

Tese de Mestrado

Construção de um Espectrômetro de Ressonância
Magnética Nuclear de Banda Larga

Salvador Barreto Belmonte

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
Rio de Janeiro, novembro de 2002

Tese de Mestrado

Construção de um Espectrômetro de Ressonância Magnética
Nuclear de Banda Larga

Salvador Barreto Belmonte

Tese submetida ao Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística
como requisito para obtenção do grau
de Mestre em Instrumentação Científica.

Orientador
Ivan S. Oliveira

Co-orientador
Alberto Passos Guimarães

À minha família

Agradecimentos

Diversas pessoas contribuíram para a realização deste trabalho e conseqüentemente na minha formação pessoal e profissional.

Inicialmente eu gostaria de agradecer aos meus orientadores Ivan Oliveira e Alberto Passos Guimarães, pelo constante apoio e incentivo que me deram durante os mais de seis anos de convivência, desde a época da Iniciação Científica. Foram anos de convívio amigável. Ambos são profissionais altamente qualificados e de incontestável caráter.

Durante o mestrado novas pessoas se juntaram ao grupo e foram de extrema importância para a conclusão deste trabalho. Gostaria de destacar a presença do meu amigo Roberto Sarthour, que com sua grande experiência na área mostrou-me a direção correta. Também gostaria de agradecer aos demais colegas de laboratório: Carla, Ângelo, Armando, Luiz Sampaio, Elis, Jorge Luiz, Mário, Flávio e Suenne.

Muitas pessoas lutaram para a implantação do mestrado em instrumentação científica no CBPF. Sou grato aos professores: Caride, Ivan, Geraldo, Márcio e Laudo. Sem a persistência deles este trabalho não existiria. Agradeço também aos amigos desta primeira turma: Alexandre Mello, Eduardo Shigueo e Israel Esquef.

Diversas partes do equipamento foram construídas no próprio centro. Destaco o apoio dado pela oficina mecânica e a ajuda essencial do Alexandre Rosa, que transformou os meus rabiscos em projetos mecânicos. Sou grato ao Ismar Russano pelas construtivas horas de discussão sobre eletrônica, e ao Thadeu pelas inúmeras dicas de programação em Delphi. Agradeço as secretárias Wanda e Luzia pelo apoio administrativo prestado. Sou grato à Valéria pelo apoio e incentivo demonstrado durante a elaboração deste trabalho. Gostaria de agradecer, principalmente, aos meus pais Marilda e Agostino, aos meus irmãos Mário, Tânia e Elizabeth e às minhas sobrinhas Sabrina e Yasmin, por continuarem a acreditar em mim e pelo apoio que me têm dado para que eu possa seguir o caminho que escolhi.

Enfim, a todas as pessoas que me ajudaram a concretizar este trabalho e que sem querer esqueci de mencionar seus nomes.

Resumo

O presente trabalho descreve o projeto, a construção e a automatização de um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pulsada de banda larga para o estudo de materiais magnéticos. Foram construídos: o módulo de transmissão e recepção de radiofrequência (r.f.); o gerador de pulsos; o chaveador (duplexador) de r.f., além de alguns circuitos periféricos, como amplificadores, *interface* digital e *drivers*. Foi desenvolvido também um programa de controle e aquisição de dados, que permite a realização de medidas automáticas.

Os módulos de transmissão e recepção foram construídos em uma única placa de circuito impresso e operam na faixa entre 250 MHz e 500 MHz. O duplexador ativo é capaz de chavear até 10 W de potência de r.f. O programador de pulsos construído possui 16 canais de saída independentes, 128 eventos e 50 ns de resolução temporal. Este último equipamento foi desenvolvido utilizando um chip FPGA (*Field Programmable Gate Array*). Está é a primeira vez que esse tipo de circuito integrado é utilizado com esse propósito. O equipamento foi testado realizando-se medidas de RMN em sistemas magneticamente ordenados.

Abstract

In the present work we describe the design, construction, and automatization of a broadband pulsed nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer designated for the study of magnetic materials. We have built: the radio-frequency (r.f.) transmission and reception modules, the pulse generator, and the r.f. switch (duplexer), as well as peripheral circuits, such as: amplifiers, the digital interface, and drivers. We have also developed a control and data acquisition program, which allows automatic measurements.

Both reception and transmission modules, built on a single printed circuit board, operate in the range between 250 MHz and 500 MHz. The active duplexer is able to switch until 10 W of r.f. power. The designed programmer has 16 independent output channels, 128 events, and time resolution of 50 ns. The latter was developed using an FPGA (Field Programmable Gate Array). This is the first time such integrated circuit is used in the construction of this kind of equipment. We have performed NMR measurements in magnetically ordered materials in order to test the efficiency of the designed system.

Trabalhos publicados durante o desenvolvimento desta tese:

- 1 – S.B. Belmonte, I.S. Oliveira and A.P. Guimarães, **Graphical programming for pulse automated NMR experiments**, Meas. Sci. Technol. **9**, 1951 (1998)
- 2 – S.B. Belmonte, R.S. Sarthour, I.S. Oliveira and A.P. Guimarães, **FPGA_Based High Resolution Pulse Programmer**, aceito para publicação na revista Measurement Science and Technology

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Artigos Publicados	iv
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Introdução	1
1 Ressonância Magnética Nuclear	5
1.1 Introdução à teoria da RMN	6
1.1.1 O Spin nuclear e a condição de ressonância	7
1.1.2 Tratamento clássico da magnetização	10
1.1.3 Magnetização sob a ação de campos magnéticos: Equações de Bloch	14
1.2 A técnica de RMN Pulsada	18
1.2.1 Espectroscopia de RMN	20
1.2.2 Relaxação magnética transversal (T_2)	22
1.2.3 Relaxação magnética longitudinal (T_1)	23
2 Arquitetura de um espectrômetro de RMN Pulsada	25
2.1 Transmissor	26
2.2 Receptor	29
2.3 Duplexador	32

2.4	Gerador de pulsos	34
3	Resultados	36
3.1	Espectrômetro de RMN Pulsada de Banda Larga	36
3.1.1	Transmissor	39
3.1.2	Receptor	42
3.2	Programador de Pulsos	45
3.2.1	<i>Field Programmable Gate Array</i> (Conjunto de Portas Lógicas Programáveis)	47
3.2.2	O <i>hardware</i> desenvolvido	48
3.2.3	Programa de controle	50
3.2.4	Testes realizados	51
3.3	Duplexador Ativo	54
3.4	Programa de Aquisição de Dados	55
3.4.1	Rotina para correção de erro nos canais de amplificação	56
3.4.2	Programa para espectroscopia RMN	59
3.4.3	Programa para medição de tempos de relaxação magnética	61
3.5	Circuitos periféricos	63
3.5.1	Amplificador de Vídeo	63
3.5.2	Circuito de soma & inversão de pulsos	63
3.5.3	<i>Interface</i> digital	64
3.5.4	<i>Driver</i> para o atenuador programável	65
	Conclusão	66
	Anexo I - <i>Driver</i> do duplexador ativo	69
	Anexo II - Filtro ativo passa baixa	70
	Anexo III - Circuito de soma & inversão	71
	Anexo IV - <i>Interface</i> digital	72

Anexo V - <i>Driver</i> do atenuador programável	73
Bibliografia	74

Lista de Figuras

1-1	Visão clássica do movimento de precessão do núcleo	7
1-2	Níveis de energia para um sistema com $spin \frac{3}{2}$	10
1-3	Referencial girante	12
1-4	Movimento de precessão de μ em torno de $B_{efetivo}$ após a mudança de referencial.	13
1-5	Variação da magnetização devido à aplicação do campo oscilante B_1 . . .	15
1-6	Forma lorentziana das linhas de absorção e dispersão.	18
1-7	Seqüência de pulsos típica para obtenção do <i>eco de spin</i>	19
1-8	Formação do <i>eco de spin</i>	19
1-9	Seqüência de pulsos típica para medição de espectros de RMN.	21
1-10	Seqüência típica para obtenção do tempo de relaxação transversal (T_2). .	22
1-11	Seqüência típica para obtenção do tempo de relaxação longitudinal (T_1) .	24
2-1	Diagrama de blocos de um Espectrômetro de RMN.	26
2-2	Esquema simplificado de um transmissor	27
2-3	Representação freqüencial (espectro) da r.f. modulada $m(t) \cos(\omega_p t)$	27
2-4	Receptor em quadratura	29
2-5	Representação freqüencial da Eq.2.23. Onde $2\omega_m$ representa a <i>banda</i> (largura em freqüência) do sinal $m'(t)$. O <i>FPB</i> elimina o sinal de alta freqüência $2\omega_p$	31
2-6	Representação gráfica de um par de diodos cruzados	32

2-7	Esquema de um duplexador passivo construído com diodos cruzados e cabos $\lambda/4$	33
2-8	Representação de um duplexador ativo.	34
2-9	Seqüência de pulsos típica.	35
3-1	Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN Pulsada desenvolvido. . .	37
3-2	Foto do espectrômetro construído (módulos de transmissão e recepção) .	38
3-3	Diagrama de blocos detalhando o módulo de transmissão.	39
3-4	Aparato montado para levantamento da curva de resposta em freqüência do transmissor.	41
3-5	Curva de resposta em freqüência do transmissor	42
3-6	Diagrama de blocos detalhando do módulo de recepção.	43
3-7	Em (A) temos o aparato montado para levantamento da curva de resposta em freqüência do receptor ilustrada em (B).	45
3-8	Diagrama de blocos do programador de pulsos.	49
3-9	Programa de controle do programador de pulsos.	50
3-10	Forma de onda real de saída.	51
3-11	Transformada de Fourier dos pulsos de r.f.	52
3-12	Painel frontal do programador de pulsos, onde estão situados os 16 conectores BNC correspondentes aos canais de saída.	53
3-13	Interior do programador de pulsos. À esquerda temos o FPGA e o cristal de 20 MHz, ao centro a memória de configuração (SPROM) e à direita uma fonte de alimentação (5 V x 200 mA).	53
3-14	Esquemático do duplexador ativo.	54
3-15	Comportamento dos sinais $u(t)$ e $v(t)$ em função da defasagem da r.f. . .	57
3-16	Painel de controle do programa para obtenção de espectros de RMN. . .	60
3-17	Diagrama do programa para obtenção de espectros de RMN. As sub-rotinas são representadas por ícones e os tipos de variáveis são indicadas pelas cores, espessuras e tipo de linhas.	61

3-18 Painel de controle do programa para medição de tempos de relaxação magnética.	62
3-19 Digrama do circuito de soma & inversão de pulsos	64
3-20 Espectro de RMN do composto $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ a 4,2 K adquirido com o equipamento construído.	67

Lista de Tabelas

1.1	Fator Giromagnético de alguns elementos/isótopos	9
3.1	Componentes utilizados nos módulos de transmissão e recepção do espectrômetro.	37
3.2	Sinais adquiridos	56
3.3	Sinais adquiridos com canais invertidos	58

Introdução

As bases experimentais e teóricas da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram estabelecidas em meados da década de 40 por F. Bloch e E. M. Purcell. Devido aos seus estudos, eles receberam o Prêmio Nobel de Física em 1952. Desde então, profissionais de diversas áreas da ciência utilizam esta técnica nos estudos das propriedades dos materiais. Uma das aplicações mais importantes da RMN é a tomografia por RMN, com a qual pode-se obter imagens de dentro do corpo humano sem a aplicação de radiação ionizante.

O grupo de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do CBPF estuda diferentes materiais magnéticos, entre outros compostos constituídos de terras raras e metais de transição. As ressonâncias nestes sistemas podem ocorrer entre 10 MHz (metais de transição) e 10 GHz (terras raras pesadas). As larguras dos espectros de RMN podem variar de alguns kHz, até dezenas de MHz. Portanto, é necessário um espectrômetro que consiga operar em largas faixas de frequências com ganho constante. O objetivo deste projeto foi a construção de um espectrômetro de RMN que operasse na faixa entre 250 MHz e 500 MHz. Espectrômetros comerciais que podem operar nesta faixa de frequência possuem um custo muito elevado, e geralmente não permitem varreduras em frequência na faixa de dezenas de MHz.

No estudo de materiais ferromagnéticos, a técnica de RMN pulsada consta da aplicação de pulsos de radiofrequência (r.f.) de elevada potência (100 watts) e curta duração (1 – 10 μs) e, caso as condições de excitação favoreçam, da detecção de um sinal transiente proveniente da amostra denominado *eco de spin*. Os espectros de RMN são construídos variando a frequência da r.f. (abscissa) e medindo o sinal de resposta do

material em análise (ordenada). Inicialmente é escolhida uma seqüência de dois pulsos tal que a largura, a separação entre eles e o tempo de repetição da seqüência propicie a ressonância (tipicamente $1 \mu s$, $10 \mu s$, $1 \mu s$). O sinal de resposta é enviado para um digitalizador (osciloscópio digital) que é controlado por um programa de aquisição de dados. Uma das formas de medir os tempos de relaxação magnética longitudinal (T_1 – tipicamente $500 \mu s$) e transversal (T_2 – tipicamente $100 \mu s$) é a excitação da amostra com uma seqüência de três ou dois pulsos, respectivamente. Nos experimentos para medir T_2 a frequência da r.f. permanece inalterada durante todo o processo, neste caso o parâmetro variável é a separação entre os pulsos. Em um experimento de T_1 o parâmetro variável é a separação entre o primeiro e o segundo pulso.

Um espectrômetro de RMN Pulsada é basicamente composto por três blocos distintos que são: o transmissor - responsável pela modulação e amplificação dos pulsos de r.f.; o receptor - responsável pela detecção e demodulação do sinal de resposta do material em análise; e o duplexador - que direciona os sinais de excitação para a amostra e dela para o módulo de recepção.

No nosso projeto os módulos de transmissão e recepção foram construídos em uma única placa de circuito impresso, com o objetivo de manter a impedância casada em toda a faixa de frequência e minimizar perdas por atenuação do sinal. Sinais de r.f. (faixa de megahertz) devem trafegar em vias ou cabos coaxiais que mantenham casada a impedância do circuito, que em geral é de 50Ω . Caso a impedância do sistema varie em um determinado ponto pode haver reflexão e, conseqüentemente perda de potência do sinal.

O duplexador ativo foi construído com diodos rápidos capazes de direcionar sinais na faixa de r.f. Durante a excitação, este circuito conecta o transmissor à amostra e a isola do receptor. Após a aplicação dos pulsos de r.f. o duplexador bloqueia a passagem de sinal entre o transmissor e a amostra, conectando-a ao módulo de recepção.

Uma das partes mais importantes de um espectrômetro de RMN pulsada é o gerador de pulsos. Este equipamento é responsável pela geração dos pulsos que serão enviados ao transmissor com o objetivo de formar os pulsos de r.f., em conjunto com a r.f. proveniente

de um sintetizador. Geradores de pulsos podem ser manuais ou automáticos, os primeiros possuem o inconveniente de não possibilitar medidas automáticas de tempos de relaxação magnética. Neste trabalho descrevemos o projeto e a construção de um programador de pulsos controlado por computador, desenvolvido com dispositivos lógicos programáveis. O dispositivo possui 16 canais de saída independentes, possibilidade de gerar seqüências com até 128 eventos, resolução temporal de 50 ns e contador de 32 bits. Assim, a duração de cada evento pode variar entre 50 ns e 3,5 minutos.

O objetivo principal desta tese foi construir um novo espectrômetro de RMN pulsada para operar na faixa entre 250 MHz e 500 MHz e com isso aumentar o conjunto de materiais que podem ser estudados, além daqueles cujas frequências de RMN se encontram na faixa entre 20 MHz e 250 MHz, como é o caso de ligas e compostos a base de Fe, Ni, Co e Gd.

