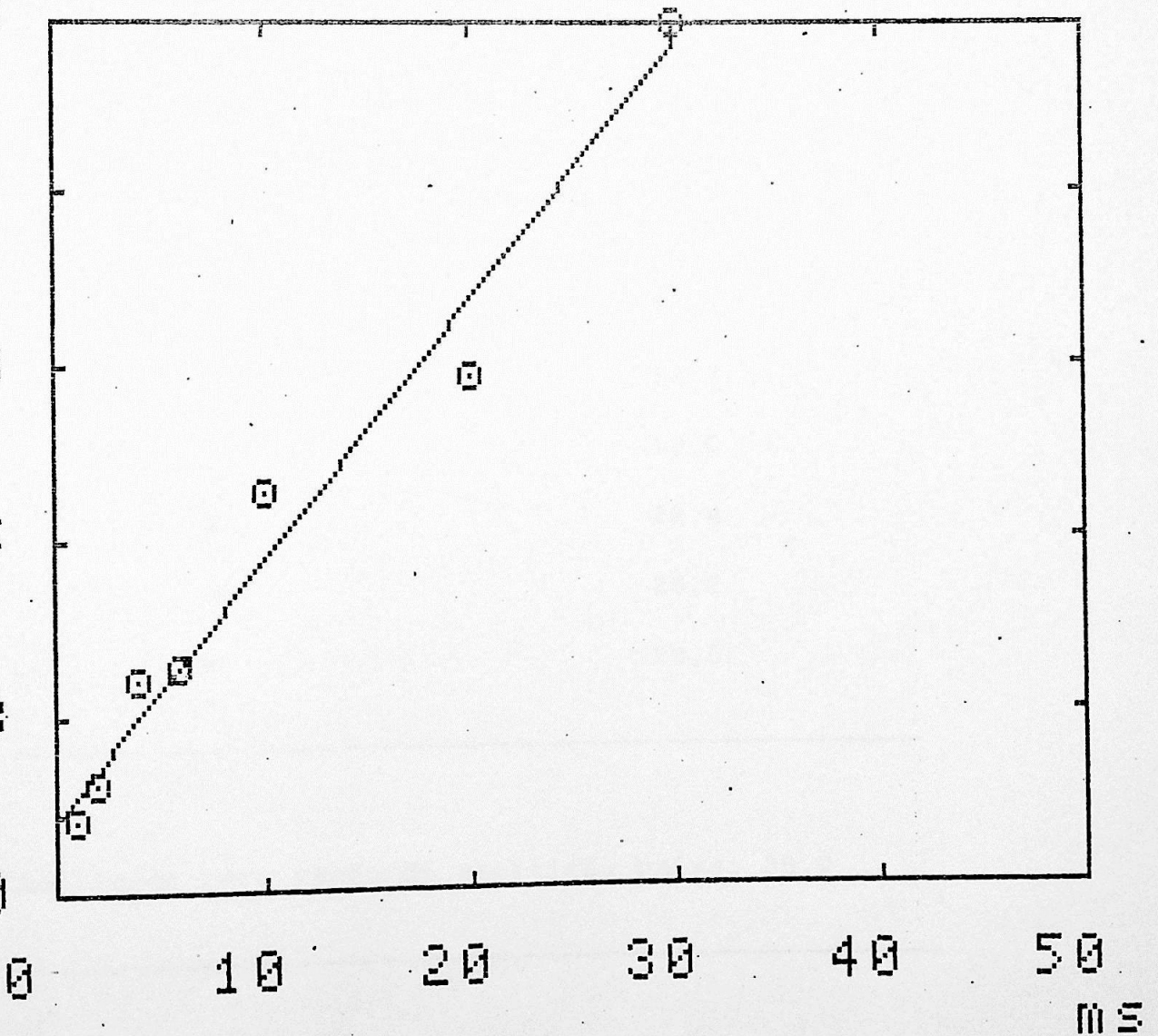


Tabela IV.1.2

Separação entre pulsos: 190 μ s

Duração do pulso 1: 67 (vernier)

Duração do pulso 2: 342 (vernier)

Frequência de ressonância: 116,202 MHz

Potência de R.F.: 50% HIGH

TEMPO de Repetição (ms)	Amplitude (Un.Arb.)
1	3,0
2	4,4
4	6,4
6	8,0
8	8,8
10	12,3
15	13,7
20	19,0
30	22,4
40	26,2
50	29,5

Amplitude para razão de repetição baixa: 35,0

Gráfico dos dados da tabela IV.1.2

Coefficiente angular (a): 0,0346

Coefficiente linear (b): 0,0454

Coefficiente de correlação: 0,996

$T_1 = 1/a = 28,88\text{ms}$

$-\ln((E_\infty - E)/E_\infty)$

1,9

1,5

1,1

0,7

0,4

0,0

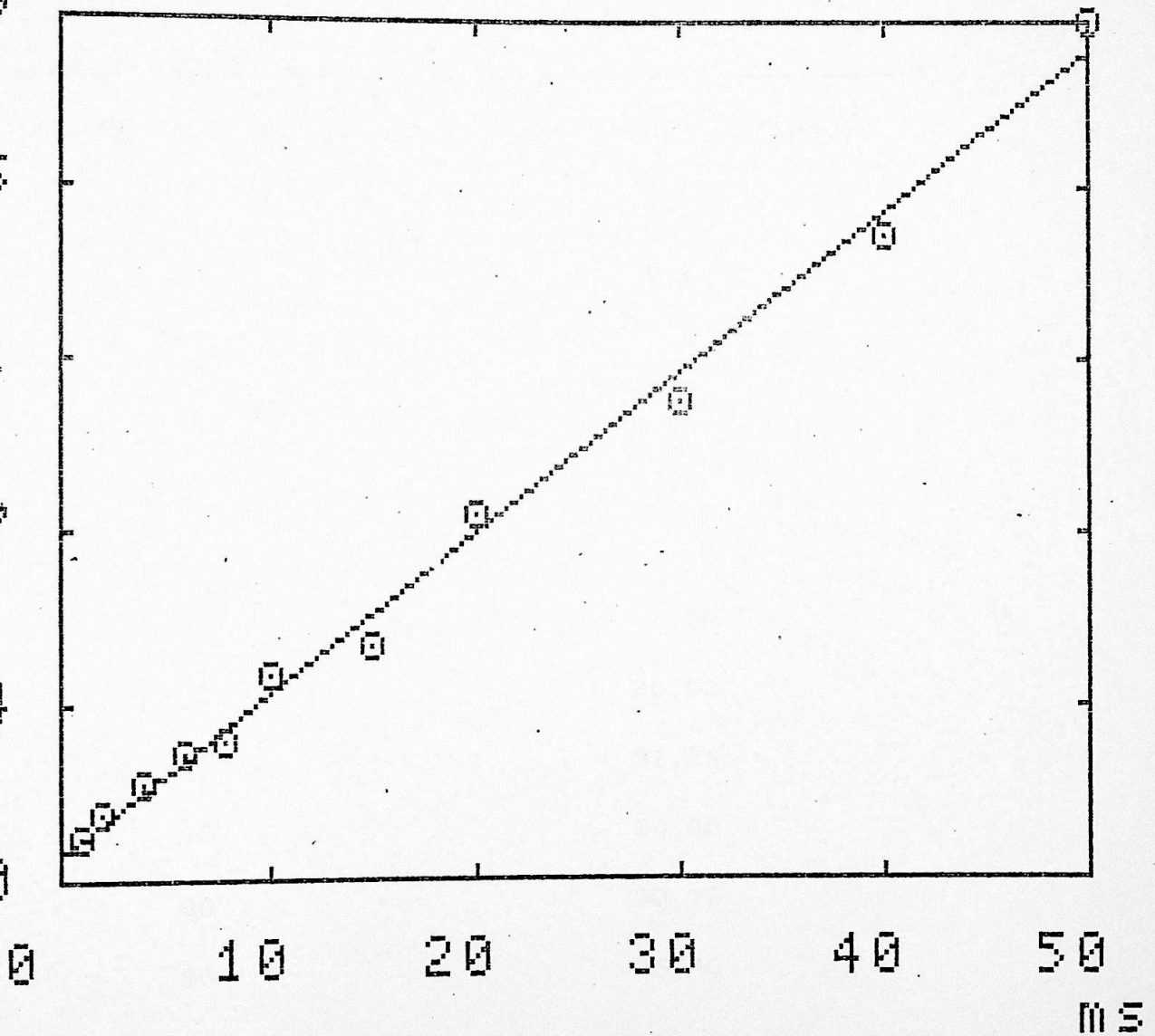


Tabela IV.1.3

Separação entre pulsos: 300 μ s

Duração do pulso 1: 20 μ s

Duração do pulso 2: 40 μ s

Freqüência de ressonância: 116,223 MHz

Potência de R.F. 50% HIGH

TEMPO de Repetição (ms)	Amplitude (Un.Arb.)
2	2,70
4	5,25
5	6,95
10	11,50
20	17,60
30	23,15
40	28,50
50	26,65
60	31,25
70	34,80
80	30,15
90	36,40