Especificamente, foram construídos os módulos de transmissão e recepção, um programador de pulsos versátil e com alta resolução, um duplexador ativo de média potência e todos os circuitos periféricos que compõem o espectrômetro (amplificador de vídeo, circuito de soma e inversão de pulsos, uma interface digital, etc.), excetuando o amplificador de potência e o pré-amplificador, o sintetizador e o osciloscópio digital. Todas as medidas foram automatizadas através do desenvolvimento de um programa de controle e aquisição de dados na linguagem de programação gráfica *LabVIEW*.

A tese está organizada da seguinte forma: no primeiro capítulo é apresentada uma pequena introdução à técnica de ressonância magnética nuclear pulsada, onde são abordados os principais parâmetros físicos medidos por esta técnica. É dada ênfase ao método de excitação *spin-echo* para obtenção de espectros de RMN e às medidas de tempos de relaxação magnética. No capítulo seguinte é apresentada a estrutura geral de um espectrômetro de RMN pulsada e suas diversas partes constituintes (transmissor, receptor, duplexador e programador de pulsos). O método de detecção síncrona em quadratura também é abordado. No capítulo 3 são apresentados os resultados alcançados neste trabalho: o espectrômetro de RMN pulsada construído, o programador de pulsos desenvolvido através de dispositivos lógicos programáveis, o duplexador ativo, o programa de

controle e aquisição de dados, e por fim os circuitos periféricos desenvolvidos.

Para uma introdução geral sobre RMN, veja a referência [4] ao final da tese. Para aplicações da RMN em metais magnéticos [3] e para uma introdução geral sobre instrumentação de RMN veja [5].

Capítulo 1

Ressonância Magnética Nuclear

No início dos anos 20, O. Stern e W. Gerlach verificaram que um feixe de átomos neutros sujeito a um campo magnético estático não homogêneo é desviado de acordo com a orientação dos momentos magnéticos devido aos seus elétrons atômicos. Por volta de 1924, W. Pauli sugeriu a existência de núcleos magnéticos, comportando-se como pequenos ímãs. Nos anos 30, o aperfeiçoamento das experiências de Stern e Gerlach permitiria a determinação de momentos magnéticos nucleares [1].

Em 1939, Rabi, dando seguimento às experiências de Stern e Gerlach, submeteu (em alto vácuo) um feixe de moléculas de hidrogênio, primeiro a um campo magnético não-homogêneo, e depois a um campo homogêneo, ao mesmo tempo que aplicava radiação eletromagnética na faixa de radiofrequência (r.f.) de forma contínua. Para certo valor de frequência bem definido, observava que o feixe molecular absorvia energia e era ligeiramente desviado. Esta teria sido a primeira observação de ressonância magnética nuclear (RMN).

Em 1945-46 o fenômeno da ressonância magnética nuclear foi observado em amostras líquidas e sólidas. F. Bloch, na Universidade de Stanford, e E. M. Purcell, na Universidade de Harvard, procurando medir momentos magnéticos nucleares com maior precisão, observaram sinais de absorção de r.f. na água e na parafina, respectivamente. Estes estudos conduziram à atribuição conjunta do Prêmio Nobel de Física, em 1952, a F. Bloch e a E. M. Purcell.

Em 1953 foi colocado no mercado o primeiro espectrômetro de RMN.

Um salto qualitativo muito importante ocorreu em 1970 com a introdução de técnicas de pulsos de r.f., ao invés de se utilizar uma variação contínua da frequência de excitação, aliadas a técnicas de análise matemática baseadas em Transformadas de Fourier, realizadas por computador. Este método abriu caminho a uma enorme variedade de novas técnicas extremamente informativas. Destas se salientam as que permitem obter imagens internas de amostras intactas (Tomografia por RMN) a partir de sinais de RMN [2].

1.1 Introdução à teoria da RMN

A ressonância é um fenômeno físico que surge em sistemas mecânicos, acústicos, ópticos, elétricos, magnéticos, etc., sempre que ocorrem estímulos cuja frequência é próxima à das vibrações naturais dos sistemas. Um exemplo prático deste fenômeno é um receptor de rádio. Quando “procuramos” por uma estação estamos na realidade ajustando a frequência do circuito de sintonia do aparelho na mesma frequência da onda transmitida pela estação emissora.

O fenômeno da ressonância manifesta-se também nos níveis moleculares, atômicos, eletrônicos e nuclear. No caso nuclear, a ressonância é de natureza magnética, sendo assim, chamada de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Tal ressonância deriva do fato de certos núcleos possuírem um momento angular intrínseco chamado spin e um momento magnético associado.

Podemos fazer uma analogia entre o movimento de um núcleo, que possui momento magnético, em um campo magnético, e o movimento de um pião de brinquedo, no campo gravitacional. As forças magnéticas produzidas por um campo magnético (B_0) fazem com que o núcleo realize um movimento de precessão, Fig.1-1, da mesma forma que o campo gravitacional faz precessionar um pião de brinquedo. O movimento de precessão do pião, faz com que seu eixo desenhe um cone no espaço.

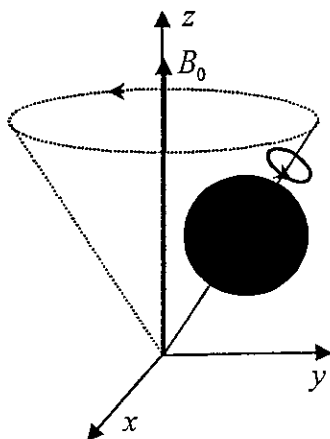


Figura 1-1: Visão clássica do movimento de precessão do núcleo

1.1.1 O Spin nuclear e a condição de ressonância

O momento angular de uma partícula em movimento é uma grandeza fundamental na Mecânica. Um exemplo importante de aplicação deste conceito é a que se fez para o movimento orbital de elétrons em átomos com momentos angulares [1].

Um dos postulados fundamentais da Mecânica Quântica é que o momento angular de uma partícula só pode assumir valores discretos. A quantização do momento angular resulta na quantização da energia da partícula.

A existência de núcleos atômicos com momento angular foi sugerida pela primeira vez por Pauli, em 1924, para explicar a chamada estrutura hiperfina dos espectros atômicos (espectros de absorção e emissão de radiações pelos elétrons dos átomos). Considerando que o núcleo se encontra praticamente em repouso relativamente ao conjunto do átomo, este momento angular surge com uma origem diferente do momento angular orbital do elétron.

Assim como para o elétron, o momento angular de spin do próton e do nêutron é caracterizado por um número quântico (de momento angular de spin) com o valor $\frac{1}{2}$. Desta forma, para núcleos compostos por prótons e nêutrons, os momentos angulares de spin individuais (juntamente com momentos angulares do tipo orbital) dão origem

a um momento angular resultante, caracterizado por um valor I que pode ser inteiro, semi-inteiro ou zero, denominado número quântico de spin.

Assim, para núcleos A_ZX , onde A é o número de massa e Z o número atômico, temos de forma bastante simplificada:

- $I = 0 \quad \implies \quad$ se A e Z forem pares.
- $I = \text{inteiro} \quad \implies \quad$ se Z for ímpar e A for par.
- $I = \text{semi-inteiro} \quad \implies \quad$ se A ímpar

Exemplos:

$$I = 0 \quad \implies \quad {}^{12}_6\text{C}, {}^{16}_8\text{O}$$

$$I = 1 \quad \implies \quad {}^{14}_7\text{N}, {}^2_1\text{H}$$

$$I = \frac{1}{2} \quad \implies \quad {}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}, {}^{15}\text{N}, {}^{19}\text{F}, {}^{31}\text{P}, {}^{195}\text{Pt}$$

$$I = \frac{3}{2} \quad \implies \quad {}^{11}\text{B}, {}^{23}\text{Na}, {}^{35}\text{Cl}$$

$$I = \frac{5}{2} \quad \implies \quad {}^{17}\text{O}, {}^{27}\text{Al}$$

A Ressonância Magnética é um fenômeno presente em sistemas que possuem momento magnético e momento angular. No caso da RMN consideramos o núcleo como um sistema de partículas que em um determinado estado possui um momento magnético μ e um momento angular I (spin do núcleo).

O momento magnético nuclear total pode ser escrito como [3, 4].

$$\mu = \gamma \hbar I \tag{1.1}$$

onde γ é um escalar conhecido como fator giromagnético nuclear.

O fator γ é constante para cada tipo de núcleo. Um mesmo elemento pode apresentar vários isótopos com diferentes valores de γ .

Na tabela 1.1 exemplificamos o valor de γ para diferentes elementos/isótopos.

Elemento / Isótopo		$\gamma(\text{MHz/T})$
Hidrogênio	^1H	42,5749
Deutério	^2H	6,5357
Tritio	^3H	45,4117
Ferro	^{57}Fe	1,3756

Tabela 1.1: Fator Giromagnético de alguns elementos/isótopos

A técnica de RMN mede a interação entre o momento magnético nuclear e um campo magnético qualquer. Um núcleo atômico com momento μ submetido a um campo magnético estático \mathbf{B} é descrito pelo Hamiltoniano [4]:

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \quad (1.2)$$

onde \mathbf{B} é o campo magnético.

Supondo o campo \mathbf{B} na direção z ($\mathbf{B} = B_0\mathbf{k}$), temos que os autovalores de \mathcal{H} são:

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m \quad (1.3)$$

sendo $m = I, I - 1, \dots, -(I - 1), -I$.

Os níveis de energia são dados pela Eq.1.3, e o espaçamento entre os níveis é:

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 = \hbar\omega_0 \quad (1.4)$$

onde,

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1.5)$$

sendo ω_0 a velocidade angular associada ao movimento de precessão do vetor μ em torno

de B_0 ou frequência de ressonância do sistema, também conhecida com *frequência de Larmor*.

Na Fig.1-2 mostramos o desdobramento dos níveis de energia para um sistema com $I = \frac{3}{2}$.

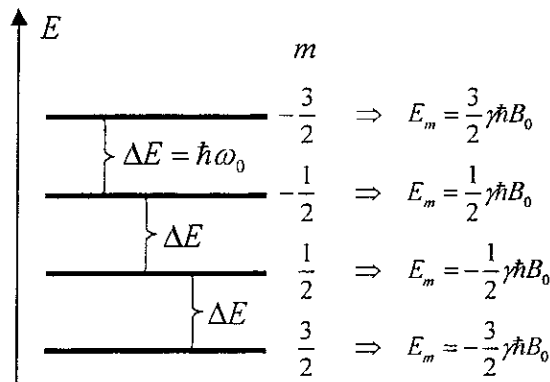


Figura 1-2: Níveis de energia para um sistema com *spin* $\frac{3}{2}$

A condição de ressonância é atingida quando o sistema é excitado com uma energia igual ao espaçamento ΔE entre os vários níveis.

Podemos notar que a constante de Planck \hbar é eliminada na equação de ressonância (Eq.1.5). Isto sugere que o problema pode ser tratado classicamente, como pode ser visto a seguir.

1.1.2 Tratamento clássico da magnetização

Classicamente, descrevemos o movimento do momento magnético nuclear sob ação de um campo magnético através do torque \mathbf{T} de \mathbf{B} sobre $\boldsymbol{\mu}$:

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \tag{1.6}$$

Por outro lado, sabemos que o torque é igual à variação do momento angular \mathbf{J} no tempo:

$$\mathbf{T} = \frac{d\mathbf{J}}{dt}$$

\mathbf{J} por sua vez ser escrito em termos de spin nuclear [4]:

$$\mathbf{J} = \hbar\mathbf{I}$$

de forma que:

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

substituindo $\hbar\mathbf{I}$ por $\boldsymbol{\mu}/\gamma$, Eq.1.1, temos:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma\mathbf{B} \tag{1.7}$$

A observação do fenômeno da RMN envolve aplicação de um campo magnético oscilante $\mathbf{B}_1(t)$ ao sistema além do campo estático \mathbf{B}_0 [3]. Para que a descrição do movimento dos spins nucleares seja simplificada na presença dos campos \mathbf{B}_0 e $\mathbf{B}_1(t)$, é interessante que adotemos o referencial girante, Fig.1-3 : um sistema de coordenadas (x', y', z) com velocidade angular ω num referencial estacionário (x, y, z) .

Considerando um vetor \mathbf{F} no sistema de coordenadas girante, temos que a relação entre as derivadas de \mathbf{F} nos dois sistemas é [4]:

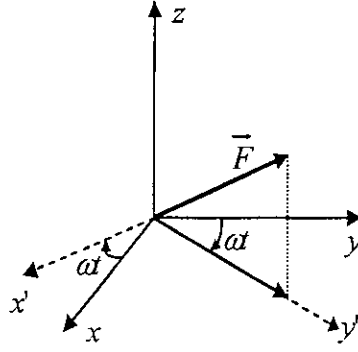


Figura 1-3: Referencial girante

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = \frac{\delta\mathbf{F}}{\delta t} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{F}$$

Substituindo o vetor \mathbf{F} pelo vetor momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}$, obtemos:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\mu} \quad (1.8)$$

Igualando as equações 1.7 e 1.8.

$$\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times (\boldsymbol{\omega} + \gamma\mathbf{B}) = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma\mathbf{B}_{efetivo}) \quad (1.9)$$

onde $\mathbf{B}_{efetivo}$ é a soma do campo estático \mathbf{B} com o campo *fictício* $\boldsymbol{\omega}/\gamma$ que surge devido à mudança para o referencial girante:

$$\mathbf{B}_{efetivo} = \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \mathbf{B}$$

Este formalismo pode ser utilizado para eliminarmos a dependência temporal do

campo oscilante $B_1(t)$, normalmente escrito como [4]:

$$B_1(t) = B_1(i \cos \omega_z t + j \sin \omega_z t) \quad (1.10)$$

sendo ω_z a componente de ω ao longo do eixo z .

No referencial que gira com a frequência $\Omega = \omega_z \mathbf{k}$, o campo $B_{efetivo}$ adquire a seguinte forma [4] (Fig.1-4):

$$B_{efetivo} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i} \quad (1.11)$$

A componente \mathbf{k} do campo $B_{efetivo}$ se anula para $B_0 = \omega/\gamma$. Esta é a condição de ressonância do sistema.

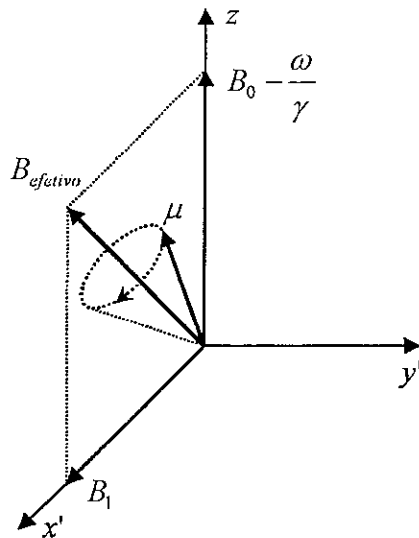


Figura 1-4: Movimento de precessão de μ em torno de $B_{efetivo}$ após a mudança de referencial.

Para um sistema com magnetização nuclear, em que a magnetização resultante é a soma dos momentos magnéticos em dada direção por unidade de volume, temos:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i$$

Com isto, Eq.1.7 se torna:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \gamma \mathbf{B} \quad (1.12)$$

e Eq.1.9:

$$\frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} = \mathbf{M} \times \gamma \mathbf{B}_{efetivo} \quad (1.13)$$

1.1.3 Magnetização sob a ação de campos magnéticos: Equações de Bloch

Na presença do campo estático \mathbf{B}_0 e do campo oscilante \mathbf{B}_1 , a magnetização \mathbf{M} varia com o tempo, em grandeza e em orientação (devido à precessão em torno de \mathbf{B}_0). Varia também em função de um fenômeno conhecido com relaxação magnética [3].

Em 1946 foi proposta por Bloch uma equação fenomenológica que descreve o comportamento da magnetização em função de um parâmetro temporal τ . Ele postulou a existência de duas constantes, T_1 e T_2 , ligadas à variação da magnetização ao longo do eixo z e no plano xy , respectivamente. Tais constantes são conhecidas com tempos de relaxação magnética longitudinal (T_1) e transversal (T_2). Em geral $T_1 > T_2$, mas nos metais normalmente $T_1 \gg T_2$.

Na ausência de \mathbf{B}_1 e com o sistema em equilíbrio térmico, a magnetização \mathbf{M}_0 se encontra alinhada ao campo \mathbf{B}_0 segundo o eixo z . Na presença de \mathbf{B}_1 , tem-se $\mathbf{M} \neq \mathbf{M}_0$. Quando \mathbf{B}_1 é desligado, o fenômeno da relaxação tende a tornar $\mathbf{M} = \mathbf{M}_0$, isto é, $M_z = M_0$ e $M_x = M_y = 0$.

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (1.14a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (1.14b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (1.14c)$$

A variação de M_z dada por $1/T_1$ não tem que ser igual à das componente em x e em y , que variam em função de $1/T_2$. Ao aplicarmos um pulso de r.f. (B_1) no plano xy , a magnetização que estava alinhada ao eixo z , gira de 90 graus e começa um movimento de precessão. A Fig.1-5 ilustra o comportamento da magnetização (no referencial girante) após a aplicação do pulso de $\pi/2$.

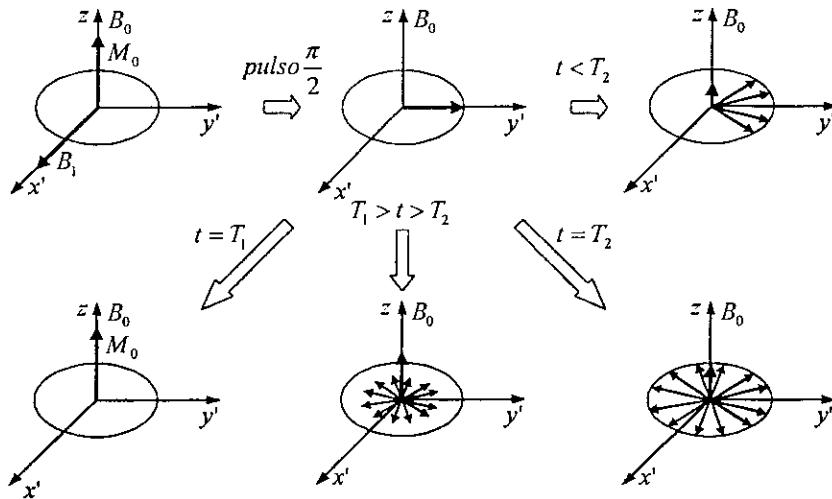


Figura 1-5: Variação da magnetização devido à aplicação do campo oscilante B_1 .

Partindo das Eqs.1.14, encontramos uma variação temporal exponencial das componentes M_x , M_y e M_z , tendendo a seus respectivos valores de equilíbrio, $M_x = M_y = 0$ e $M_z = M_0$:

$$M_x(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (1.15a)$$

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (1.15b)$$

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right)\right) \quad (1.15c)$$

ou ainda:

$$M_T(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (1.16)$$

$$M_L(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right)\right) \quad (1.17)$$

sendo M_T e M_L a magnetização transversal e longitudinal ao eixo z , respectivamente.

Adicionando os termos de relaxação magnética à Eq.1.12, obtemos um conjunto de equações conhecidas com *Equações de Bloch*, que descrevem o comportamento da magnetização em função dos campos \mathbf{B}_0 e \mathbf{B}_1 , e das constantes T_1 e T_2 .

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{[M_z - M_0] \mathbf{k}}{T_1} \quad (1.18)$$

substituindo \mathbf{B} por $\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)$, onde: $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{k}$ e $\mathbf{B}_1(t) = B_1(\mathbf{i} \cos \omega_z t + \mathbf{j} \sin \omega_z t)$, obtemos[3]:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 - \gamma M_z B_1 \sin \omega t - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.19a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma M_z B_1 \cos \omega t - \gamma M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.19b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma M_x B_1 \sin \omega t - \gamma M_y B_1 \cos \omega t - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.19c)$$

No referencial girante o campo B, da Eq.1.18, adquire a forma do campo $B_{efetivo}$, Eq.1.11, descrito anteriormente. Com a substituição, as equações de Bloch, no referencial girante, se tornam:

$$\frac{dM'_x}{dt} = (\omega_0 - \omega)M'_y - \frac{M'_x}{T_2} \quad (1.20a)$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = (\omega_0 - \omega)M'_x + \gamma M'_z B_1 - \frac{M'_y}{T_2} \quad (1.20b)$$

$$\frac{dM'_z}{dt} = -\gamma M'_y B_1 - \frac{M'_z - M_0}{T_1} \quad (1.20c)$$

onde $\omega_0 = \gamma B_0$ (*freqüência de Larmor*).

No regime estacionário:

$$\frac{dM'_x}{dt} = \frac{dM'_y}{dt} = \frac{dM'_z}{dt} = 0$$

e as equações de Bloch têm soluções [3]:

$$M'_x = M_0 \frac{\gamma B_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (1.21a)$$

$$M'_y = M_0 \frac{\gamma B_1 T^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (1.21b)$$

$$M'_z = M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (1.21c)$$

A Fig.1-6 mostra a variação da magnetização (M'_x e M'_y), em torno da condição de ressonância ($\omega_0 = \omega$), prevista pelas equações de Bloch (Eqs.1.21) quando $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$.

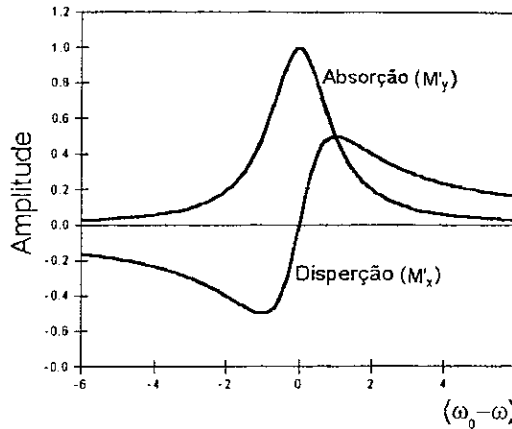


Figura 1-6: Forma lorentziana das linhas de absorção e dispersão.

1.2 A técnica de RMN Pulsada

O uso da técnica de Ressonância Magnética Nuclear pulsada baseia-se na aplicação de pulsos de r.f. de alta potência e de curta duração [5], Fig.1-7, e na medição de um sinal transiente vindo da amostra em análise, denominado *eco de spin*.

Para o estudo de materiais magnéticos metálicos, τ_p tem largura típica de $1\mu s$ e $\Delta\tau_p$ de dezenas de μs [3].

Na Fig.1-8 observamos as etapas para formação do sinal transiente de resposta da amostra (*eco de spin*).

Inicialmente o sistema está em equilíbrio termodinâmico e a magnetização é paralela ao campo estático B_0 . Em "A" é aplicado o pulso de r.f. de $\pi/2$, com frequência de r.f. igual à frequência de Larmor (ω_0) do material em estudo. Esta é a condição para que haja ressonância, retirando o sistema do equilíbrio. A magnetização que estava alinhada

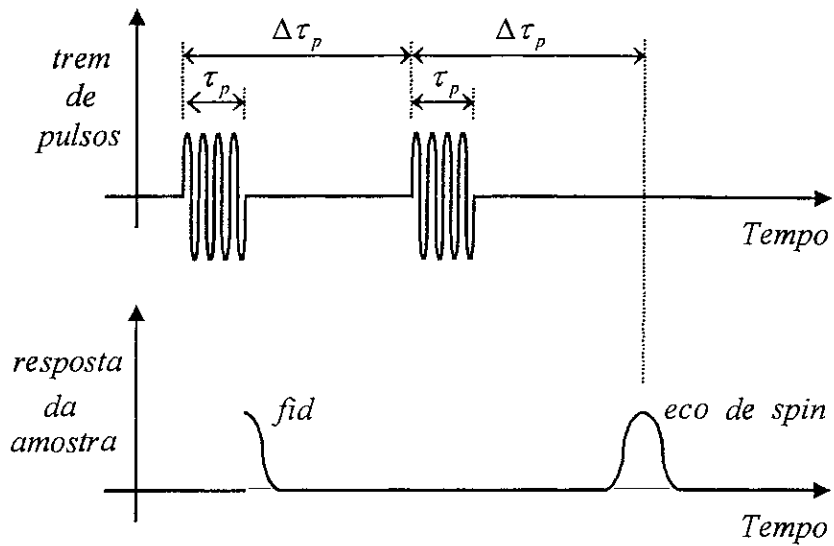


Figura 1-7: Sequência de pulsos típica para obtenção do *eco de spin*.

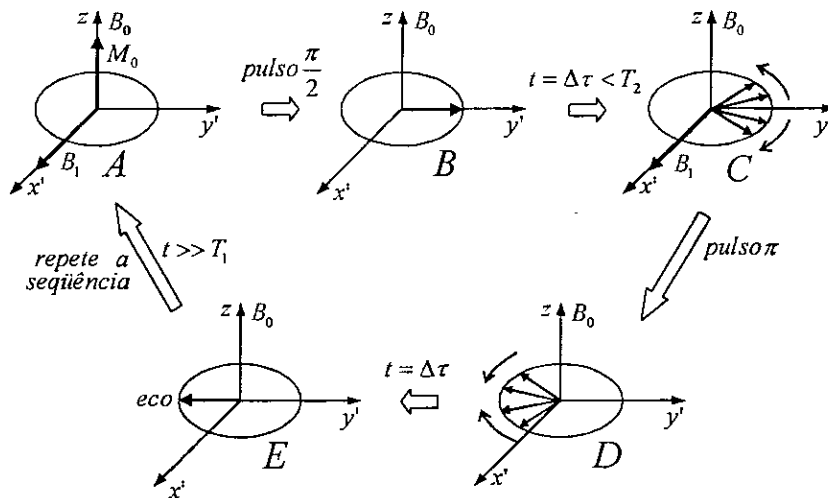


Figura 1-8: Formação do *eco de spin*.

com o eixo z , agora está no plano xy , apontado para a direção y ortogonal a B_0 e a B_1 . Após a aplicação do primeiro pulso, observa-se um sinal induzido na bobina (*FID* - do inglês *Free induction decay*), ilustrado na Fig.1-7.

O campo magnético B_0 não é completamente homogêneo, isto é, núcleos diferentes sentem campos diferentes. No referencial girante o plano cartesiano xy gira com velocidade igual a ω . Segundo a Eq.1.5 núcleos que sentem campos diferentes giram com velocidades angulares diferentes. Este fato é ilustrado em “*C*”, onde alguns núcleos precessionam com velocidades maiores e outros com velocidades menores, causando um espalhamento em “*leque*” de momentos magnéticos no plano xy (transversal a B_0).

Após um tempo igual a $\Delta\tau$, não maior que T_2 , aplica-se um segundo pulso (denominado π); este pulso causa uma rotação de 180 graus nos elementos de magnetização que precessionam no plano xy , “*D*”. Devido ao fato de os núcleos continuarem sentindo o mesmo campo B_0 , após a aplicação do segundo pulso, continuam precessionando no mesmo sentido. Decorrido um tempo aproximadamente igual a $2\Delta\tau$, os elementos de magnetização se refocalizam no semi eixo $-y'$, “*E*”. Na bobina surge um sinal transiente denominado *eco de spin*. Após um tempo muito maior do que T_1 , condição necessária para que o sistema retorne ao equilíbrio, repete-se a seqüência de pulsos.

Os materiais estudados no laboratório de RMN do CBPF são compostos magnéticos metálicos, isto é, já possuem um ordenamento magnético. Neste caso o campo estático B_0 é intrínseco ao material, dispensando a aplicação de um campo estático externo, como acontece com materiais não magnéticos.

1.2.1 Espectroscopia de RMN

Os espectros de ressonância magnética nuclear podem ser comparados com o levantamento da curva de resposta em frequência de um circuito eletrônico, sendo que neste caso o “*circuito eletrônico*” é o material magnético em análise.

Inicialmente são ajustados alguns parâmetros como a seqüência de pulsos e o nível de potência da r.f. Em seguida é feito um varrido em frequência, onde os dados de entrada são: frequência inicial, frequência final e passo em frequência. Para cada frequência é

feita a aquisição do sinal de resposta do material.

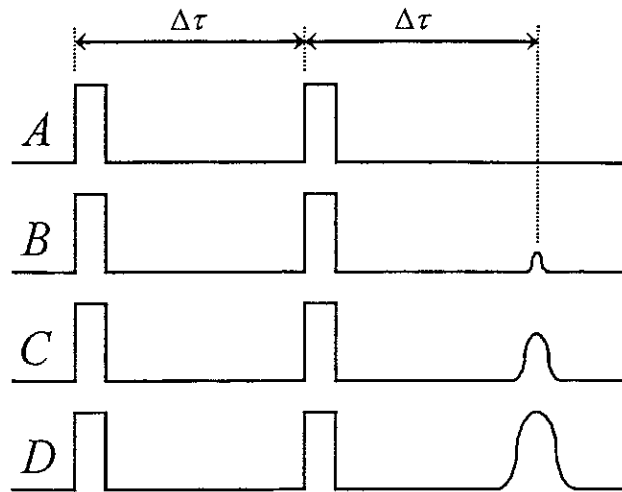


Figura 1-9: Sequência de pulsos típica para medição de espectros de RMN.

O parâmetro variável na medição de espectros de RMN é a frequência da r.f. Na Fig.1-9 cada aquisição (“A,B,C,D”) é feita com uma frequência de excitação diferente. Em “A” a frequência de excitação está longe da frequência de ressonância do material, caracterizada pelo sinal de resposta da amostra (*eco de spin*). A frequência de ressonância de um material é caracterizada como o ponto de maior amplitude no espectro de RMN. Nas sequências “B” e “C” há o aparecimento de um sinal, o que indica que o sistema está próximo da linha central da ressonância. Se a maior amplitude no espectro de RMN ocorrer na sequência “D”, esta frequência será a de ressonância. Após terminado o experimento, é feito um ajuste na curva obtida a fim de determinar outros parâmetro importantes, como a largura em frequência da altura média, semelhante à banda passante de um circuito eletrônico do tipo passa-faixa.

Um espectro pode ter várias linhas de ressonância, correspondentes, por exemplo, a diferentes sítios cristalográficos no composto estudado [3]. A forma do espectro é utilizada para caracterização deste composto.

1.2.2 Relaxação magnética transversal (T_2)

Após a aplicação de um pulso de r.f. de $\pi/2$, a magnetização que estava em equilíbrio, alinhada na direção z , é girada para o plano xy . Devido à inhomogeneidade do campo estático e ao movimento de precessão, os elementos de magnetização iniciam um movimento, onde a componente transversal da magnetização tende a se anular. Quando os elementos de magnetização já estão completamente espalhados no plano, praticamente não existe mais componente transversal da magnetização. Em geral, quanto maior o tempo $\Delta\tau$, menor será o *eco* obtido, devido à relaxação transversal, caracterizada pelo tempo T_2 . Caso o tempo de espera antes de aplicar o segundo pulso de r.f. seja maior que o tempo de relaxação transversal do material, será impossível a refocalização dos elementos de magnetização; com isso não será possível a observação do sinal de resposta da amostra.