Amplitude para razão de repetição baixa: 43,1

Gráfico dos dados da tabela IV.1.3

Coefficiente angular (a): 0,0188

Coefficiente linear (b): 0,1308

Coefficiente de correlação: 0,962

$T_1 = 1/a = 53,26\text{ms}$

$-\ln((E_\infty - E)/E_\infty)$

1,9

1,5

1,1

0,7

0,4

0,0

0

20

40

60

80

100

ms

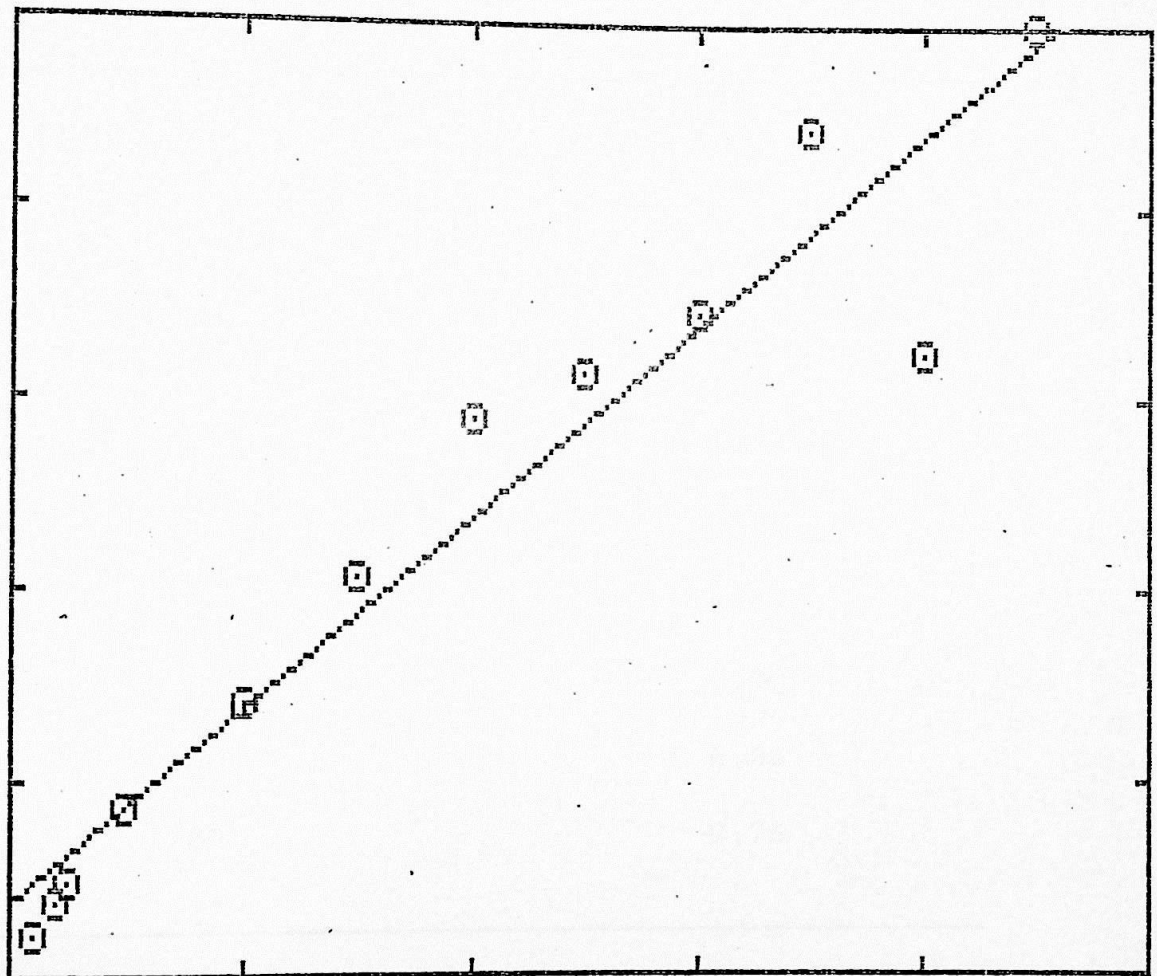


Tabela IV.1.4

Separação entre pulsos: 400 μ s

Duração do pulso 1: 20 μ s

Duração do pulso 2: 40 μ s

Frequência de ressonância: 116,223 MHz

Potência de R.F.: 50% HIGH

TEMPO de Repetição (ms)	Amplitude (Un.Arb.)
5	1,50
10	2,00
15	3,75
20	4,00
25	4,60
30	5,85
40	6,00
50	6,35
60	7,75

Amplitude para razão de repetição baixa: 11

Gráfico dos dados da tabela IV.1.4

Coefficiente angular (a): 0,0178

Coefficiente linear (b): 0,0884

Coefficiente de correlação: 0,975

$T_1 = 1/a = 55,56\text{ms}$

$-\ln((E_0 - E)/E_0)$

1,2

1,0

0,7

0,5

0,2

0,0

0

20

40

60

80

100

ms

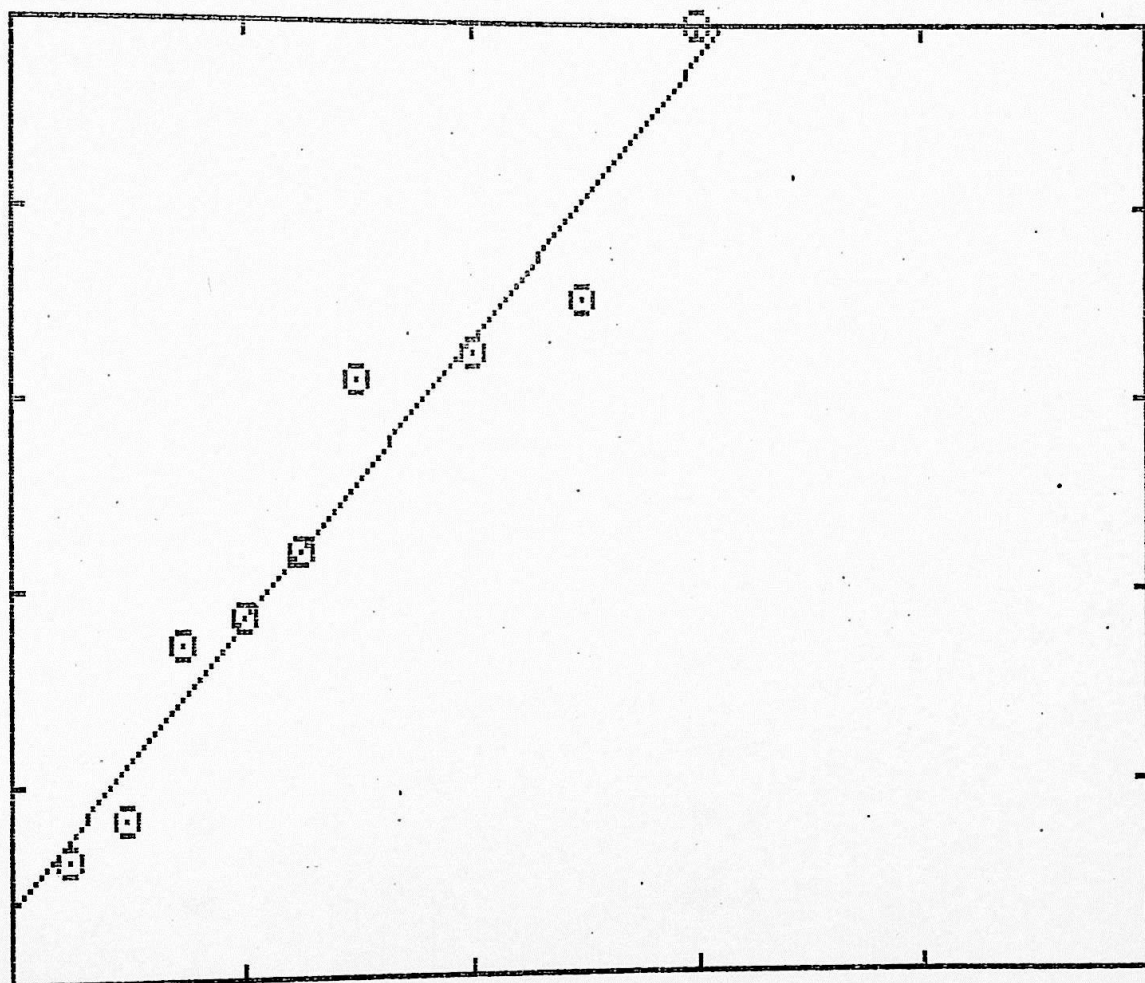


Tabela IV.1.5

Separação entre pulsos: 200 μ s

Duração do pulso 1: 12 μ s

Duração do pulso 2: 28 μ s

Frequência de ressonância: 116,202

Potência de R.F.: 100% HIGH

TEMPO de repetição (ms) Amplitude (Un.Arb.)

2	3,3
4	5,4
6	6,8
8	8,0
10	10,7
15	14,5
20	20,0
25	25,5
30	28,0
35	30,5
40	35,0
50	39,9
60	41,8
70	42,7
80	44,5
90	49,5
100	55,5

Tabela IV.1.5 - Continuação:

Amplitude para razão de repetição baixa: 62

Gráfico dos dados da tabela IV.1.5

Coefficiente angular (a): 0,0190

Coefficiente linear (b): 0,0049

Coefficiente de Correlação: 0,979

$T_1 = 1/a = 52,69\text{ms}$

$-\ln((E_0 - E)/E_0)$

2,3

1,8

1,4

0,9

0,5

0,0

0

20

40

60

80

100

ms

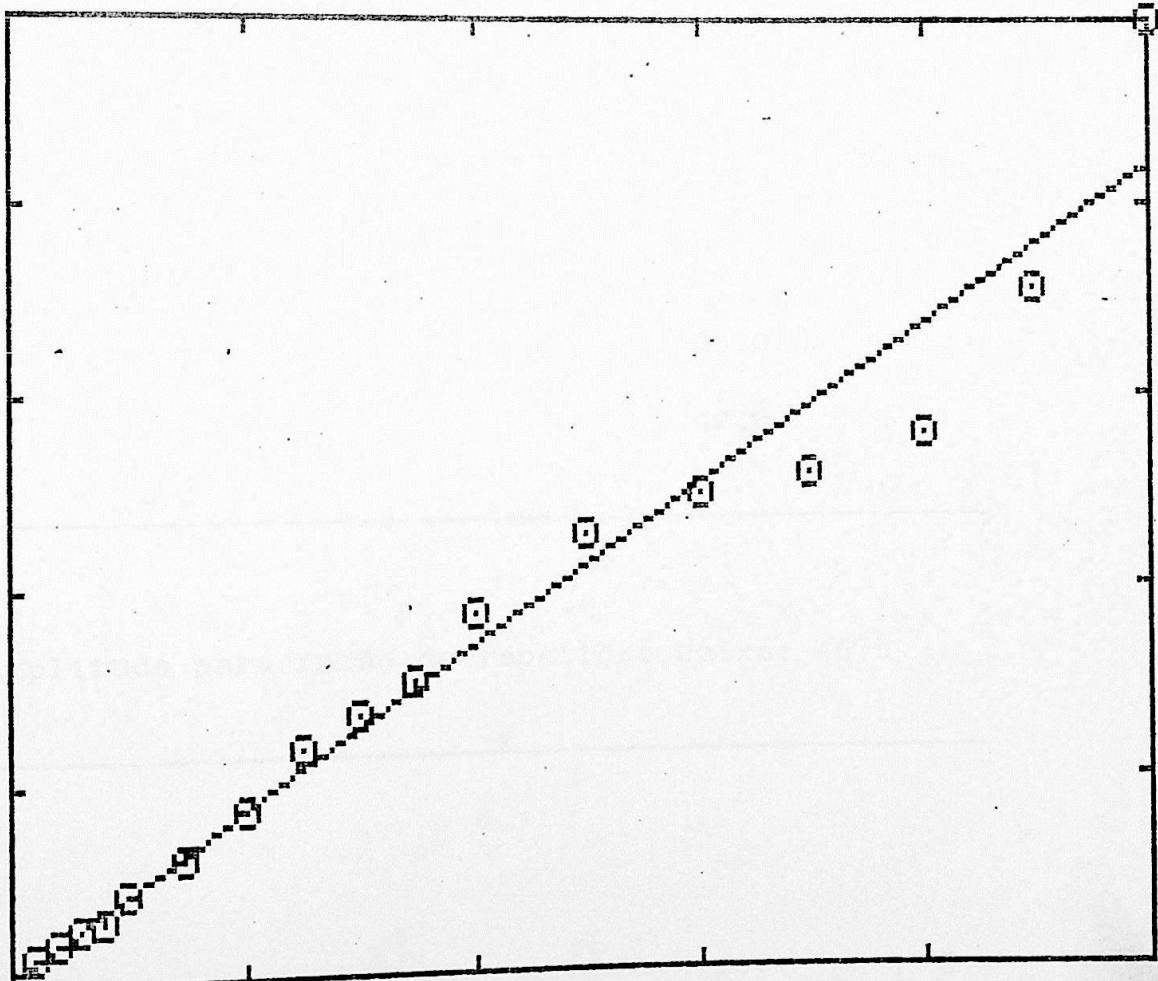


Tabela IV.1.6

Separação entre pulsos: $200\mu\text{s}$

Duração do pulso 1: $12\mu\text{s}$

Duração do pulso 2: $28\mu\text{s}$

Frequência de ressonância: 116,202 MHz

Potência de R.F.: 100% HIGH

TEMPO de Repetição (ms)	Amplitude (Un.Arb.)
2	2,0
6	6,5
10	10,0
20	19,0
30	23,0
40	35,0
60	42,0

Amplitude para razão de repetição baixa: 46,5

Gráfico dos dados da tabela IV.1.6

Coefficiente angular (a): 0,0389

Coefficiente linear (b): -0,1646

Coefficiente de correlação: 0,980

$T_1 = 1/a = 25,73\text{ms}$

$-\ln((E_\infty - E)/E_\infty)$

2,3

1,9

1,4

0,9

0,5

0,0

0

20

40

60

80

100

ms

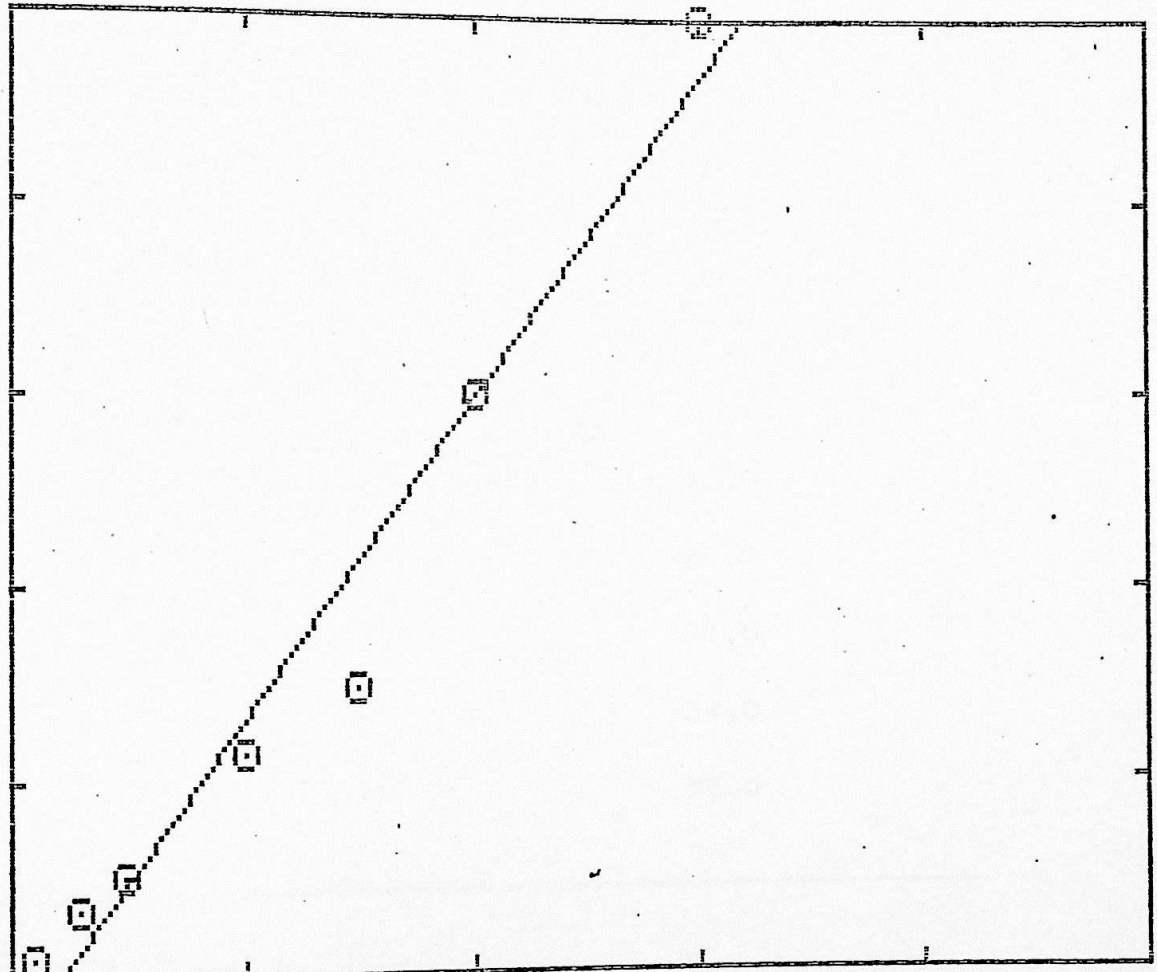


Tabela IV.1.7

Separação entre pulsos: 240 μ s

Duração do pulso 1: 12 μ s

Duração do pulso 2: 36 μ s

Frequência de ressonância: 116,220 MHz

Potência de R.F.: 100% HIGH

TEMPO de Repetição (ms)	Amplitude (Un.Arb.)
5	3,5
10	7,0
20	12,0
30	18,0
40	23,0
50	27,0
60	29,0
70	34,0
80	38,0

Amplitude para razão de repetição baixa: 42

Gráfico dos dados da tabela IV.1.7

Coefficiente angular (a): 0,0271

Coefficiente linear (b): -0,1090

Coefficiente de correlação: 0,968

$T_1 = 1/a = 36,95\text{ms}$

$-\ln((E_\infty - E)/E_\infty)$

2,4

1,9

1,4

0,9

0,5

0,0

0

20

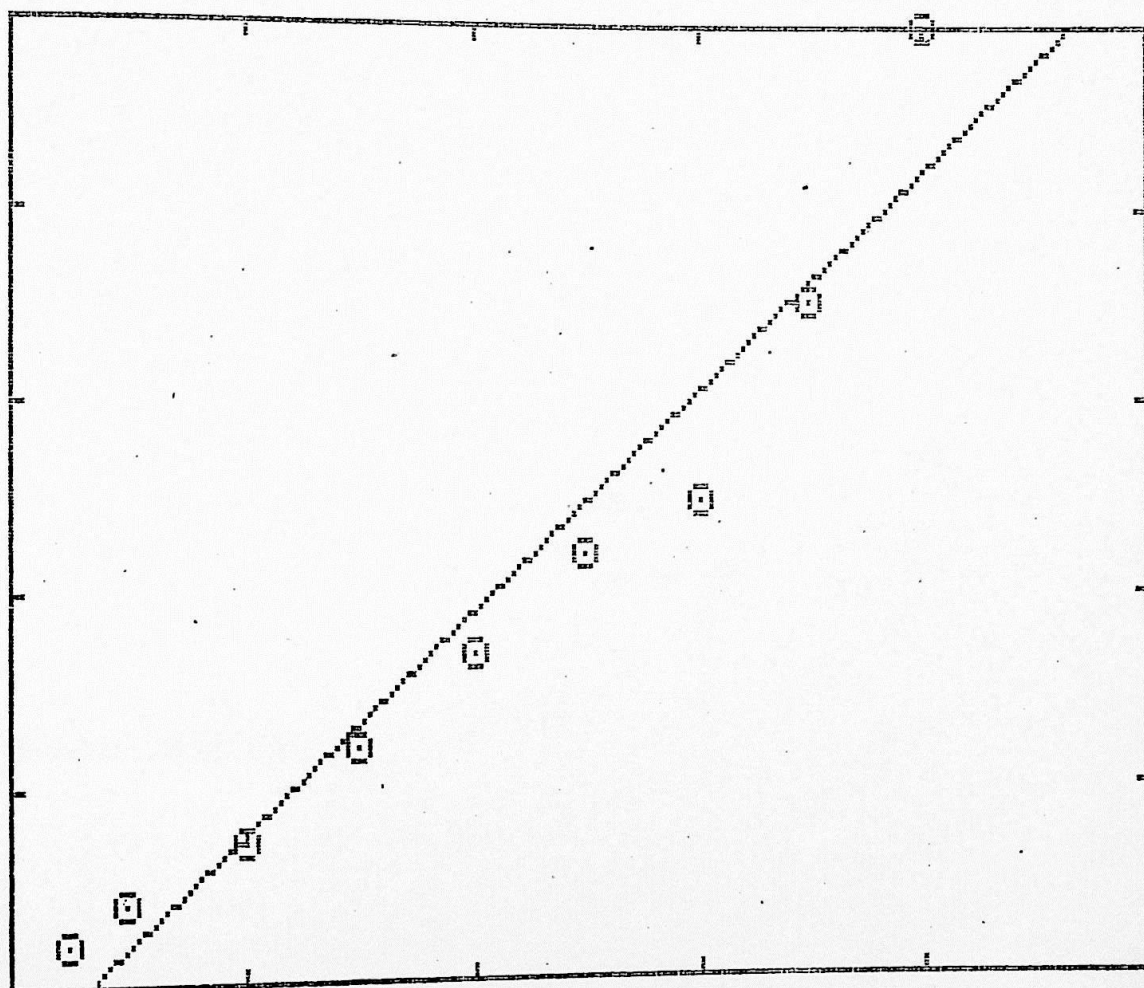
40

60

80

100

ms



Cálculo da média:

De posse dos valores de T_1 obtidos, pode-se calcular a média e o desvio padrão desses resultados. No apêndice 1d se encontra um programa em Basic que calcula a média, o desvio-padrão ponderado com peso $n - S(n)$ - e o desvio-padrão ponderado com peso $n-1 - S(n-1)$ - . Os resultados encontram-se abaixo:

Tabela	T_1 (ms)
IV.1.1	25,38
IV.1.2	28,88
IV.1.3	53,26
IV.1.4	55,56
IV.1.5	52,69
IV.1.6	25,73
IV.1.7	36,95

T_1 médio: 39,8 ms

$S(n) = 12,7$ ms

$S(n-1) = 13,7$ ms

Ou seja: $T_1 = (40 \pm 13)$ ms.

IV.2. Determinação de T_2

Para determinar T_2 usou-se o método descrito na seção III.6.. De posse dos valores coletados, fez-se o ajuste de mínimos quadrados. As tabelas IV.2.1. e IV.2.2. mostram os valores obtidos. Utilizando-se o programa em Basic do Apêndice 1e, que lê os dados de um arquivo e calcula o coeficiente angular, linear, de correlação e faz o gráfico do ajuste. No Apêndice 1f se encontra o programa em Basic que gera os arquivos de dados. O gráfico dos ajustes encontram-se nas páginas 81 e 83.

Tabela IV.2.1 - Amplitude em função da separação entre pulsos.

Razão de repetição: 54 ms

Duração do pulso 1: 67 (vernier)

Duração do pulso 2: 342 (vernier)

Frequência de ressonância: 116,202 MHz

Potência de R.F.: 50% HIGH

Separação (μ s)	Amplitude (Un.Arb.)
100	23,6
140	21,0
180	19,7
220	12,4
260	11,3
280	11,0
310	9,4
340	8,5
360	7,5
400	6,5
440	4,9
500	3,5
580	2,8
600	2,0

Gráfico dos dados da tabela IV.2.1

E_0 calculado (Un.Arbitrárias): 24

Coefficiente angular (a): $8,73E-6$

Coefficiente linear (b): $3,68E-1$

Coefficiente de correlação: 0,968

$$T_2 = 2/\sqrt{a} = 677 \mu s$$

$-\ln(E/E_0)$

1,3

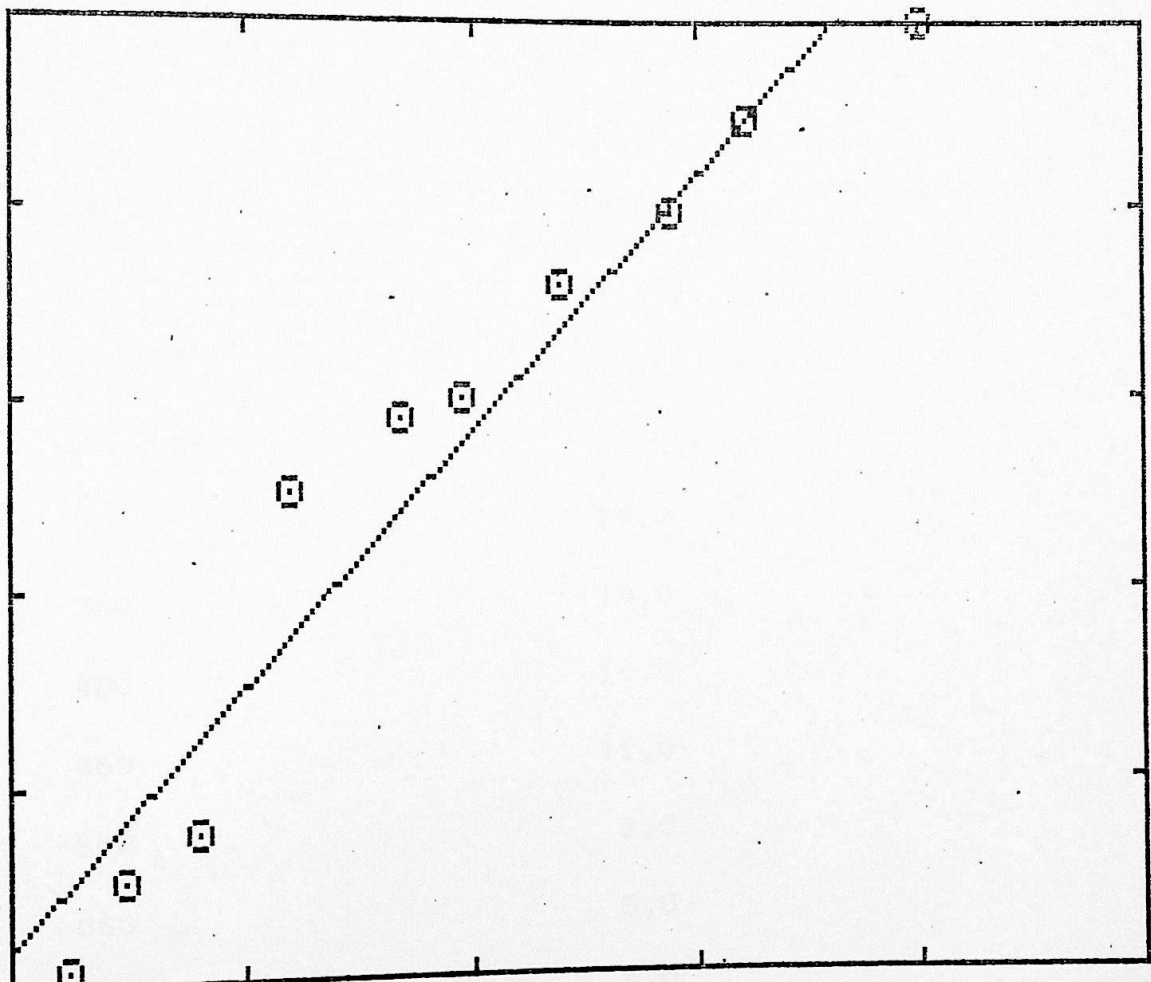
1,0

0,8

0,5

0,3

0,0



0

40

80

120

160

200

$\times 10^3$

μs^2

Tabela IV.1.2. - Amplitude em função da separação entre pulsos

Razão de repetição: 100 ms

Duração do pulso 1: 12 μ s

Duração do pulso 2: 36 μ s

Frequência de ressonância: 116,220 MHz

Potência de R.F.: 100% HIGH

Separação (μ s)	Amplitude (Un.Arb.)
200	61,0
220	49,0
240	44,0
260	37,0
280	33,0
300	27,0
360	19,0
400	15,0
460	11,0
500	9,0
560	5,0
600	4,0
660	3,0
700	2,5
800	2,0

Gráfico dos dados da tabela IV.2.2

E_0 calculado (Un. arbitrárias): 62

Coefficiente angular (a): $1,13E-5$

Coefficiente linear (b): $3,03E-1$

Coefficiente de correlação: 0,986

$$T_2 = 2/\sqrt{a} = 594 \mu s$$

$-\ln(E/E_0)$

1,4

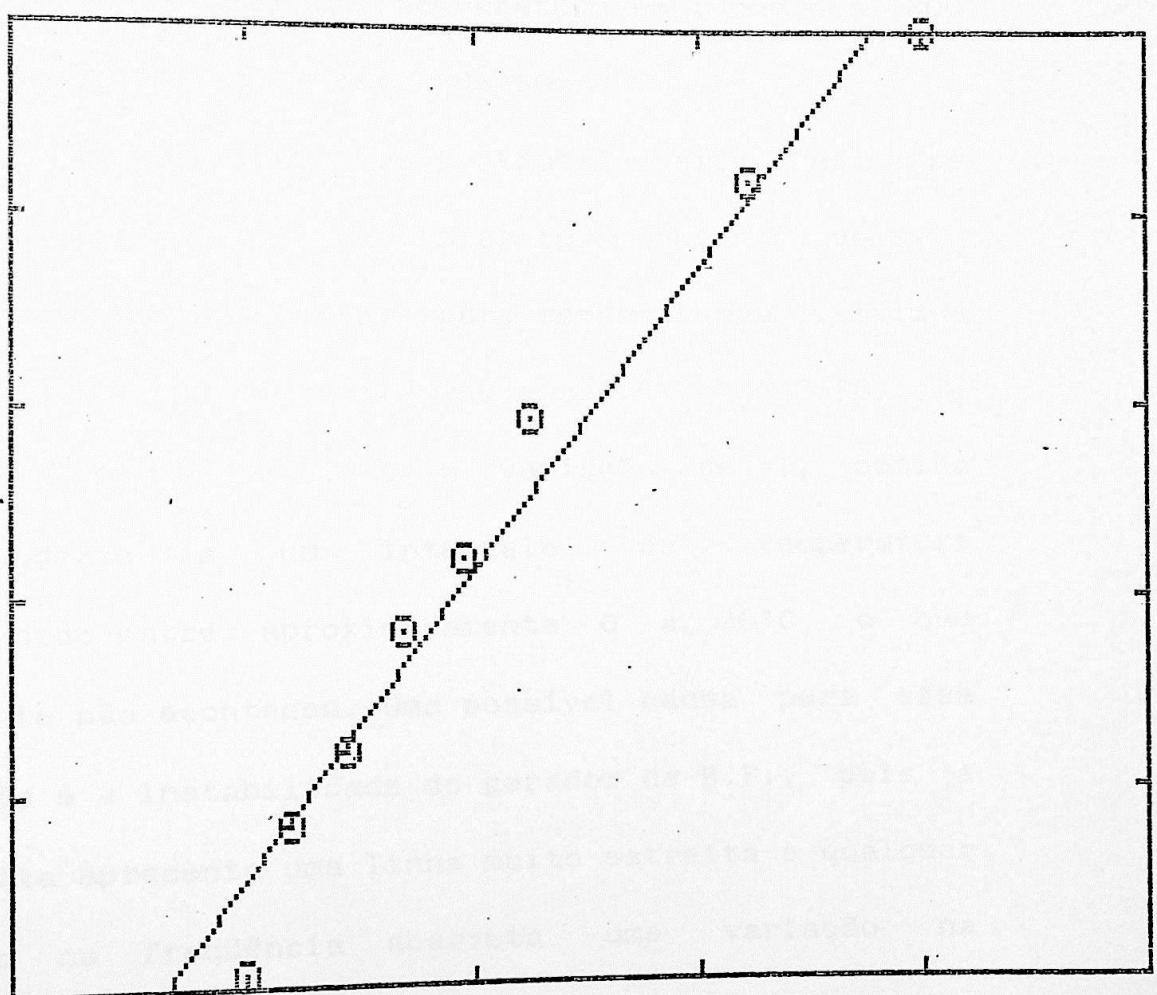
1,1

0,9

0,6

0,3

0,0



0

40

80

120

160

200

$\times 10^3$

μs

V. CONCLUSÃO

Os valores de T_1 obtidos encontram-se distribuídos dentro de uma faixa compreendida entre 25ms a 55ms, aproximadamente, medidos à temperatura ambiente (cerca de 300 K), resultando em um valor médio de (40 13)ms. A influência da temperatura no valor de T na arsenolita foi discutida por D.J.Treacy et al.(31), que mostraram que para uma temperatura em torno dos 300 K, T_1 assume o valor de cerca de 50ms.