Para medição de T_2 é feita a variação da separação entre o primeiro e o segundo pulso, como ilustrado na Fig.1-10.

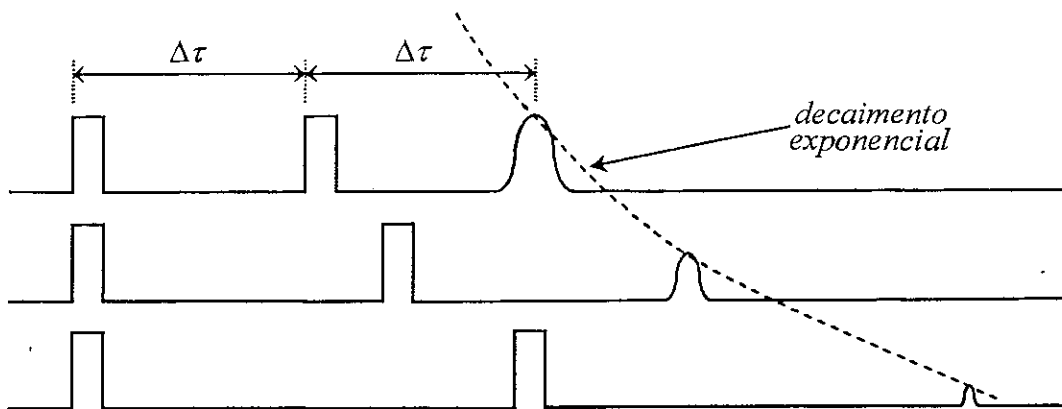


Figura 1-10: Sequência típica para obtenção do tempo de relaxação transversal (T_2).

Os experimentos de T_2 são normalmente feitos com o gerador de r.f. sintonizado na frequência de ressonância do material. Na Fig.1-10 é ilustrado que quanto maior for a separação entre os pulsos ($\Delta\tau$), menor será a amplitude do sinal da amostra.

Nos experimentos de tempo de relaxação, o gráfico obtido é do tipo *Tempo vs Amplitude*. Após o fim do experimento é feito um ajuste na curva obtida; no caso de T_2 com uma exponencial decrescente, onde se obtém o tempo de relaxação transversal do material. O gráfico relativo ao tempo de relaxação transversal tem uma forma exponencial [3], como indica a Eq.1.16

1.2.3 Relaxação magnética longitudinal (T_1)

Na medição de T_1 aplica-se inicialmente um pulso de $\pi/2$, anulando a magnetização longitudinal. Após a aplicação do pulso de r.f. a componente longitudinal da magnetização tende a se alinhar ao eixo z . Antes que essa componente atinja o seu valor de equilíbrio (M_0) aplica-se uma seqüência de mais dois pulsos, $\pi/2$ e π (Fig.1-8), com o objetivo de obter um *eco de spin* com a componente de magnetização longitudinal, antes que esta atinja seu valor de equilíbrio.

Para a medição de espectro de RMN e do tempo de relaxação transversal, é importante que o tempo de repetição da seqüência de pulsos (ítem “E” da Fig.1-8) seja maior que T_1 ; esta condição garantirá que o material estará em equilíbrio termodinâmico no momento da repetição da seqüência de pulsos. Caso o material não tenha retornado ao equilíbrio (tempo de repetição do experimento menor que o tempo de relaxação longitudinal do material), antes da aplicação da seqüência de pulsos seguinte, o resultado será um sinal com amplitude menor que a amplitude máxima; isto se deve ao fato de a magnetização longitudinal não ser igual a M_0 , e sim uma fração de M_0 .

Os experimentos de T_1 são normalmente feitos com o gerador de r.f. sintonizado na freqüência de ressonância do material, e com a separação entre o segundo e o terceiro pulso fixa. Na Fig.1-11 é ilustrado que quanto menor for a separação entre o primeiro e o segundo pulso de r.f., menor será a amplitude do sinal adquirido (*eco de spin*). Isto se deve ao fato de os spins não estarem completamente relaxados. Desta forma, quanto maior for a separação entre os dois primeiros pulsos, maior será a componente longitudinal da magnetização, e com isso, maior será a amplitude do sinal transiente da amostra.

Novamente o gráfico obtido é do tipo *Tempo vs Amplitude*, sendo que desta vez o

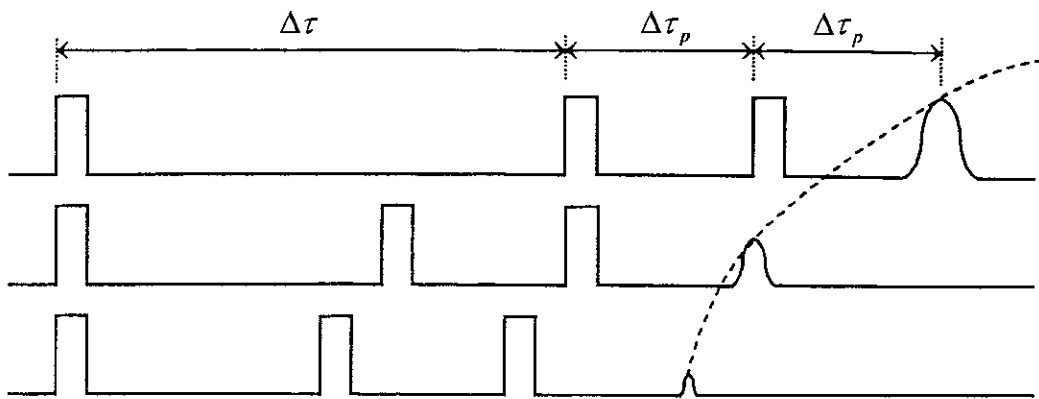


Figura 1-11: Seqüência típica para obtenção do tempo de relaxação longitudinal (T_1)

comportamento será de acordo com a Eq.1.17.

Capítulo 2

Arquitetura de um espectrômetro de RMN Pulsada

Podemos encontrar na literatura diferentes arquiteturas de espectrômetros de RMN, alguns operando em modo contínuo (*cw - continuous wave*) [6] e outros em modo pulsado [6, 7].

A Ref.[6] descreve um espectrômetro que pode operar tanto no modo contínuo quanto no pulsado, na faixa de frequência de 10 - 1000 MHz. Tal espectrômetro foi concebido para o estudo de materiais ferromagnéticos. Seguindo a mesma linha, o trabalho [7] apresenta um espectrômetro de RMN Pulsada heteródino [5, 8], com frequência intermediária de 350 MHz.

No presente capítulo daremos ênfase à arquitetura de espectrômetros de RMN Pulsada a campo zero, pois estes apresentam maior aplicabilidade [5], para o estudo de materiais magnéticos, nos quais o campo **B** estático (vide capítulo anterior) é intrínseco ao material (campo hiperfino).

Em geral os espectrômetros de RMN Pulsada podem ser divididos em três módulos distintos, Fig.2-1.

- transmissor
- receptor

- duplexador

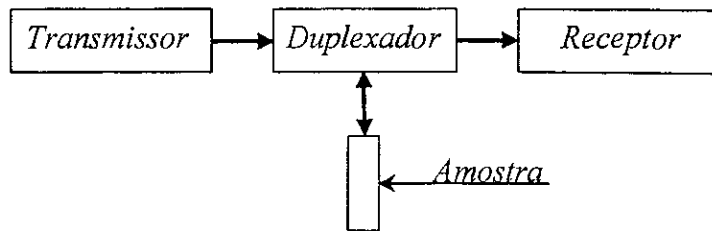


Figura 2-1: Diagrama de blocos de um Espectrômetro de RMN.

Podemos fazer uma analogia entre um sistema de rádio AM (Amplitude Modulada) e um espectrômetro de RMN. No rádio, o sinal que se deseja transmitir (informação) modula uma frequência mais elevada (portadora) na faixa de r.f. A portadora modulada (forma de onda modulada) é então emitida, sendo detectada por um receptor de sinal AM sintonizado na frequência da portadora. No receptor ocorre a demodulação do sinal detectado (portadora modulada) e, após amplificação, a mensagem pode ser enviada para um alto-falante.

No caso da RMN a frequência da portadora é variada, e no centro da linha ela é a *frequência de Larmor* e a informação (sinal de baixa frequência que modula a portadora) é o *eco de spin*, no método de excitação *spin-echo* [5].

Nas seções seguintes as principais partes de um espectrômetro de RMN Pulsada serão apresentadas.

2.1 Transmissor

Um transmissor básico é composto por um gerador de r.f. (sintetizador), um gerador de pulsos e um modulador (multiplicador), Fig.2-2.

A modulação AM translada o espectro de frequência do sinal a ser transmitido $m(t)$, multiplicando-o por um sinal senoidal com frequência igual à translação desejada $\cos(\omega_p t)$. O sinal de saída $m(t) \cos(\omega_p t)$ possui a seguinte representação em frequência [8], Fig.2-3:

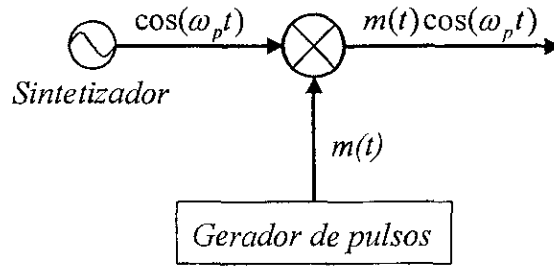


Figura 2-2: Esquema simplificado de um transmissor

$$m(t) \cos(\omega_p t) \quad \mathcal{TF} \quad \frac{1}{2} [M(\omega + \omega_p) + M(\omega - \omega_p)] \quad (2.22)$$

O sinal $\cos(\omega_p t)$ é chamado de portadora. A multiplicação de $m(t)$ por $\cos(\omega_p t)$ é equivalente à variação da amplitude da portadora, proporcionalmente a $m(t)$. A portadora $\cos(\omega_p t)$ é modulada pelo sinal $m(t)$. Então o sinal $m(t)$ é o sinal modulante e a portadora $\cos(\omega_p t)$ é o sinal a ser modulado.

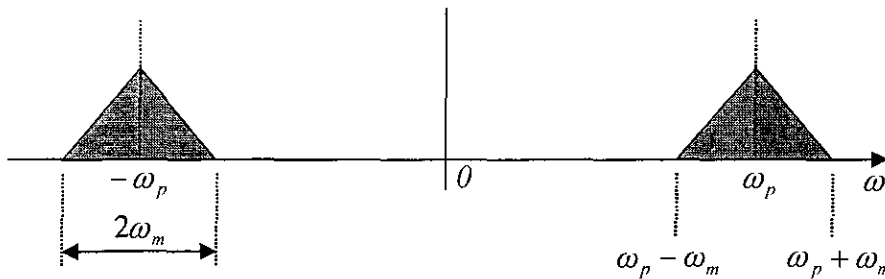


Figura 2-3: Representação freqüencial (espectro) da r.f. modulada $m(t) \cos(\omega_p t)$.

O espectro em freqüência mostrado na Fig.2-3 é apenas uma ilustração da faixa de excitação em freqüência, para um sinal modulante qualquer $m(t)$. Se considerarmos $m(t)$ sendo um pulso quadrado, sua representação no domínio das freqüências será uma função *sinc* [8]: $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$

A Eq.2.22 nos mostra que ao multiplicarmos os pulsos $m(t)$ pela r.f. $\cos(\omega_p t)$, obtemos uma faixa de excitação (dependente da largura do pulso) em torno da frequência do gerador de r.f. ω_p .

Definindo $m(t)$ como um pulso de largura τ , temos:

$$m(t) = G_\tau(t)$$

e, sua Transformada de Fourier [8]:

$$G_\tau(t) \xrightarrow{TF} \tau \frac{\sin\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\frac{\omega\tau}{2}}$$

isto é, um pulso quadrado no domínio do tempo corresponde a uma *sinc* no domínio da frequência.

Com isto, quando modulamos uma portadora com frequência ω_p com um pulso de largura τ temos, no domínio das frequências, uma *sinc* de largura $\frac{2}{\tau} (2\omega_m)$ centrada em ω_p . Além das demais faixas de frequências dadas pelo comportamento ondulatório da função *sinc*.

Para retirarmos os spins nucleares da condição de equilíbrio, devemos aplicar sobre uma bobina, dentro da qual está colocada a amostra, uma seqüência de pulsos de r.f. de alta potência (dezenas de watts) com uma frequência $\omega = \omega_0$, igual à frequência de ressonância dos spins no campo magnético, Eq.1.5.

Os pulsos de r.f. têm duração determinada pelo gerador de pulsos. Estes são produzidos modulando a r.f., proveniente do sintetizador, com os pulsos oriundos do gerador de pulsos, Fig.2-2.

2.2 Receptor

Aproveitando a analogia com os receptores de rádio AM, os receptores de RMN consistem de módulos de amplificação e detecção (extração da portadora, pois apenas a envoltória do sinal é de interesse) do sinal adquirido.

A Fig.2-4 ilustra um módulo de demodulação em quadratura. A técnica de demodulação em quadratura é bastante útil para retirar a dependência da fase no sinal adquirido [8].

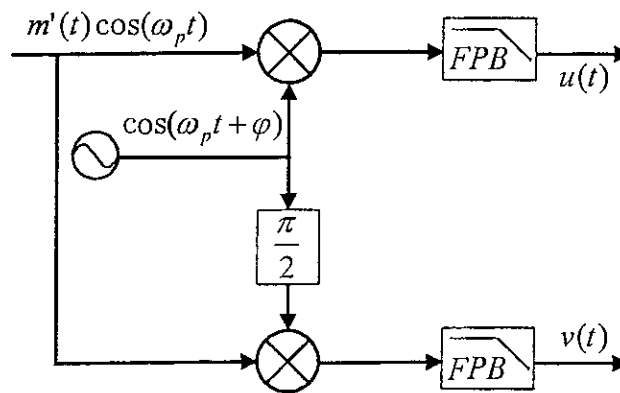


Figura 2-4: Receptor em quadratura

Na Fig.2-4 φ representa a diferença de fase entre a portadora $\cos(\omega_p t)$ e o sinal de resposta da amostra $m'(t) \cos(\omega t)$. Na técnica de RMN pulsada o sinal de interesse, *eco de spin*; está contido em $m'(t)$ ¹. *FPB* é um Filtro Passa-Baixa que elimina a componente de alta frequência (portadora) $\cos(\omega_p t)$. As saídas $u(t)$ e $v(t)$ são chamados de sinais em *fase* e *quadratura*, respectivamente.

A frequência da portadora *local* deve ser idêntica à da portadora no transmissor. Qualquer discrepância entre as frequências da portadora no transmissor e no receptor (portadora *local*) origina distorção na saída do detector [8]. No caso dos receptores de RMN não precisamos nos preocupar com a variação da frequência, pois a saída do gerador

¹Além do *eco de spin* o sinal $m'(t)$ é composto também pelos pulsos de r.f.

de r.f. é dividida entre os módulos de transmissão e recepção. Assim, podemos garantir que não há diferença entre as frequências nos módulos.

A diferença de fase φ entre o transmissor e o receptor não afeta a detecção do sinal, pois a recepção é feita em quadratura. Com os sinais $u(t)$ e $v(t)$ podemos recompor o sinal detectado.