A dispersão dos valores obtidos não se justifica pela variação da temperatura ambiente, pois T não varia significativamente para temperaturas próximas dos 300 K (31), já que entre 250 e 350 K (-7 a 75°C) T_1 varia entre 100 e 40ms, e a variação de T_1 obtida corresponderia a um intervalo de temperatura compreendido entre aproximadamente 0 a 90°C, o que certamente não aconteceu. Uma possível causa para essa dispersão é a instabilidade do gerador de R.F., pois a arsenolita apresenta uma linha muito estreita e qualquer variação na frequência acarreta uma variação na amplitude do eco.

Uma outra possível causa dessa dispersão é a existência de um vale após o término do segundo pulso. O eco aparece no final desse vale e a determinação de sua amplitude para pequenas razão de

repetição (t_r) tornava-se difícil de ser obtida (Fig.17). Esse vale só aparece para pulsos longos (maiores que $20\mu s$). Uma maneira de se eliminar esse problema é simplesmente aumentar a potência do sinal enviado à amostra, com a conseqüente diminuição da duração dos pulsos. A amplificação proporcionada pelo aparelho da HP não foi suficiente, sendo então necessário a inclusão de mais um pré-amplificador que conectado à entrada da unidade Matec 5100 aumenta ainda mais a intensidade do sinal de excitação, aumentando, conseqüentemente, a potência. Este pré-amplificador se encontra em desenvolvimento e brevemente será colocado em operação. Espera-se com isso eliminar o problema do vale, que perturba as medidas de amplitude do eco.

Observando os gráficos de determinação de T_1 vemos que em quase todos eles os pontos experimentais apresentam um comportamento sinuoso. Um comportamento semelhante a esse foi encontrado por M. Rubinstein et al.(2) para o As^{75} no As_2S_3 a 77 K. Nesse composto, o valor de T_1 encontrado para uma temperatura de 300 K foi de aproximadamente 35ms.

Do exposto até o momento conclui-se que o espectrômetro de RQN desenvolvido apresenta boa confiabilidade quando comparado com as medidas feitas por pesquisadores estrangeiros.

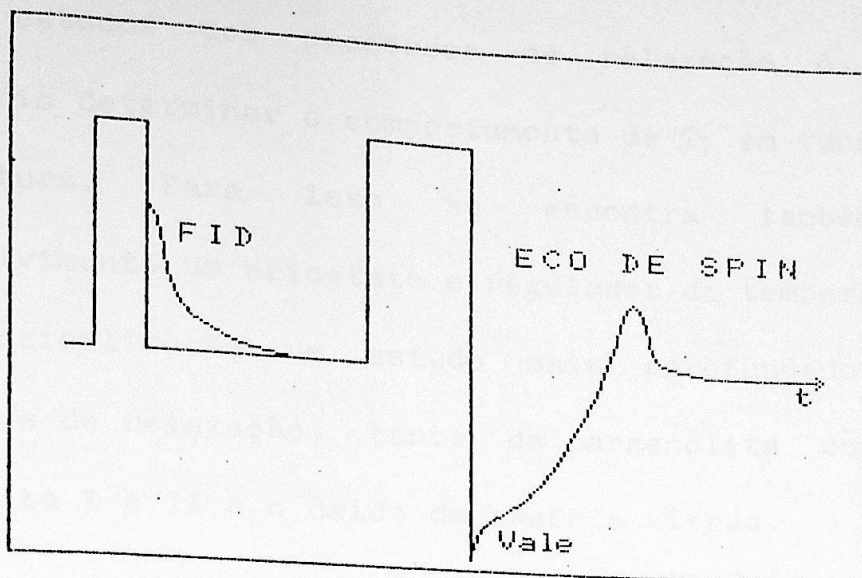


Fig.17: Vale que aparece após o segundo pulso

A relaxação spin-rede resulta principalmente de processos Raman de primeira ordem envolvendo espalhamento inelástico de um fonon pelo sistema de spins (2). A relaxação pode se processar tanto por fonons acústicos como ópticos. Quando um único modo óptico domina o processo de relaxação, a dependência entre o tempo de relaxação T_1 e a temperatura T é dada por (2,31):

$$T_1 = A \sinh^2(\theta/2kT)$$

onde θ é a energia do fonon e A uma constante de proporcionalidade. Em baixas temperaturas, a relaxação acústica deve fornecer T_1 proporcional a T^{-7} ou T^{-9} (31).

Para o estudos dos processos de relaxação é então necessário determinar o comportamento de T_1 em função da temperatura. Para isso se encontra também, em desenvolvimento um criostato e regulador de temperatura, que possibilitarão um estudo mais aprofundado dos processos de relaxação, tanto da arsenolita como da claudetita I e II e o óxido de arsênio vítreo.

Com relação a T_2 , obtivemos dois valores: 677 μ s e 594 μ s. Os pontos considerados para o ajuste de regressão linear foram feitos considerando separações entre pulsos até 400 μ s, para que se pudesse utilizar o decaimento gaussiano. Treacy et al.(31) obtiveram para a arsenolita a 300 K $T_2=(478\pm 10)\mu$ s e a 77 K $T_2=(470\pm 10)\mu$ s, mostrando que não existe uma dependência de T_2 com a temperatura. Para a arsenolita presente na claudetita sintética, T_2 resultou igual a (630 \pm 11) μ s. Rubintein et al.(2) Obtiveram para T_2 no As_2S_3 um valor de 600 μ s. Isto mostra que existe uma consistência entre os valores obtidos pelo espectrômetro do IFUSP e pelos pesquisadores já citados.

A independência de T_2 com a temperatura e sua característica gaussiana sugerem que interações dipolares entre núcleos de As^{75} mutuamente ressonantes são responsáveis pelo comportamento de T_2 (31). Para confirmar estas afirmações é necessário realizar medidas de

valores de T_2 em função da temperatura, sendo também necessário aqui um criostato.

Os resultados obtidos pelo espectrômetro mostram, portanto, que alguns ajustes ainda se fazem necessários, mas já pode-se afirmar seguramente que as medidas feitas por ele merecem confiança, ampliando assim o número de linhas de pesquisa do Instituto de Física da USP e do Grupo de Centros de Cor em particular.

APÊNDICE 1a: Programa em Basic que calcula o número de espiras de uma bobina de uma só camada.

```

1 / *****
2 / *
3 / * Calculo da Enrolamento de *
4 / * Bobinas de uma so Camada *
5 / *
6 / * Baseado no "The Radio *
7 / * Amateur's Handbook - 1984 *
8 / *
9 / * Reinaldo Madarazo - 1987 *
10 / *
11 / * Para micros MSX e IBM/PC *
12 / *
13 / *****
14 /
15 CLS:KEY OFF:DEFSNG A-Z
16 DIM MM (40)
20 /
25 / Leitura da tabela de fios
30 /
50 FOR I= 1 TO 40:READ MM (I):NEXT
60 /
70 / Dados
80 /
90 DATA 7.348,6.544,5.827,5.189,4.621,4.115,3.665,3.264,2.906,2.588,2.305,2.053,
1.828,1.628,1.450,1.291,1.150,1.024,0.912
100 DATA 0.812,0.723,0.644,0.573,0.511,0.455,0.405,0.361,0.321,0.286,0.255,0.227
,0.202,0.180,0.160,0.143,0.127,0.113,0.101,0.090,0.080
110 /
120 / Calculo do valor da indutancia
130 /
140 PRINT"Enrolamento de bobinas"
145 PRINT
150 PRINT"Bobinas de uma so camada"
160 PRINT"======"
165 PRINT:PRINT
170 LINE INPUT"Frequencia de Ressonancia (MHz):"; F$
180 LINE INPUT"Capacitancia (pF):"; C$
190 F=VAL(F$):C=VAL(C$)
200 L=1/(39.478417614667##F*F*C)
205 BEEP:BEEP
210 PRINT"C=";C;"pF"
220 PRINT"L=";L;"Henry"
230 PRINT"F=";F;"MHz"
235 PRINT:PRINT
240 LINE INPUT"Diametro da bobina (mm):";D$
250 LINE INPUT"Comprimento util da bobina (mm):";L$
260 /
270 / * Calculo do numero de espiras
280 /
290 / Conversao pol/mm & H/microH
300 /
310 D=VAL(D$):R=VAL(L$)
320 A=D/25.4:B=R/25.4
325 A=A/2
330 Y=L*1000000!
335 /
340 / Calculo
350 /
360 N=(SQR(Y*(9*A+10*B)))/A

```



```

370 /
380 / Determinacao do fio
390 /
400 CLS
410 M=R/N
420 FOR I%=1 TO 40
430 IF M>=MM(I%) THEN J%=I%:I%=41
440 NEXT
450 /
460 / Impressao final
470 /
475 PRINT:PRINT:BEEP
480 PRINT"Frequencia: ";F;" MHz"
490 PRINT"Comprimento: ";L;" mm"
500 PRINT"Diametro: ";D;" mm"
510 PRINT"Numero de espiras: ";:PRINT USING"####.#";N
520 PRINT"Fio: AWG ";J%;" (<";MM(J%);" mm)"
530 /
540 / Impressao-Padrao EPSON/GRAPHIX
550 /
560 PRINT:PRINT"Impressao (s/n)?";
570 O$=INPUT$(1)
580 IF O$="S" OR O$="s" THEN 590 ELSE END
590 LPRINT CHR$(14);TAB(5);"Calculo de Bobinas"
600 LPRINT:LPRINT CHR$(14);TAB(6);"de uma so camada"
610 LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT
620 LPRINT" Frequencia: ";F;" MHz"
630 LPRINT:LPRINT" Capacitancia: ";C;" pF"
640 LPRINT:LPRINT" Indutancia: ";L;" Henry"
650 LPRINT:LPRINT:LPRINT" Diametro da bobina: ";D;" mm"
660 LPRINT:LPRINT" Comprimento util da bobina: ";R;" mm"
670 LPRINT:LPRINT
690 LPRINT" Numero de espiras: ";:LPRINT USING "####.#";N
700 LPRINT:LPRINT" Fio: Tipo AWG";J%;" (<";MM(J%);" mm)."
```

```
710 FOR H%=1 TO 10
```

```
720 LPRINT
```

```
730 NEXT
```

```
740 END
```