A detecção síncrona é conseguida, multiplicando o sinal recebido $m'(t) \cos(\omega_p t)$ pela referência $\cos(\omega_p t + \varphi)$ (portadora *local*) e passando-se o produto através de um filtro passa-baixa, como ilustra a Fig.2-4. O produto entre o sinal recebido e a portadora local, no braço superior $u(t)$, é dado por:

$$m'(t) \cos(\omega_p t) \cos(\omega_p t + \varphi) = \frac{1}{2} m'(t) [\cos(\varphi) + \cos(2\omega_p t + \varphi)] \quad (2.23)$$

O segundo termo no membro direito representa o sinal com o espectro centrado em alta frequência $2\omega_p$, que é eliminado por um *FPB*, Fig. 2-5.

A saída do filtro é dada por:

$$u(t) = \frac{1}{2} m'(t) \cos(\varphi) \quad (2.24)$$

analogamente,

$$v(t) = \frac{1}{2} m'(t) \sin(\varphi) \quad (2.25)$$

Se $\varphi = 0$, isto é, fase da portadora no transmissor igual à fase no receptor, temos:

$$u(t) = \frac{1}{2} m'(t)$$

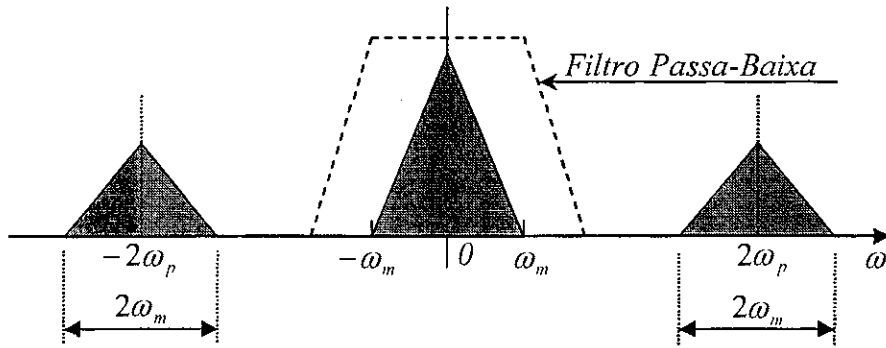


Figura 2-5: Representação freqüencial da Eq.2.23. Onde $2\omega_m$ representa a *banda* (largura em freqüência) do sinal $m'(t)$. O *FPB* elimina o sinal de alta freqüência $2\omega_p$.

e:

$$v(t) = 0$$

A defasagem entre os módulos, φ , está relacionada com a defasagem do sinal no cabo (coaxial de 50Ω). Sendo o comprimento do cabo fixo e a velocidade de propagação do sinal no cabo constante, então φ varia linearmente com a freqüência. A variação de φ só é percebida quando o espectro do material em análise é de banda larga (diversos MHz). Para espectros estreitos, como no caso de amostras líquidas, φ permanece praticamente constante.

É importante citar que as Eqs. 2.24 e 2.25 serão verdadeiras se a diferença de fase entre os braços $u(t)$ e $v(t)$ for exatamente de $\pi/2$ e se o ganho for igual em ambos lados. Caso essas condições não sejam satisfeitas poderão ocorrer oscilações no espectro após a combinação de $u(t)$ e $v(t)$.

2.3 Duplexador

Este dispositivo tem a função de direcionar o sinal oriundo do transmissor para a amostra, durante o intervalo de excitação (duração dos pulsos de r.f.). Após este tempo, o sinal de retorno da amostra (*eco de spin*) é então direcionado para o receptor, caso as condições de ressonância sejam favoráveis.

Existem diversos tipos de duplexadores. As principais características estão ligadas à sua banda de operação (faixa de frequência) e à dinâmica (Ativos ou Passivos). No caso dos ativos, a velocidade de chaveamento e a potência de r.f. na qual este pode operar são fatores correlacionados que os caracterizam.

Na Fig.2-7 apresentamos o esquema de um duplexador passivo construído com diodos cruzados, Fig.2-6, e cabos de comprimento de $\lambda/4$ (cabos $\lambda/4$), onde λ é o comprimento de onda da r.f., numa dada frequência, no interior no cabo coaxial.

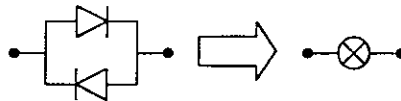


Figura 2-6: Representação gráfica de um par de diodos cruzados

O diodo cruzado é formado por um par de diodos ligados com arranjo antiparalelo. Tal configuração impede que sinais inferiores à barreira de potencial do diodo em uso (tipicamente 0,5 volts) atravessem de um lado ao outro do circuito. Este arranjo (diodos cruzados) funciona como uma chave, que está fechada para sinais superiores a 0,5 V (durante a aplicação dos pulsos de r.f.) e aberta para tensões inferiores.

O cabo $\lambda/4$ atua como um transformador de impedância, sendo sua transformação dada por:

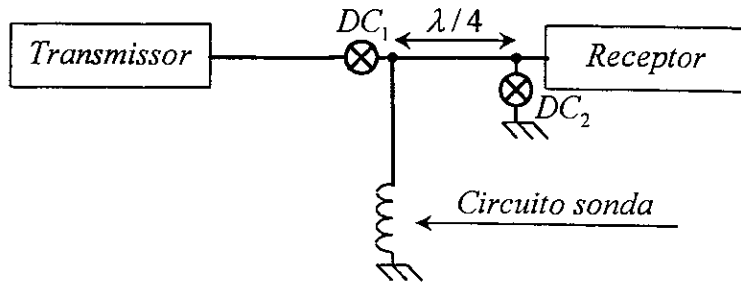


Figura 2-7: Esquema de um duplexador passivo construído com diodos cruzados e cabos $\lambda/4$.

$$Z_e Z_s = |Z|^2 \quad (2.26)$$

onde Z_e e Z_s são as impedâncias de entrada e saída e Z é a impedância do cabo coaxial, em geral 50Ω .

Durante a aplicação dos pulsos, ambas as chaves estão fechadas, Fig.2-7. Logo, caso não fosse utilizado cabo com comprimento de $\lambda/4$, grande parte da potência oriunda do transmissor incidiria no segundo par de diodos cruzados (DC_2), e não sobre o circuito sonda. Com o uso de tal cabo, a baixa impedância no par de diodos cruzados DC_2 é transformada para um valor elevado pelo cabo $\lambda/4$ (Eq.2.26), concentrando a potência do transmissor no circuito sonda. Durante a ausência de pulsos de r.f. ambas as chaves estão abertas, e o transmissor está isolado. Assim, qualquer tensão residual (ruído) gerada pelo transmissor é atenuada.

Um inconveniente deste circuito é que o cabo $\lambda/4$ só funciona como tal numa gama de frequências até 10% em torno da sua frequência característica [5]. Esta é uma boa solução para excitação em banda estreita.

Retirando-se o par de diodos DC_2 este circuito pode ser utilizado para aplicações de banda larga. No entanto, grande parte da potência de r.f. será desperdiçada no pré-

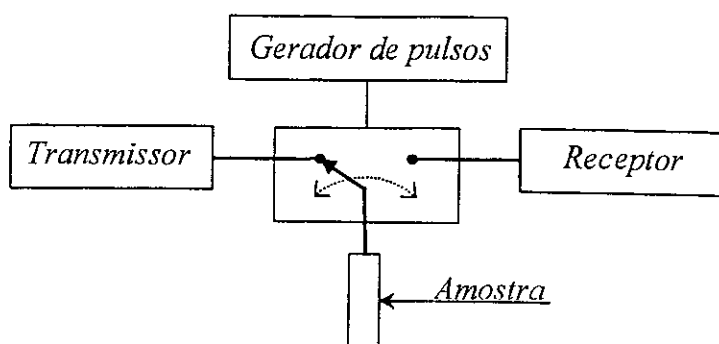


Figura 2-8: Representação de um duplexador ativo.

amplificador (que deve suportar tal potência). Neste caso o par de diodos DC_1 tem a função de impedir que o fraco sinal de resposta da amostra (da ordem de microvolts) vá em direção à saída do amplificador de potência, que possui baixa impedância.

A melhor solução para a aplicação em banda larga é o uso de duplexador ativo, Fig.2-8. Este duplexador é controlado pelo gerador de pulsos. Os pulsos de r.f. são direcionados para a amostra durante a excitação. Após o intervalo de tempo dos pulsos o duplexador abre a conexão com o transmissor e fecha com o receptor.

Tais duplexadores devem possuir alta velocidade de chaveamento e capacidade de suportar elevada potência de r.f., além de apresentar alto isolamento entre o transmissor e receptor durante a aplicação dos pulsos, e baixas perdas durante a recepção do sinal proveniente da amostra. Maiores detalhes sobre o desenvolvimento deste dispositivo serão mostrados mais adiante.

2.4 Gerador de pulsos

Este equipamento é um dispositivo capaz de gerar pulsos, onde as larguras devem ser controladas individualmente, bem como o intervalo de tempo entre as mesmas. Em geral são utilizados nos espectrômetros de RMN geradores de pulsos quadrados, com razão de subida superior a $10 V/\mu s$, mas também podemos encontrar geradores com saídas de

pulsos que seguem a variação temporal da função *sinc* [5].

Na Fig.2-9 está ilustrada uma seqüência de pulsos típica utilizada para o estudo de materias magnéticos. A largura dos pulsos em tais experimentos varia em torno de centenas de nanossegundos, e a separação entre eles de dezenas de microssegundos.

Nos experimentos automáticos de medidas de tempos de relaxação magnética o gerador de pulsos deve ser controlado por computador. O parâmetro variável nesse tipo de medida (separação entre os pulsos) deve ser ajustado com passos da ordem de décimos de microssegundos (no caso de materiais que possuem tempo de relaxação curto).

Mais adiante será apresentado o programador de pulsos que foi desenvolvido neste trabalho.

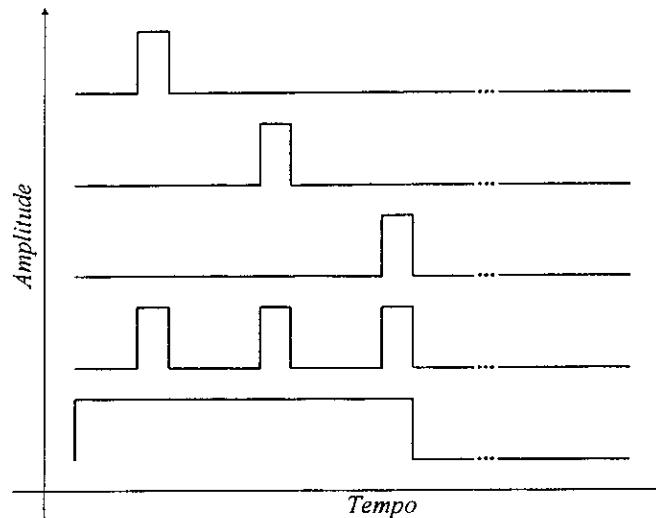


Figura 2-9: Seqüência de pulsos típica.

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo será descrito todo o *hardware* desenvolvido durante esta tese de mestrado. O princípio de funcionamento dos módulos de transmissão e recepção do espectrômetro de RMN pulsada será apresentado com destaque. Assim como o programador de pulsos, o duplexador ativo, os circuitos periféricos (*driver* do atenuador programável, *interface* digital, circuito de soma & inversão de pulsos, e filtro ativo passa-baixas), e o programa de controle e aquisição de dados.

3.1 Espectrômetro de RMN Pulsada de Banda Larga

A Fig.3-1 ilustra o diagrama em blocos do espectrômetro de RMN pulsada de banda larga desenvolvido neste trabalho. Foram utilizados nessa montagem alguns equipamentos comerciais como: um Sintetizador Marconi modelo 2023, um amplificador de potência ENI2100 de 200 watts e um osciloscópio digital TDS 520A (Tektronix). Os blocos coloridos de amarelo e vermelho (circuitos completos ou apenas *driver*, respectivamente) foram desenvolvidos localmente. Os blocos brancos representam equipamentos comerciais.

A foto da placa de circuito impresso que contém o módulo de transmissão e recepção do espectrômetro pode ser vista na Fig.3-2. Este circuito foi desenvolvido em uma placa dupla face de fibra de vidro com 1/32" de espessura, de acordo com as especificações do fabricante dos chips de r.f. (moduladores de r.f., divisores de potência de r.f., etc) [9],

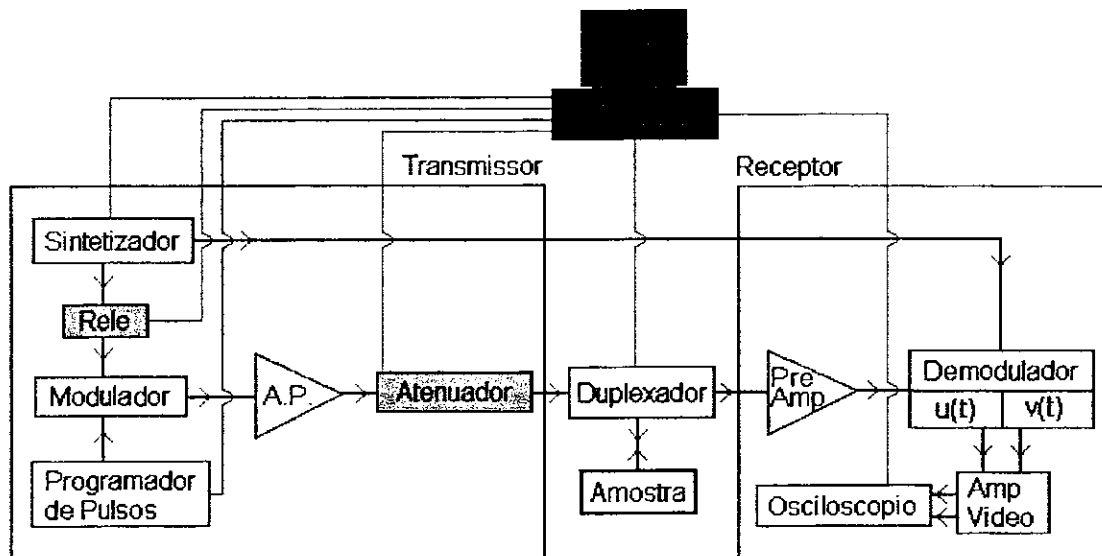


Figura 3-1: Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN Pulsada desenvolvido.

Componente	Quant.	Descrição	Banda (MHz)
MD-149 (M/A-COM)	3	DBM (<i>Double Balanced Mixer</i>)	10-1500
DS-313 (M/A-COM)	2	Divisor de potência	10-2000
JH-139 (M/A-COM)	2	Defasador em quadratura	250-500
SW-215 (M/A-COM)	1	<i>Switch</i>	5-3000
G5Y-254P (OMRON)	1	Relé de radiofrequência	0-900

Tabela 3.1: Componentes utilizados nos módulos de transmissão e recepção do espectrômetro.

com o objetivo de manter a impedância do sistema casada (50Ω) na faixa de frequência de funcionamento do equipamento (250 - 500 MHz).

Os componentes eletrônicos utilizados na confecção da placa de circuito impresso da Fig.3-2 e a descrição de cada um deles estão listados na tabela 3.1.