APÊNDICE 1b: Programa em Basic usado para calcular os coeficientes linear, angular e de correlação para ajuste do tipo $-\ln((E_{\infty} - E)E_{\infty})xt$. A rotina em linguagem de máquina (linhas 100 e 14600) encontra-se na ref.34. As fórmulas usadas pelo programa encontram-se na ref.32.

```

100 BLOAD"graphics.hor":DEFUSR=&HCG00:DEFDBLA-H,M-Z:DEFINT I,J,K,L:DIMX(50),Y(50)
)
200 ON KEY GOSUB 14100,11600,10300
300 SCREEN 0,,,,1:KEY OFF:COLOR 15,1:WIDTH 39
400 FOR I=1 TO 10:KEY <I> OFF:NEXT
500 PRINT STRING$(39,&HBC);
600 FOR I=1 TO 20
700 PRINT"♦";STRING$(37," ");"♦";
800 NEXT
900 PRINT STRING$(39,&HBC);
1000 LOCATE 6,2:PRINT"Ajuste de mínimos quadrados"
1100 LOCATE 9,5:PRINT"Ajuste: -ln(y)=ln(A)+Bt"
1200 LOCATE 5,8:PRINT"Os dados devem estar tabelados"
1300 LOCATE 10,10:PRINT"na forma: -ln(y) x t"
1400 LOCATE 6,13 :PRINT"Onde: y=(E-E)/E e t em ms"
1500 LOCATE 2,17:PRINT"[F1] - Impressão gráfica normal"
1600 LOCATE 2,18:PRINT"[F2] - Impressão gráfica ampliada"
1700 LOCATE 2,19:PRINT"[F3] - Impressão dos coeficientes"
1800 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 1800
1900 CLS
2000 PRINT STRING$(39,&HBC);
2100 PRINT:PRINT"Regressão Linear"
2300 PRINT
2400 PRINT STRING$(39,&HBC);
2500 PRINT:FILES "*.nqr":PRINT:PRINT
2600 LINE INPUT"Nome do arquivo: ";NOME$
2700 NOME$=NOME$+".NQR"
2800 PRINT:PRINT"Lendo arquivo ";NOME$;"..."
2900 OPEN NOME$ FOR INPUT AS #1
3000 I=0:INPUT#1,EI
3100 '
3200 I=I+1
3300 INPUT#1,X(I)
3400 INPUT#1,Y(I)
3500 IF EOF(1) THEN 3600 ELSE 3200
3600 CLOSE#1
3700 SX=0:SY=0:QX=0:QY=0:XY=0
3800 FOR J=1 TO I
3900 SX=SX+X(J)
4000 SY=SY+Y(J)
4100 QX=QX+X(J)*X(J)
4200 QY=QY+Y(J)*Y(J)
4300 XY=XY+X(J)*Y(J)
4400 NEXT
4500 M=I*QX-(SX*SX)
4600 N=I*QY-(SY*SY)
4700 P=I*XY-SX*SY
4800 A=P/M
4900 B=(M*SY-P*SX)/(I*M)
5000 R=P/(SQR(M*N))
5100 CLS: PRINT: PRINT STRING$(39,&HBC);
5200 PRINT"Arquivo fonte: ";NOME$:PRINT:
5300 PRINT: PRINT STRING$(39,&HBC);
5400 PRINT:PRINT"Equação da reta: y=ax+b"

```



```

5500 PRINT:PRINT USING"a=+.#####";A
5600 PRINT:PRINT USING"b=+.#####";B
5700 PRINT:PRINT"Coefficiente de correlação:";USING"+.#####";R
5800 PRINT:PRINT STRING$(39,&HBC)
5900 PRINT:PRINT"Pressione qualquer tecla para":PRINT"obter o gráfico..."
6000 LOCATE 0,21:PRINT STRING$(39,&HBC);
6100 A$=INPUT$(1)
6200 GOSUB 7100
6300 KEY(1) ON:KEY(2) ON:KEY(3) ON
6400 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 6400
6500 CLS:BEEP
6600 SCREEN0:PRINT STRING$(39,&HBC);
6700 PRINT:PRINT
6800 PRINT"Deseja outro ajuste (S/N)?"
6900 PRINT:PRINT:PRINT STRING$(39,&HBC);
7000 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 7000 ELSE IF A$="S" OR A$="s" THEN GOTO 200 ELSE CL
S:END
7100 SCREEN2
7200 IF X(I)<=5 THEN 7700
7300 IF X(I)<=10 THEN 7900
7400 IF X(I)<=50 THEN 8100
7450 IF X(I)<=100 THEN 7500
7460 IF X(I)<=120 THEN 8250
7500 D=2.05
7600 FOR K=1 TO 5:T1(K)=20*K:NEXT:T$="ms":G=100:GOTO 8300
7700 D=41
7800 FOR K=1 TO 5:T1(K)=K:NEXT:T$="s":G=5:GOTO 8300
7900 D=20.5
8000 FOR K=1 TO 5:T1(K)=2*K:NEXT:T$="s":G=10:GOTO 8300
8100 D=4.1
8200 FOR K=1 TO 5:T1(K)=10*K:NEXT:T$="ms":G=50:GOTO 8300
8250 D=205/120
8260 FOR K=1 TO 5:T1(K)=24*K:NEXT:T$="ms":G=120
8300 OPEN"grp:" FOR OUTPUT AS #1
8400 LINE(40,16)-(245,160),,B
8500 FOR J=160 TO 16 STEP -29
8600 LINE(40,J)-(42,J):LINE (243,J)-(245,J)
8700 NEXT
8800 FOR J=40 TO 247 STEP 41
8900 LINE(J,160)-(J,158):PRESET(J-18,170):PRINT#1,T1((5/205)*J+(-5*40/205)):LINE
(J,16)-(J,18)
9000 NEXT
9100 FOR J=1 TO I:X=D*X(J)+40:Y=(-144/Y(I))*Y(J)+160:PSET(X,Y):CIRCLE(X,Y),2:NEX
T
9200 PRESET(9,156):PRINT#1,"0.0":PSET(19,163):PSET(18,164)
9300 PRESET(9,127):PRINT#1,USING"#.#";Y(I)/5:PSET(19,134):PSET(18,135)
9400 PRESET(9,98):PRINT#1,USING"#.#";2*Y(I)/5:PSET(19,105):PSET(18,106)
9500 PRESET(9,69):PRINT#1,USING"#.#";3*Y(I)/5:PSET(19,76):PSET(18,77)
9600 PRESET(9,40):PRINT#1,USING"#.#";4*Y(I)/5:PSET(19,47):PSET(18,48)
9700 PRESET(9,11):PRINT#1,USING"#.#";Y(I):PSET(19,18):PSET(18,19)
9800 PRESET(2,2):PRINT#1,"-1n((E-E)/E)"
9900 PRESET(243,180):PRINT#1,T$
10010 X0=40:Y0=(-144/Y(I))*B+160
10020 YF=(-144/Y(I))*(A*G+B)+160:XF=D*G+40
10030 IF YF<0 THEN G=G-10:GOTO 10020
10090 LINE(X0,Y0)-(XF,YF)

```

```

10100 CLOSE#1
10200 RETURN
10300 LPRINT STRING$(80,&HBC)
10400 LPRINT:LPRINT:LPRINT
10500 LPRINT CHR$(14);"Regressão Linear"
10600 LPRINT:LPRINT
10700 LPRINT"Arquivo fonte:";NOME$
10800 LPRINT:LPRINT"Amplitude (E infinito):";EI:LPRINT
10900 LPRINT"Equação da reta: "CHR$(14)"y=ax+b"
11000 LPRINT:LPRINT"Coeficiente angular (a):";USING"+#.#####";A
11100 LPRINT:LPRINT"Coeficiente linear (b):";USING"+#.#####";B
11200 LPRINT:LPRINT"Coeficiente de correlação (qualidade do ajuste):";USING"+#.#####";R
11300 LPRINT:LPRINT
11400 LPRINT STRING$(80,&HBC)
11500 RETURN
11600 REM ----- copy -----
11700 LPRINT CHR$(27);CHR$(65);CHR$(8)
11800 FOR C=0 TO 31
11900 FOR I=0 TO 1
12000 LPRINT CHR$(27);CHR$(75);CHR$(128);CHR$(1);
12100 FOR L=23 TO 0 STEP -1
12200 FOR X=7 TO 0 STEP -1
12300 U=VPEEK((C*8+256*L)+X)
12400 U$="00000000"+BIN$(U)
12500 D$=RIGHT$(U$,8)
12600 W$=MID$(D$, (4*I+1), 4)
12700 P$=""
12800 FOR J=1 TO 4
12900 P$=P$+MID$(W$, J, 1)+MID$(W$, J, 1)
13000 NEXT
13100 P=VAL("&B"+P$)
13200 LPRINT CHR$(P);CHR$(P);
13300 NEXT X
13400 NEXT L
13500 LPRINT CHR$(10);
13600 NEXT I
13700 NEXT C
13800 LPRINT CHR$(27);CHR$(65);CHR$(13)
13900 LPRINT CHR$(27);CHR$(81);CHR$(39)
14000 RETURN
14100 /
14200 / Impressão normal horizontal
14300 /
14400 LPRINT:LPRINT:LPRINT STRING$(80,&HBC):LPRINT:LPRINT CHR$(14);"Representação
o gráfica do Ajuste"
14500 LPRINT:LPRINT:LPRINT
14600 W=USR(0)
14700 LPRINT:LPRINT
14800 LPRINT:LPRINT:LPRINT STRING$(80,&HBC)
14900 RETURN

```


APÊNDICE 1c: Programa Basic usado para gerar os arquivos de dados utilizados pelo programa do Apêndice 1b.

```
10 *****
15 **
20 **
25 ** Este programa serve para criar *
30 ** um arquivo de dados para poste- *
35 ** rior analise de minimos quadra- *
40 ** dos.Roda tanto no IBM-PCxt como *
45 ** no MSX. *
50 ** *
55 ** Reinaldo Madarazo - Dez 1987 *
60 ** *
65 *****
70 /
75 /
80 /
85 CLS:KEY OFF:DEFDBL A-Z
90 PRINT"Este programa coleta os dados obtidos ";
95 PRINT"no espectrometro de RQM do IFUSP."
100 PRINT:PRINT
105 PRINT"O programa pressupoe as seguintes ";
110 PRINT"condicoes:"
115 PRINT:PRINT
120 PRINT"1) - A variavel independente e assumida ";
125 PRINT"sem erro"
130 PRINT
141 PRINT:PRINT"2) - Os dados estao em ordem crescente"
145 PRINT
150 PRINT:BEEP
155 PRINT"Entre com o numero de pares: ";
160 LINE INPUT N$:CLS
165 N%=VAL(N$)
170 DIM X(N%),Y(N%),VN(N%)
180 FOR I%=1 TO N%
185 PRINT"X("I%")=";:LINE INPUT X$:X(I%)=VAL(X$)
190 PRINT"Y("I%")=";:LINE INPUT Y$:Y(I%)=VAL(Y$)
195 NEXT:BEEP
197 GOSUB 300
200 PRINT:PRINT"Gravacao...":PRINT:PRINT"Nome do arquivo: ";:LINE INPUT NOME$
205 NOME$=NOME$+".NQR"
210 PRINT:PRINT"Gravando..."
215 OPEN NOME$ FOR OUTPUT AS #1
220 PRINT#1,EI
225 FOR I%=1 TO N%
230 PRINT#1,X(I%)
235 PRINT#1,YN(I%)
240 NEXT
245 CLOSE #1
250 PRINT:PRINT"Outra normalizacao?":A$=INPUT$(1):IF A$="S" OR A$="s" THEN 197
255 PRINT"Mais dados?":A$=INPUT$(1)
260 IF A$="n" OR A$="N" THEN END ELSE BEEP:RUN
300 PRINT:INPUT"Valor de E(infinito)";EI
310 PRINT:PRINT"Normalizando..."
330 FOR I%=1 TO N%
340 YN(I%)=-LOG((EI-Y(I%)))/EI
350 PRINT X(I%),YN(I%)
360 NEXT
410 RETURN
```

APÊNDICE 1d: Programa Basic usado para calcular a média e os desvios-padrão (peso n e $n-1$). As fórmulas usadas por este programa encontram-se na Ref.33.

```
10 COLOR 15,1,1:KEY OFF:SCREEN0,,,,1
20 WIDTH 39:X=0:X2=0:N%=0:DIMC(50):DIMN$(50)
30 PRINT STRING$(39,&HBC)
40 PRINT:PRINTTAB(10);"Cálculo de T1 médio"
50 PRINT:PRINT:PRINT
60 N%=N%+1: INPUT"Nome do Arquivo";N$(N%):PRINT
70 INPUT"Coef. Angular";C(N%):PRINT
75 A=1/C(N%)
80 X=X+A
90 X2=X2+A*A
110 BEEP:INPUT"Mais dados";D$:PRINT
120 IF D$="N" OR D$="n" THEN 300
130 GOTO 60
300 CLS
310 SN=SQR((X2-(X*X/N%))/N%)
320 SM=SQR((X2-(X*X/N%))/(N%-1))
330 M=X/N%
340 PRINT STRING$(39,&HBC)
350 PRINT"MÉDIA: T1=";USING"#.###^";M
360 PRINT:PRINT"s(n)=";USING"#.###^";SN
370 PRINT:PRINT"s(n-1)=";USING"#.###^";SM
380 PRINT:PRINT:PRINT
390 INPUT"Deseja impressão (S/N)";O$
400 IF O$="s" OR O$="S" THEN 410 ELSE END
410 LPRINT STRING$(80,&HBC)
420 LPRINT:LPRINT
430 LPRINT CHR$(14);SPC(6);"Média e Desvio Padrão de T1"
435 LPRINT:LPRINT: LPRINT" Arquivo:";TAB(25);"T1(ms)"
440 FOR I%=1 TO N%
450 LPRINT N$(I%);TAB(16);I%;TAB(22);1/C(I%)
455 NEXT
460 LPRINT STRING$(80,"-")
470 LPRINT:LPRINT"T1 médio=";USING"#.###^";M
480 LPRINT:LPRINT"s(n)=";USING"#.###^";SN
490 LPRINT:LPRINT"s(n-1)=";USING"#.###^";SM
500 LPRINT:LPRINT:LPRINT STRING$(80,&HBC)
```


APÊNDICE 1e: Programa Basic usado para ajuste do tipo
 $-\ln(E/E_0)xt^2$ (32,34).

```
100 BLOAD"graphics.hor":DEFUSR=&HC000:DEFDBLA-H,M-Z:DEFINT. I,J,K,L:DIMX(50),Y(50)
200 ON KEY GOSUB 14100,11600,10300
300 SCREEN 0,,1:KEY OFF:COLOR 15,1:WIDTH 39
400 FOR I=1 TO 10:KEY (I) OFF:NEXT
500 PRINT STRING$(39,&HBC);
600 FOR I=1 TO 20
700 PRINT"♦";STRING$(37," ");"♦";
800 NEXT
900 PRINT STRING$(39,&HBC);
1000 LOCATE 6,2:PRINT"Ajuste de mínimos quadrados"
1100 LOCATE 9,5:PRINT"Ajuste:  $-\ln(y)=\ln(A)+B(t)$ "
1200 LOCATE 5,8:PRINT"Os dados devem estar tabelados"
1300 LOCATE 10,10:PRINT"na forma:  $-\ln(y) \times (t)$ "
1400 LOCATE 6,13 :PRINT"Onde:  $y=E/E_0$  e  $t$  em s"
1500 LOCATE 2,17:PRINT"[F1] - Impressão gráfica normal"
1600 LOCATE 2,18:PRINT"[F2] - Impressão gráfica ampliada"
1700 LOCATE 2,19:PRINT"[F3] - Impressão dos coeficientes"
1800 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 1800
1900 CLS
2000 PRINT STRING$(39,&HBC);
2100 PRINT:PRINT"Regressão Linear"
2300 PRINT:PRINT
2400 PRINT STRING$(39,&HBC);
2500 PRINT:FILES "*.nar":PRINT:PRINT
2600 LINE INPUT"Nome do arquivo:";NOME#
2700 NOME#=NOME#+".NQR"
2800 PRINT:PRINT"Lendo arquivo ";NOME#;"..."
2900 OPEN NOME# FOR INPUT AS #1
3000 I=0:INPUT#1,EI
3200 I=I+1
3300 INPUT#1,X(I)
3400 INPUT#1,Y(I)
3500 IF EOF(1) THEN 3600 ELSE 3200
3600 CLOSE#1
3700 SX=0:SY=0:QX=0:QY=0:XY=0
3800 FOR J=1 TO I
3900 SX=SX+X(J)
4000 SY=SY+Y(J)
4100 QX=QX+X(J)*X(J)
4200 QY=QY+Y(J)*Y(J)
4300 XY=XY+X(J)*Y(J)
4400 NEXT
4500 M=I*QX-(SX*SX)
4600 N=I*QY-(SY*SY)
4700 P=I*XY-SX*SY
4800 A=P/M
4900 B=(M*SY-P*SX)/(I*M)
5000 R=P/(SQR(M*N))
5100 CLS:PRINT:PRINT STRING$(39,&HBC);
5200 PRINT"Arquivo fonte:";NOME#:PRINT:
5300 PRINT:PRINT STRING$(39,&HBC);
5400 PRINT:PRINT"Equação da reta:  $y=ax+b$ "
```

```

5500 PRINT:PRINT USING"a=+.#####";A
5600 PRINT:PRINT USING"b=+.#####";B
5700 PRINT:PRINT"Coeficiente de correlação:";USING"+.#####";R
5800 PRINT:PRINT STRING$(39,&HBC)
5900 PRINT:PRINT"Pressione qualquer tecla para":PRINT"obter o gráfico..."
6000 LOCATE 0,21:PRINT STRING$(39,&HBC);
6100 A#=INPUT$(1)
6200 GOSUB 7100
6300 KEY(1) ON:KEY(2) ON:KEY(3) ON
6400 A#=INKEY$:IF A#="" THEN 6400
6500 CLS:BEEP
6600 SCREEN0:PRINT STRING$(39,&HBC);
6700 PRINT:PRINT
6800 PRINT"Deseja outro ajuste (S/N)?"
6900 PRINT:PRINT:PRINT STRING$(39,&HBC);
7000 A#=INKEY$:IF A#="" THEN 7000 ELSE IF A#="S" OR A#="s" THEN GOTO 200 ELSE CL
S:END
7100 SCREEN2
7200 IF X(I)<=100 THEN 7700
7300 IF X(I)<=300 THEN 7900
7400 IF X(I)<=400 THEN 8100
7410 IF X(I)<=200000# THEN 8210
7450 IF X(I)<=500000# THEN 8230
7460 IF X(I)<=700000# THEN 8260
7500 D=205/600
7600 FOR K=1 TO 5:T1(K)=120*K:NEXT:T#="s":G=600:GOTO 8300
7700 D=2.05
7800 FOR K=1 TO 5:T1(K)=20*K:NEXT:T#="s":G=100:GOTO 8300
7900 D=205/300
8000 FOR K=1 TO 5:T1(K)=60*K:NEXT:T#="s":G=300:GOTO 8300
8100 D=205/400
8200 FOR K=1 TO 5:T1(K)=80*K:NEXT:T#="s":G=400
8210 D=205/200000#:FOR K=1 TO 5:T1(K)=40*K:NEXT:T#="s":G=200000#:GOTO 8300
8230 D=205/500000#:FOR K=1 TO 5:T1(K)=100*K:NEXT:T#="s":G=500000#:GOTO 8300
8260 D=205/700000#:FOR K=1 TO 5:T1(K)=140*K:NEXT:T#="s":G=700000#:GOTO 8300
8300 OPEN"grp:" FOR OUTPUT AS #1
8400 LINE(40,16)-(245,16),,B
8500 FOR J=160 TO 16 STEP -29
8600 LINE(40,J)-(42,J):LINE (243,J)-(245,J)
8700 NEXT
8800 FOR J=40 TO 247 STEP 41
8900 LINE(J,16)-(J,159):PRESET(J-18,170):PRINT#1,T1((5/205)*J+(-5*40/205)):LINE
(J,16)-(J,18)
9000 NEXT
9100 FOR J=1 TO I:X=D*X(J)+40:Y=(-144/Y(I))*Y(J)+160:PSET(X,Y):CIRCLE(X,Y),2:NEX
T
9200 PRESET(9,156):PRINT#1,"0.0":PSET(18,164):PSET(19,163)
9300 PRESET(9,127):PRINT#1,USING"#.#";Y(I)/5:PSET(19,134):PSET(18,135)
9400 PRESET(9,98):PRINT#1,USING"#.#";2*Y(I)/5:PSET(19,105):PSET(18,106)
9500 PRESET(9,69):PRINT#1,USING"#.#";3*Y(I)/5:PSET(19,76):PSET(18,77)
9600 PRESET(9,40):PRINT#1,USING"#.#";4*Y(I)/5:PSET(19,47):PSET(18,48)
9700 PRESET(9,11):PRINT#1,USING"#.#";Y(I):PSET(19,18):PSET(18,19)
9800 PRESET(2,2):PRINT#1,"-ln(E/Eo)"
9900 PRESET(188,180):PRINT#1,"x10e3 ";T#
10010 X0=40:Y0=(-144/Y(I))*B+160
10020 YF=(-144/Y(I))*(A+G+B)+160:XF=D*G+40
10030 IF YF<0 THEN G=G-100:GOTO 10020
10090 LINE(X0,Y0)-(XF,YF)