Após a amplificação (Fig.3-1), os pulsos de r.f. são aplicados em uma bobina, criando o campo B_1 [5] que excita os núcleos presentes na amostra que se quer analisar. Caso as condições de excitação sejam favoráveis, obtemos como resposta à aplicação dos pulsos de r.f. um sinal no domínio do tempo denominado *eco de spin*, que possui amplitude em torno de microvolts. Este sinal é amplificado por um pré-amplificador comercial (LN-2L, 500 MHz, 31 dB de ganho e Figura de ruído de 1 dB, Doty Scientific) e em seguida

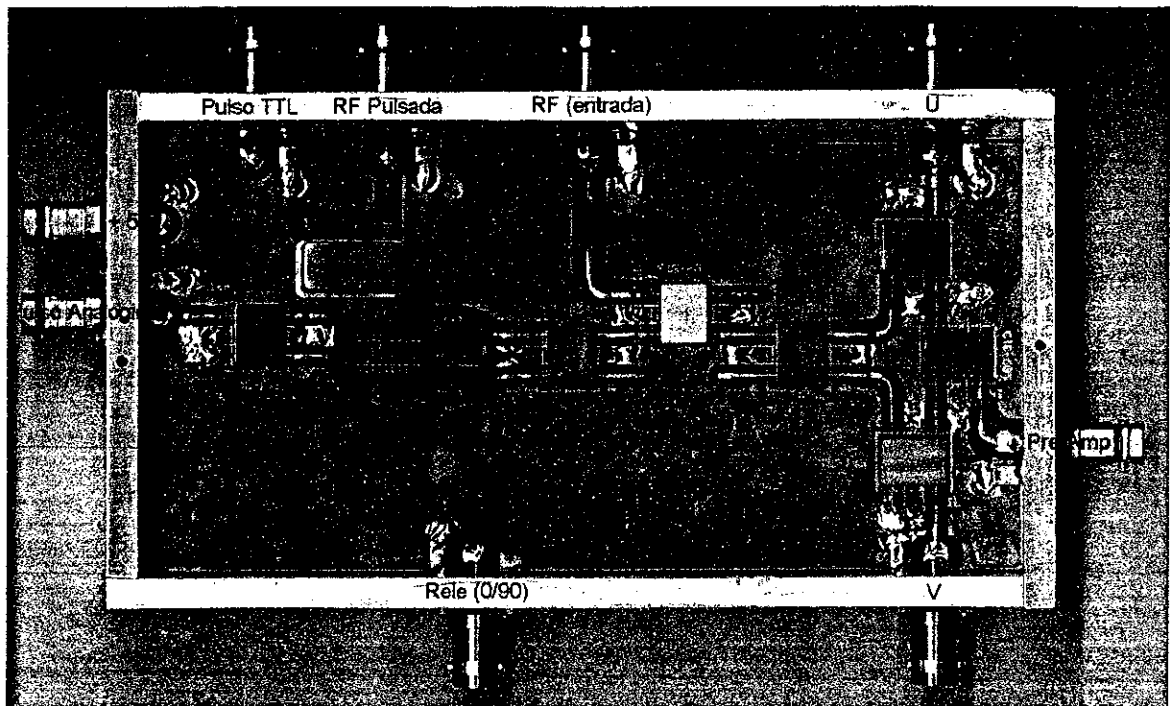


Figura 3-2: Foto do espectrômetro construído (módulos de transmissão e recepção)

demodulado, tomando como referência a frequência de excitação. Após a demodulação os sinais são novamente amplificados, desta vez por um amplificador de vídeo de baixo ruído, desenvolvido localmente, e mostrados em um osciloscópio digital. Um osciloscópio é responsável pela digitalização dos dados para aquisição e análise posterior.

Os sinais digitalizados são transferidos para um computador, que irá processá-los, mostrando os resultados no vídeo. Todo o programa de controle e aquisição de dados foi desenvolvido utilizando a linguagem de programação gráfica *LabVIEW* [10], rodando em um computador (PC) com sistema operacional Windows. O sintetizador (gerador de r.f.) e o osciloscópio (digitalizador de dados) são controlados através de uma interface GPIB (*General Purpose Interface Bus*). O programador de pulsos e o circuito de soma & inversão de pulsos (que será apresentado mais à frente) são controlados via porta paralela do PC.

Nas seções seguintes serão apresentadas em detalhes as diversas partes que constituem o espectrômetro de RMN

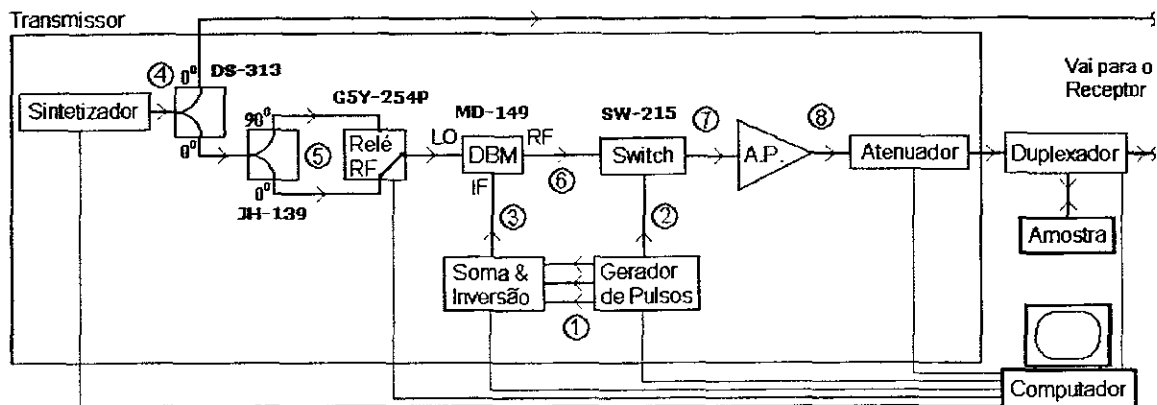


Figura 3-3: Diagrama de blocos detalhando o módulo de transmissão.

3.1.1 Transmissor

Como descrito no capítulo anterior, em geral, devemos aplicar uma seqüência de pulsos de r.f. de alta potência e curta duração (para o estudo de materiais ferromagnéticos) sobre uma bobina, dentro da qual está colocada a amostra em análise.

Os pulsos de r.f. têm duração determinada pelo programador de pulsos e são produzidos no módulo de transmissão, através da modulação da r.f., oriunda do sintetizador, com os pulsos gerados pelo programador de pulsos, como pode ser visto na Fig. 3-3. Nas medidas de espectroscopia ou de relaxação magnética utilizando a técnica de RMN Pulsada, em geral é gerada uma seqüência de 2 ou 3 pulsos, respectivamente, que irão excitar a amostra que se encontra no interior de uma bobina.

Os pulsos, que são gerados pelo programador de pulsos desenvolvido, têm características TTL e são distribuídos em canais independentes. Tais pulsos são enviados ao circuito de soma e inversão. Este tem a função de inverter a polaridade do pulso no canal selecionado, de acordo com programa de controle do equipamento. Precisamos controlar a fase de cada pulso de r.f. O controle é relativo, e para defasar qualquer pulso de 180° em relação a qualquer outro, basta enviar para o modulador um pulso com polaridade negativa.

A seguir será descrito passo a passo o módulo de transmissão:

1. Dois ou três pulsos, com características da família lógica TTL, são enviados para o circuito de soma e inversão de pulsos. Os pulsos são gerados em canais independentes, e com isso é possível inverter a polaridade de cada um individualmente.
2. Por um outro canal do gerador de pulsos é enviada uma seqüência de dois ou três pulsos, com características TTL, para o chaveador (*switch*).
3. De acordo com o programa de controle, este circuito soma e/ou inverte os pulsos enviados pelo gerador de pulsos. A saída é uma seqüência de pulsos que não possui características TTL, podendo a amplitude de cada pulso ser positiva ou negativa. Isto é feito para inverter a fase de cada pulso (defasagem de 180^0).
4. O sinal de saída do sintetizador tem uma forma de onda senoidal, cuja freqüência é determinada pelo programa de controle, via interface GPIB. Este sinal é dividido em 2 com mesma fase ($0^0/0^0$) e enviado para um divisor de $0^0/90^0$ e também para o módulo de Recepção, com o objetivo de demodular o sinal de resposta da amostra, como será visto mais adiante.
5. Esta parte do transmissor está relacionada com a mudança de fase (0^0 ou 90^0) da freqüência de referência, que tem o objetivo de corrigir erros de ganho nos canais de amplificação e linha de base.
6. Neste ponto temos os pulsos de r.f. O DBM faz a modulação da freqüência oriunda do sintetizador com o trem de pulsos enviado pelo circuito de soma e inversão de pulsos.
7. O chaveador (*switch*) tem o papel de eliminar qualquer sinal indesejado que possa ter ocorrido no processo de modulação. Como por exemplo sinal de r.f. fora do intervalo de aplicação dos pulsos.
8. Após a passagem pelo *switch* o trem de pulsos é enviado a um amplificador de potência. A alta potência é necessária para que se possa retirar os spins nucleares da posição de equilíbrio. É necessário variar a potência dos pulsos de r.f. Isto é feito

variando o valor da atenuação no atenuador programável (0 - 63 dB), via programa de controle e a *interface* desenvolvida.

Após a amplificação, os pulsos de r.f. são enviados ao duplexador ativo, que tem o papel de direcionar toda a potência de r.f. à amostra durante a excitação e isolar o módulo de transmissão durante a recepção do sinal de resposta da amostra (*eco de spin*).

Testes realizados

Com o objetivo de verificar a resposta em frequência deste módulo, foi montado o aparato ilustrado na Fig.3-4. Para tal foi desenvolvido um programa de aquisição de dados que se comunica com o PC através de uma *interface* GPIB.

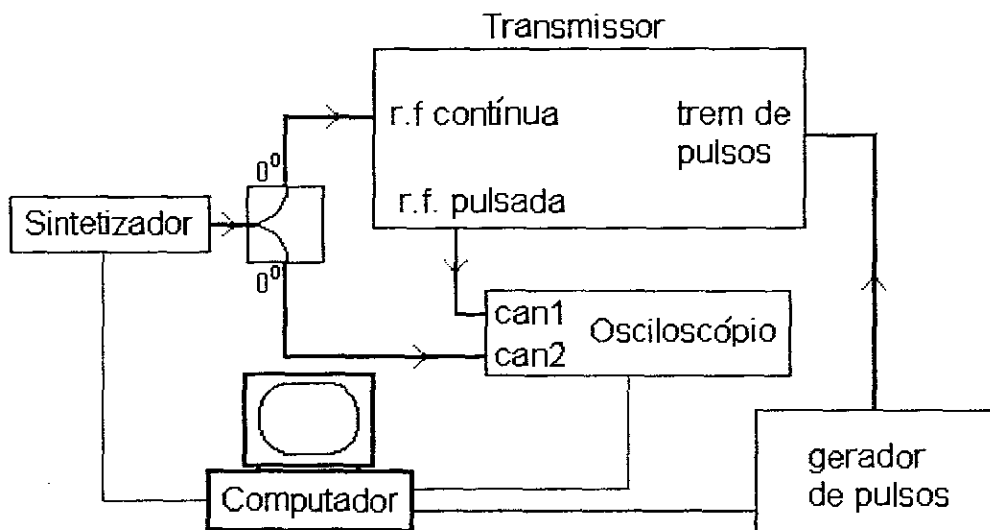


Figura 3-4: Aparato montado para levantamento da curva de resposta em frequência do transmissor.

O transmissor recebe como entrada a r.f. contínua proveniente do sintetizador, um trem de pulsos proveniente do gerador de pulsos, e disponibiliza em sua saída um trem de pulsos de r.f. Através do osciloscópio digital é feita a aquisição da tensão pico a pico (V_{pp}) de ambos os canais (can1 e can2). A relação can1/can2 representa a curva de resposta em frequência deste módulo, Fig3-5.

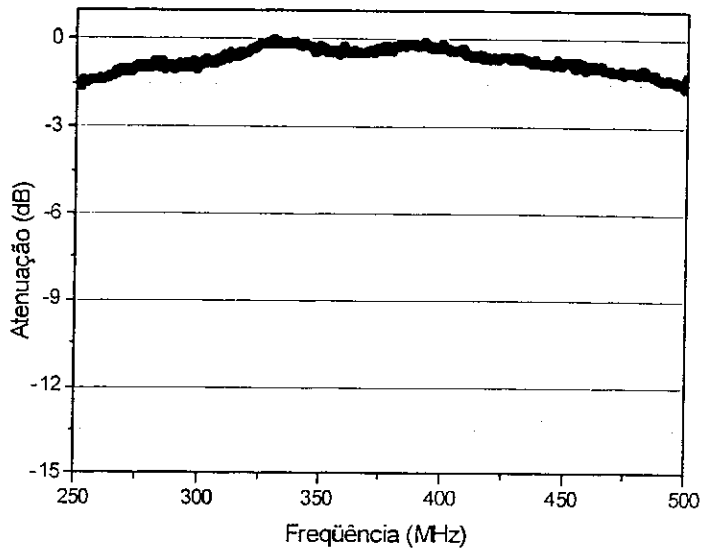


Figura 3-5: Curva de resposta em frequência do transmissor

A banda passante de um circuito eletrônico é definida como a região onde a potência do sinal não cai abaixo da metade, isto é região delimitada pelos pontos de -3 dB. Portanto, verificamos que o módulo de transmissão funciona bem na faixa de frequência para o qual foi projetado.

3.1.2 Receptor

Os spins excitados pelos pulsos de r.f. induzem um sinal na bobina, cuja frequência é igual à frequência de ressonância dos mesmos. A amplitude deste sinal é muito baixa (microvolts), necessitando de amplificação. Cada nuclídeo num dado campo possui uma frequência de ressonância característica, assim podemos analisar compostos nas mais variadas frequências, respeitando a banda do espectrômetro (250 - 500 MHz).

A amplificação é feita inicialmente por um pré-amplificador (LN-2L, 500 MHz, 31 dB de ganho e Figura de ruído de 1 dB, Doty Scientific). Após esta amplificação, o sinal é demodulado, onde obtemos a informação de interesse, que é a envoltória, também

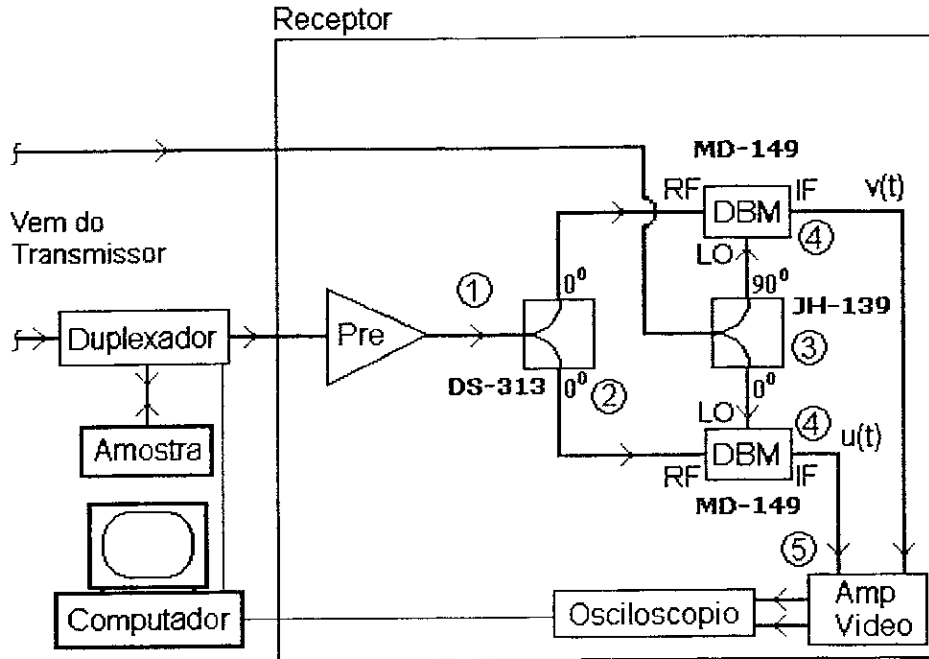


Figura 3-6: Diagrama de blocos detalhando do módulo de recepção.

conhecida como *eco de spin*. A segunda amplificação do sinal, agora demodulado, é feita por um amplificador de vídeo (na realidade um filtro ativo passa baixa, com frequência de corte em 1 MHz a ganho na banda passante de 40 dB). As duas etapas de amplificação são realizadas no módulo de recepção, Fig.3-6.

A aquisição é feita em fase e quadratura [8]. O amplificador de vídeo desenvolvido possui dois canais independentes. A fim de corrigir uma pequena variação nos ganhos dos canais, e uma possível linha de base dos sinais adquiridos, a fase dos pulsos de r.f. é girada de 0° , 90° , 180° e 270° (no módulo de transmissão). Os cálculos relativos a esta rotação serão mostrados mais adiante (seção 3.4.1). A defasagem de 90° é conseguida por intermédio de um divisor de r.f. ($0^\circ/90^\circ$ – JH-139) e de um relé de r.f. SPDT (pólo único e duas posições – G5Y-254P), Fig.3-3. A defasagem de 180° é obtida invertendo a polaridade dos pulsos no circuito de inversão e soma de pulsos. Ambas as defasagem são implementadas no módulo de transmissão.

Abaixo seguem as etapas, Fig.3-6, para a aquisição do sinal de interesse, o *eco de spin*.

1. Neste ponto passamos pela primeira etapa de amplificação, feita no pré-amplificador. Em seguida o sinal é enviado para um divisor de potência.
2. O sinal modulado (com frequência igual à de excitação) é dividido em dois (o divisor de potência não defasa o sinal) para que possa ser feita a demodulação em fase e quadratura.
3. Este componente é responsável pela defasagem de 90^0 da frequência de referência, conseqüentemente pela decomposição do sinal em quadratura.
4. DBM's podem ser usados tanto para modulação quanto para demodulação [5]. Neste caso, o sinal vindo do divisor de potência é demodulado, tomando como referência a frequência de excitação, e obtemos assim o sinal em fase, denominado $u(t)$. A frequência de referência é defasada de 90^0 e no outro DBM é feita a demodulação do sinal em quadratura, denominado $v(t)$.
5. Neste ponto os sinais em fase $u(t)$ e em quadratura $v(t)$ são amplificados e enviados para o osciloscópio digital (equipamento responsável pela digitalização dos sinais). Através do programa desenvolvido em LabVIEW, este dados são adquiridos pela computador via interface GPIB.

Testes realizados

No levantamento da curva em reposta deste módulo foi montado um aparato semelhante ao de testes no receptor. As saídas em quadratura ($u(t)$ e $v(t)$) foram adquiridas com o auxílio do osciloscópio. A Fig.3-7 ilustra a combinação ($\sqrt{u(t)^2 + v(t)^2}$) destes sinais. Podemos notar uma oscilação (<3 dB) na faixa de operação do sistema (250-500 MHz). Tais oscilações não são desejáveis e podem produzir oscilações nos espectros de RMN medidos. Como foi discutido na seção 2.2 essas oscilações podem ser causadas por erro de ganho entre os canais de amplificação, ou ainda, por defasagem diferente de $\pi/2$ no

defasador de quadratura. Os dados que geraram a Fig.3-7 foram adquiridos e depois processados com base no roteiro da seção 3.4.1. Com isso a dependência com a diferença de ganho entre os canais não afetou o resultado obtido. Provavelmente esta oscilação é devida ao mau funcionamento do defasador de quadratura.

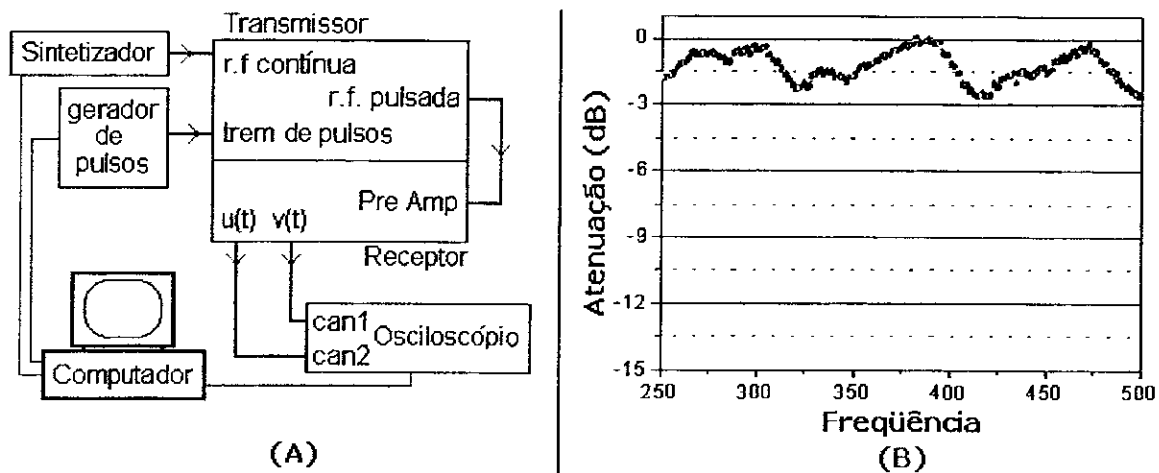


Figura 3-7: Em (A) temos o aparato montado para levantamento da curva de resposta em frequência do receptor ilustrada em (B).

3.2 Programador de Pulsos

Laboratórios de pesquisa, em geral, estão cercados por equipamentos comerciais sofisticados e de elevado custo, que realizam tarefas complexas. Este é o caso dos programadores de pulsos de uso geral, que podem atender a uma enorme variedade de aplicações, e com isto possuem um custo muito elevado. O custo pode ser drasticamente reduzido caso tais equipamentos sejam projetados para desenvolver uma tarefa específica, como por exemplo os programadores de pulsos.

Programadores de pulsos são equipamentos úteis no controle de experimentos sincronizados no tempo. Instituições de ensino podem utilizar um gerador de pulsos para

criar uma forma de onda com frequência ou ciclo de trabalho¹ variável ou ainda criar e testar circuitos de sincronismo, objetivando a ensino de eletrônica digital. Além disto, laboratórios científicos podem utilizar geradores de pulsos na realização de suas atividades de pesquisa, como é o caso de RMN.

No CBPF estudam-se materiais magnéticos utilizando a técnica de RMN pulsada. Nesta técnica, pulsos com larguras entre dezenas de nanossegundos e dezenas de microssegundos são aplicados [11]. Uma elevada resolução temporal é necessária para medir de tempos de relaxação em materiais magnéticos. Neste tipo de medida uma seqüência de dois ou três pulsos de r.f. é aplicada à amostra, e o sinal de RMN, eco de spin, é medido em função da separação entre os pulsos [5].

Podemos encontrar na literatura diversos artigos sobre programadores de pulsos [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Alguns deles possuem características similares ao desenvolvido neste trabalho, incluindo controle automático com um PC (*Personal Computer*) através da porta paralela. No entanto, nenhum deles foi desenvolvido utilizando Dispositivos Lógicos Programáveis. O uso de FPGA (*Field Programmable Gate Array*) no desenvolvimento de circuitos digitais tem se mostrado uma boa alternativa para compactação de hardware e redução de custos, sem mencionar a redução do tempo de desenvolvimento do projeto.

Nas seções seguinte será descrita a construção de um programador de pulsos de uso geral de baixíssimo custo, utilizando um FPGA. Alguns parâmetros foram importantes na definição do projeto: primeiro, o número de canais de saída, escolhido como 16. Segundo, o programador deve possuir alta resolução e precisão temporal, isto é, posição de cada pulso bem definida no tempo. Terceiro, o instrumento deve ser de fácil programação e automático, usando um computador PC. Quarto, o *hardware* deve possuir uma quantidade mínima de *chips*, para que o número de conexões seja reduzido, reduzindo assim o ruído e o atraso de propagação do sinal. Finalmente, o custo deve ser baixo.

¹Ciclo de trabalho é definido como a relação entre o tempo de duração do nível alto e o período total de um sinal periódico de dois níveis (onda quadrada). Uma onda quadrada periódica cujo tempo de duração do nível alto for igual ao do nível baixo possui ciclo de trabalho de 0,5 ou 50%.

3.2.1 *Field Programmable Gate Array (Conjunto de Portas Lógicas Programáveis)*

Os FPGA's combinam a flexibilidade de dispositivos programáveis, tais como microprocessadores de finalidade geral, com o desempenho do hardware de finalidade específica. Este circuito integrado pode ser configurado para implementação de uma determinada tarefa específica. Isto é feito carregando um arquivo binário (*bit stream*) em um arranjo de células de memória estática (SRAM), cujo conteúdo (0's ou 1's) define o estado de um elemento reconfigurável do FPGA ou de parte desse elemento.

A estrutura interna do FPGA é formada por uma matriz de blocos lógicos reconfiguráveis (CLB - *Configurable Logic Block*) cercados por uma rede de interconexão programável. Ao redor de todo o circuito, existem os blocos de entrada e saída (IOB - *Input Output Block*), que também são programáveis, e servem como interface entre os dispositivos externos e a lógica interna. A arquitetura de um CLB depende da família e do fabricante do chip, e basicamente é composta de pontos de entrada, que se conectam a blocos que implementam funções puramente combinacionais. Estes pontos são conectados a multiplexadores, que direcionam o fluxo dos sinais no CLB, e a registradores (tipicamente *flip-flops*) que estão ligados às saídas e também podem realimentar as entradas dos geradores de funções combinacionais. Todos os elementos são configuráveis e propiciam uma grande flexibilidade para implementação de funções. A rede de interconexão programável é composta por diferentes tipos de segmentos de conexão, capazes de interligar a maioria das entradas e saídas dos CLB's entre si e aos IOB's. Portanto, circuitos complexos, máquinas de estado, e algoritmos podem ser implementados pelos FPGA's. Um conjunto de ferramentas de projeto de circuitos eletrônicos é disponibilizado pelo fabricante e por construtores associados de software especializados, tais como: CAD (*Computer Aided Design*) para eletrônica, ferramentas de simulação, linguagens HDL (*Hardware Description Language*), etc.

Devido às suas características os FPGA's estão sendo amplamente utilizados no desenvolvimento de protótipos de circuitos eletrônicos digitais. A possibilidade de repro-

gramação no próprio circuito diminui significativamente o tempo de desenvolvimento do projeto. As ferramentas de CAD permitem que o projetista especifique o comportamento da FPGA através de diagramas elétricos. É possível também utilizar linguagens de descrição de *hardware* (HDL), como ABEL ou VHDL (*Very High Speed Integrated Circuit HDL*). O compilador produz então um arquivo de configuração que, quando carregado no FPGA, faz com que este funcione como um circuito dedicado.

As principais características desta tecnologia são o alto nível de reconfigurabilidade, que proporciona ao usuário a possibilidade de implementar o circuito dedicado projetado de forma rápida e eficiente, e a redução do tempo e custo de desenvolvimento de um sistema dedicado qualquer.

3.2.2 O *hardware* desenvolvido

Todo o *hardware* envolvido na construção deste programador de pulsos foi desenvolvido utilizando apenas um FPGA e uma memória de configuração (SPROM). Com isso, a quantidade de trilhas na placa de circuito impresso e o número de conexões foi bastante reduzida em relação a um circuito que possua características semelhantes construídos com *chips* discretos. Isto diminui a inserção de ruído e o atraso de propagação dos sinais nos canais de saída. A Fig.3-8 ilustra o diagrama de blocos do programador de pulsos desenvolvido, que possui as seguintes propriedades:

- Largura mínima de cada evento de *50 ns*, e máxima de aproximadamente 3,5 minutos, dada pelo contador de 32 bits em conjunto com o relógio de 20 MHz.
- 16 canais de saída independentes com características TTL (*transistor transistor logic*).
- 128 eventos, limitado pelo FGPA de média densidade (XC4010E-3P84). O número de eventos pode ser facilmente incrementado substituindo o FPGA por um de maior densidade, e realizando pequenas alterações no projeto, ou ainda adicionando uma memória externa (SRAM).

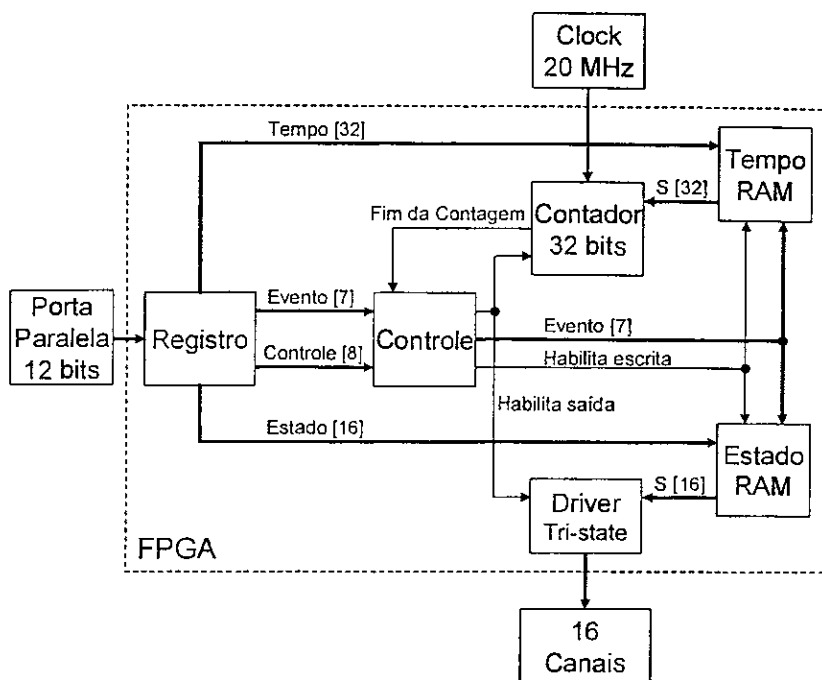


Figura 3-8: Diagrama de blocos do programador de pulsos.

Princípio de funcionamento

A porta paralela de um PC foi utilizada para controlar o programador de pulsos, e todas as informações necessárias, para a geração de uma seqüência de pulsos são enviadas através desta porta. A duração de cada evento e o estado (0 ou 1) de cada um dos 16 canais de saída são enviados ao gerador de pulsos através de um barramento de 12 vias (8 *bits* de dados e 4 *bits* de controle). Os 32 *bits* que definem a duração n – *ésimo* evento e os 16 *bits* que definem o estado dos canais de saída durante este evento são armazenados na posição n da memória de tempo (*Tempo RAM*) e memória de estado (*Estado RAM*), respectivamente. Após todos os eventos terem sido armazenados na RAM (interna ao FPGA) o programador de pulsos recebe um sinal indicando que o contagem deve ser iniciada. Com isso, o módulo de controle habilita o *clock* do contador e a saída de pulsos.

A passagem de um determinado evento ao seguinte ($n \rightarrow n + 1$) se dá quando a contagem de tempo do evento anterior (n) termina. Neste momento o módulo de controle

incrementa uma posição de memória tanto na *RAM de Tempo* quanto na *RAM de estado* do gerador de pulsos. Desta forma, o contador de 32 bits passa a “contar” o tempo do evento seguinte ($n + 1$) e o estado das saídas nesse evento ($n + 1$) é habilitado.

3.2.3 Programa de controle

O programa de controle foi desenvolvido na linguagem de programação gráfica *LabVIEW* [10], e sua interface com o usuário está ilustrada na Fig.3-9. Este programa comanda o programador de pulsos e faz com que uma seqüência similar à ilustrada na Fig.2-9 seja gerada em sua saída. Podemos controlar individualmente a largura de cada pulso e o período de repetição da seqüência.