```



```

0100 CLOSE#1
0200 RETURN
0300 LPRINT STRING$(80,&HBC)
0400 LPRINT:LPRINT:LPRINT
0500 LPRINT CHR$(14);"Regressão Linear"
0600 LPRINT:LPRINT
0700 LPRINT"Arquivo fonte:";NOME#
0800 LPRINT:LPRINT"Amplitude (Eo):";EI:LPRINT
0900 LPRINT"Equação da reta: "CHR$(14)"y=ax+b"
1000 LPRINT:LPRINT"Coeficiente angular (a):";USING"+#.#####";A
1100 LPRINT:LPRINT"Coeficiente linear (b):";USING"+#.#####";B
1200 LPRINT:LPRINT"Coeficiente de correlação (qualidade do ajuste):";USING"+#.#####";R
1300 LPRINT:LPRINT
1400 LPRINT STRING$(80,&HBC)
1500 RETURN
1600 REM ----- copy -----
1700 LPRINT CHR$(27);CHR$(65);CHR$(8)
1800 FOR C=0 TO 31
1900 FOR I=0 TO 1
2000 LPRINT CHR$(27);CHR$(75);CHR$(128);CHR$(1);
2100 FOR L=23 TO 0 STEP -1
2200 FOR X=7 TO 0 STEP -1
2300 U=UPEEK((C*8+256*L)+X)
2400 U$="00000000"+BIN$(U)
2500 D$=RIGHT$(U$,8)
2600 W$=MID$(D$, (4*I+1), 4)
2700 P$=""
2800 FOR J=1 TO 4
2900 P$=P$+MID$(W$, J, 1)+MID$(W$, J, 1)
3000 NEXT
3100 P=VAL("&B"+P$)
3200 LPRINT CHR$(P);CHR$(P);
3300 NEXT X
3400 NEXT L
3500 LPRINT CHR$(10);
3600 NEXT I
3700 NEXT C
3800 LPRINT CHR$(27);CHR$(65);CHR$(13)
3900 LPRINT CHR$(27);CHR$(81);CHR$(39)
4000 RETURN
4100 '
4200 ' Impressão normal horizontal
4300 '
4400 LPRINT:LPRINT:LPRINT STRING$(80,&HBC):LPRINT:LPRINT CHR$(14);"Representação
gráfica do Ajuste"
4500 LPRINT:LPRINT:LPRINT
4600 W=USR(0)
4700 LPRINT:LPRINT
4800 LPRINT:LPRINT:LPRINT STRING$(80,&HBC)
4900 RETURN

```

APÊNDICE 1f: Programa Basic usado para criar os arquivos de dados usados no programa do Apêndice 1d.

```
10 *****
15 *
20 *
25 * Este programa serve para criar *
30 * um arquivo de dados para poste- *
35 * rior analise de minimos quadra- *
40 * dos.Roda tanto no IBM-PCxt como *
45 * no MSX.
50 *
55 * Reinaldo Madarazo - Dez 1987 *
60 *
65 *****
70
75
80
85 CLS:KEY OFF:DEFDBL A-Z
90 PRINT"Este programa coleta os dados obtidos ";
95 PRINT"no espectrometro de RQN do IFUSP."
100 PRINT:PRINT
105 PRINT"O programa pressupoe as seguintes ";
110 PRINT"condicoes:"
115 PRINT:PRINT
120 PRINT"1) - A variavel independente e assumida ";
125 PRINT"sem erro"
130 PRINT
141 PRINT:PRINT"2) - Os dados estao em ordem crescente"
145 PRINT
146 PRINT"Ajuste:-ln(y)=a(x2)+b":PRINT
150 PRINT:BEEP
155 PRINT"Entre com o numero de pares: ";
160 LINE INPUT N$:CLS
165 N%=VAL(N$)
170 DIM X(N%),Y(N%),VN(N%),X2(N%)
180 FOR I%=1 TO N%
185 PRINT"X("I%")=";:LINE INPUT X$:X(I%)=VAL(X$)
190 PRINT"Y("I%")=";:LINE INPUT Y$:Y(I%)=VAL(Y$)
195 NEXT:I%BEEP
197 GOSUB 300
200 PRINT:PRINT"Gravacao...":PRINT:PRINT"Nome do arquivo: ";:LINE INPUT NOME$
205 NOME$=NOME$+".NQR"
210 PRINT:PRINT"Gravando..."
215 OPEN NOME$ FOR OUTPUT AS #1
220 PRINT#1,EI
225 FOR I%=1 TO N%
230 PRINT#1,X2(I%)
235 PRINT#1,VN(I%)
240 NEXT
245 CLOSE #1
250 PRINT:PRINT"Outra normalizacao?":A$=INPUT$(1):IF A$="S" OR A$="s" THEN 197
255 PRINT"Mais dados?":A$=INPUT$(1)
260 IF A$="n" OR A$="N" THEN END ELSE BEEP:RUN
300 PRINT:INPUT"Valor de E(infinito) ";EI
310 PRINT:PRINT"Normalizando..."
330 FOR I%=1 TO N%
340 VN(I%)=-LOG(Y(I%)/EI)
345 X2(I%)=X(I%)*X(I%)
350 PRINT X2(I%),VN(I%)
360 NEXT
410 RETURN
```


REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- * (1) E.L. Hahn, "Spin Echoes"-Phys. Rev. 80, 580-594 (1950).
- (2) M. Rubistein and P.C. Taylor, "Nuclear Quadrupole Resonance in Amorphous and Crystalline As_2S_3 "-Phys. Rev. B9, 4258-4276 (1974).
- (3) P.C. Taylor, E.J. Frieble, and M. Rubinstein in Physics of Structurally Disordered Solids, 665-701 (1976) Plenum Publishing Co.
- (4) D.J. Treacy, U. Strom, P.B. Klein, P.C. Taylor, and T.P. Martin, "Photostructural Effects in Glassy As_2Se_3 and As_2S_3 "-J. Non-Cryst. Solids 35 & 36, 1035-1039 (1980).
- (5) G.E. Jellison, Jr., G.L. Petersen, and P.C. Taylor, "Tunneling Modes and Local Structural Order in Amorphous Arsenic"-Phys. Letters 42, 1413-1416 (1979).
- (6) G.L. Petersen, G.E. Jellison, Jr., and P.C. Taylor, "Pulsed NQR in Amorphous, Orthorhombic and Rhombohedral Arsenic"-J. Molecular Structure 58, 263-271 (1980).



(7) M.H. Cohen and F. Reif, "Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids"-
Solid State Phys. 5, 321-438 (1957).

(8) T.P. Das and E.L.Hahn, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy - Solid State Phys. Suppl. 1,3 (1958).

(9) Ref.3.

(10) Ref.9, pag. 83.

(11) Ref.3.

* (12) E. Fukushima and S.B.W. Roeder, Experimental Pulse NMR-A Nuts and Bolts Approach, pag.126 (1981)
Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

(13) L. Landau et E. Lifchitz, Physique Statistique,
Premiere Partie, pag.129 (1984) Éditions Mir -
Moscou.

(14) Ref.12 pag.27.

(15) G. E. Pake in Solid State Physics, vol.2, F.Seitz
and D. Turnbull Ed., Academic Press, New York,
N.Y., 33-57.

- (16) E.F. Pessoa, F.A.B. Coutinho, O. Sala, Introdução à Física Nuclear, pag.265 (1978) Editora da Universidade de São Paulo/Editora McGraw-Hill do Brasil Ltda - São Paulo.
- (17) J.B. Russel, Química Geral, pag.709 (1982) - Editora McGraw-Hill do Brasil Ltda.
- (18) G.N. Greaves, S.R. Elliott and E.A. Davis, "Amorphous Arsenic"- Adv. in Phys. 28, 49-141 (1979).
- (19) G.N. Greaves and E.A. Davis, "A Continuous Random Model with Three-Fold Coordination"- Phil. Mag. 29, 1201-1206 (1974).
- (20) Ref.6.
- (21) D.J. Treacy and P.C. Taylor, "Nuclear Quadrupole Resonance in Two Crystalline Forms of As_2O_3 , Arsenolite and Claudetite I"- Solid State Comm. 40, 135-138 (1981).
- (22) F. Pertlik, "Strukturverfeinerung von Kubischem As_2O_3 (Arsenolith) mit Einkristalldaten"- Czech. J. Phys. B28, 170-176 (1978).

(23) Revista Nova Eletrônica nº 12, fevereiro de 1978.

(24) Ref.12 pag.379.

(25) The Radio-Amateur' Handbook (American Radio Relay League, Inc., Newington, Conn., 1982).

(26) Ref.12 pags.434-437.

(27) Ref.12 pag.378.

(28) Ref.3.

(29) S. Alexander and A. Tzalmona, "Relaxation by Slow Motional Process. Effect of Molecular Rotations in Pure Quadrupole Resonance"- Phys. Rev. 138, A 845-A 855 (1965).

(30) J.H. Van Vleck, "The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals"- Phys. Rev. 74, 1168-1183 (1948).

(31) Ref. 21.

(32) HP-33E/33C - Manual do Proprietário e Guia de Programação, pag.89 (1980) Hewlett-Packard Company.

- (33) Dismac HF 30OPRG - Manual de Instruções pag.56.
- (34) H.F. Luz, M. Maldonado, Jr. e P.E.G. Rossetto
Programação Avançada em MSX, pag.74 (1986) Aleph
Publicações e Assessoria Pedagógica Ltda.