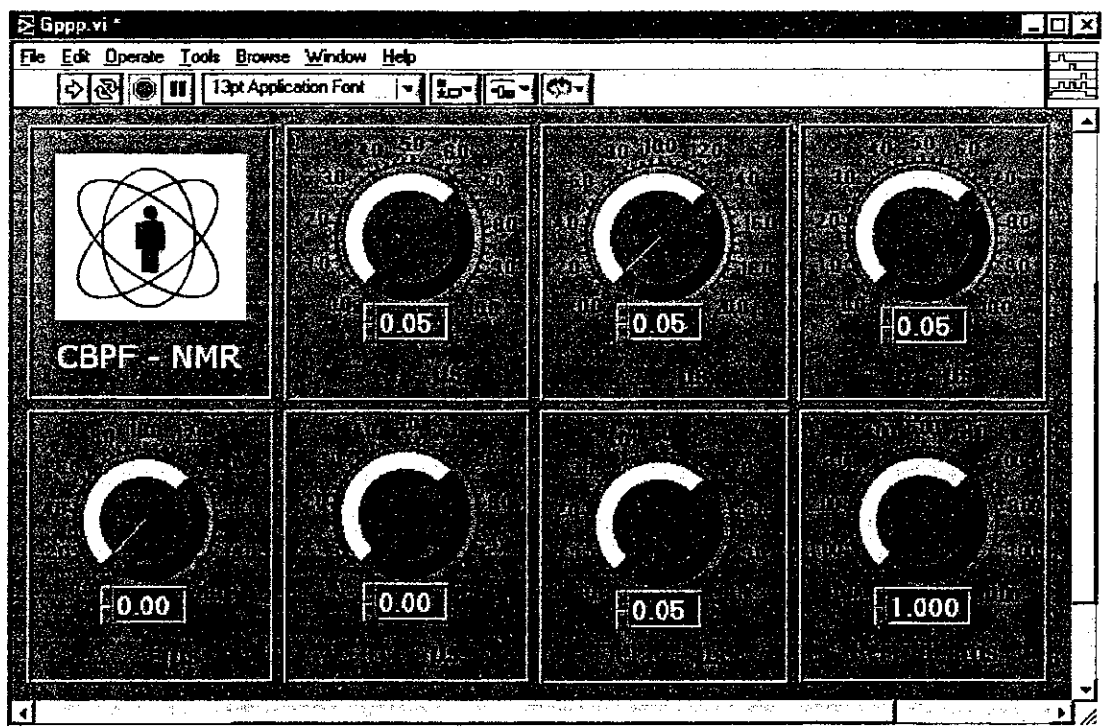


Figura 3-9: Programa de controle do programador de pulsos.

A Fig.3-10 ilustra uma seqüência de 5 eventos gerada pelo programador de pulsos. No canal 1 e 2 temos a seqüência de saída [01010] e [11110], respectivamente. Os quatro primeiros eventos possuem largura de 50 ns, e o último evento define o tempo de repetição

da seqüência. A aquisição foi realizada com um filtro de 20 MHz habilitado nos canais de entrada do osciloscópio digital, com isso o taxa de subida de $200V/\mu s$ ilustrado na Fig.3-10 é cinco vezes menor que o real ($1000V/\mu s$).

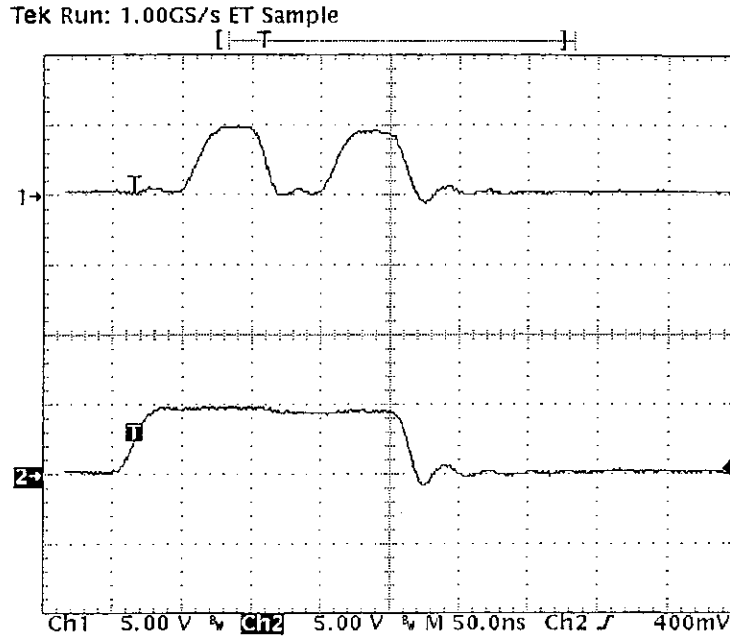


Figura 3-10: Forma de onda real de saída.

3.2.4 Testes realizados

Pulsos de r.f. excitam uma banda de frequência em torno da fundamental. Esta banda depende da largura e da forma do pulso. Por exemplo, uma r.f. modulada por um pulso *sinc* ($\text{sen } x/x$) excita uma banda em frequência mais estreita do que se modulada por um pulso quadrado [8]. A análise de *Fourier* via FFT (*Fast Fourier Transform*) dos pulsos de r.f., gerados pelo programador de pulsos desenvolvido está ilustrada na Fig.3-11. A frequência da portadora foi de 20 MHz, e os pulsos possuem largura de $0,5 \mu s$ (Fig.3-11a) e $1 \mu s$ (Fig.3-11b). O tempo de repetição da seqüência foi de $1 ms$ e separação entre os pulsos de $5 \mu s$ em ambas as seqüências. O resultado foi comparado com a FFT calculada de pulsos quadrados ideais com larguras de $0,5 \mu s$ e $1 \mu s$, Fig.3-11c e Fig.3-11d,

respectivamente. A boa concordância entre a FFT calculada e a medida confirma a bom desempenho do programador de pulsos.

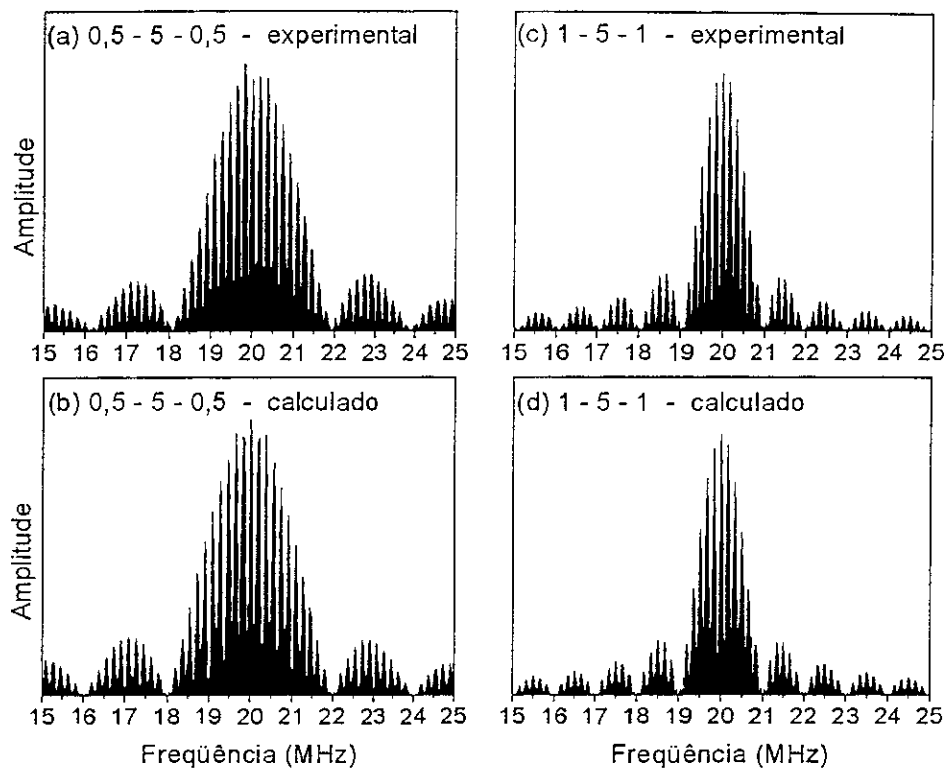


Figura 3-11: Transformada de Fourier dos pulsos de r.f.

As Figs.3-12 e 3-13 ilustram o equipamento desenvolvido.

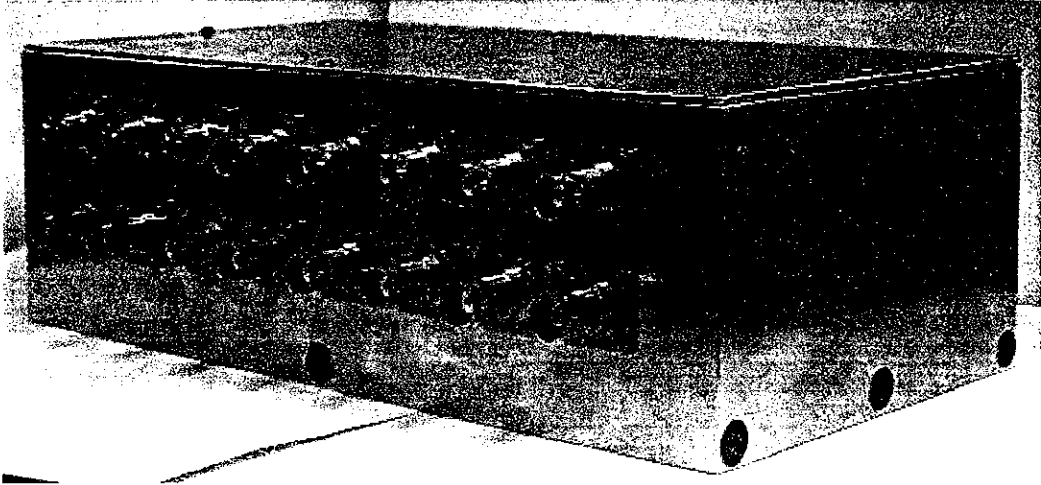


Figura 3-12: Painel frontal do programador de pulsos, onde estão situados os 16 conectores BNC correspondentes aos canais de saída.

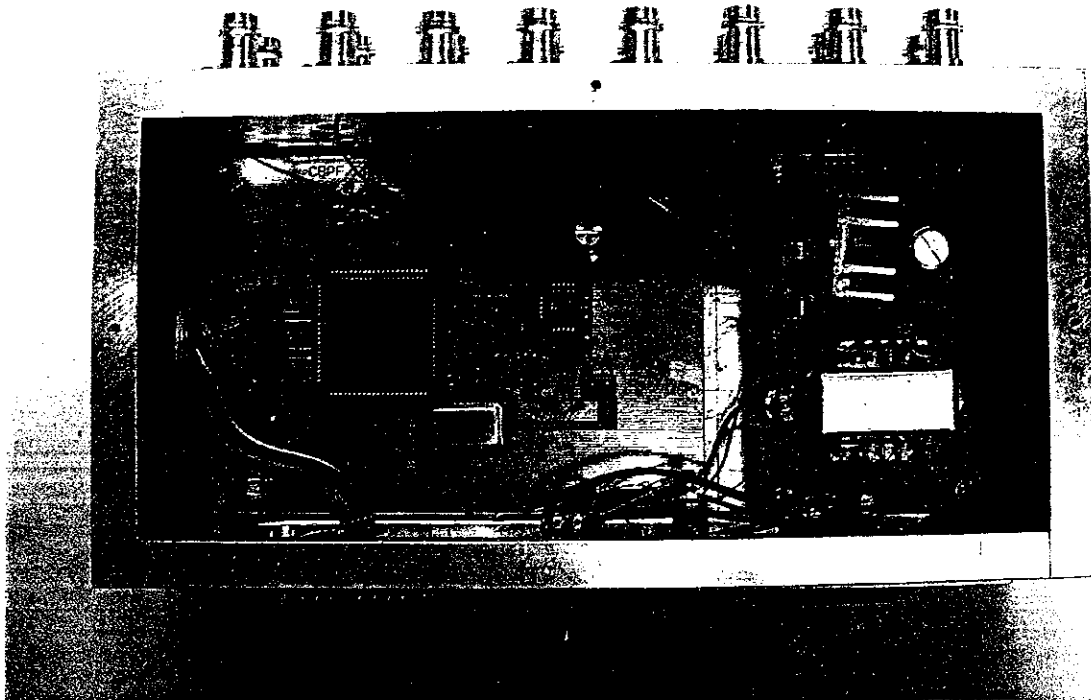


Figura 3-13: Interior do programador de pulsos. À esquerda temos o FPGA e o cristal de 20 MHz, ao centro a memória de configuração (SPROM) e à direita uma fonte de alimentação (5 V x 200 mA).

podemos considerar que tais diodos funcionam como resistores controlados por tensão, isto é, quanto maior a tensão reversa aplicada sobre seus terminais maior será sua impedância. No caso de polarização direta, quanto maior a corrente aplicada entre seus terminais menor será sua impedância.

Dois fatores foram importante na definição das tensões escolhidas:

- Tensão de pico do sinal de r.f. proveniente do amplificador de potência (70 V).
- A corrente de polarização direta (50 mA) foi escolhida de forma a minimizar a resistência de polarização direta do diodo.

Quando aplicamos -90 V no terminal de polarização, os diodos $D1$ e $D2$ são polarizados diretamente e reversamente, respectivamente. Isto é, a bobina está conectada ao transmissor e isolada do receptor. Caso a tensão aplicada seja de $+24$ V, o oposto ocorre, isto é $D1$ e $D2$ são polarizados reversamente e diretamente, respectivamente. Neste caso a bobina será conectada ao receptor e estará isolada do transmissor.

Este duplexador suporta 10 Watts de potência de r.f., e este limite se deve aos diodos utilizados no projeto.

A segunda geração deste duplexador foi desenvolvida como tema de projeto de graduação por um aluno do laboratório [21].

3.4 Programa de Aquisição de Dados

As medidas de espectroscopia por RMN e relaxação magnética são automáticas e controladas por um programa dedicado. Além de coordenar a seqüência de eventos necessários à técnica, o programa de controle possui rotinas para correção de erro de ganho nos canais do amplificador ($u(t)$ e $v(t)$), que podem provocar erros de interpretação nos dados adquiridos.

O programa de aquisição de dados e controle do espectrômetro foi desenvolvido na linguagem de programação gráfica *LabVIEW* [22]. Neste tipo de linguagem as linhas de comandos, comuns nas linguagens convencionais como C ou Fortran, são substituídas

Defasagem	OSC1 (CH1)	OSC2 (CH2)
0	$\alpha v(t) + A$	$\beta u(t) + B$
90 ⁰	$-\alpha u(t) + A$	$\beta v(t) + B$
180 ⁰	$-\alpha v(t) + A$	$-\beta u(t) + B$
270 ⁰	$\alpha u(t) + A$	$-\beta v(t) + B$

Tabela 3.2: Sinais adquiridos

por ícones. A cor, a espessura e os tipos de linhas que interligam os ícones determinam o tipo de variável (array, booleano, inteiro, float, etc) que circula pela via.

3.4.1 Rotina para correção de erro nos canais de amplificação

O surgimento de uma linha de base DC (corrente contínua) e de diferença entre os ganhos dos canais de amplificação dos sinais em quadratura, podem ocasionar erros nas medidas (por exemplo, oscilações no espectro de RMN). Este tipo de problema pode ser eliminado através do controle da fase da r.f. (0⁰, 90⁰, 180⁰, 270⁰), no módulo de transmissão.

Como foi dito anteriormente, a defasagem de 90⁰ é realizada controlando o relé de r.f. (transmissor) e a de 180⁰ é obtida no circuito de soma & inversão de pulsos. As quatro defasagens necessárias para o correção dos erros dos canais de amplificação são obtidas através da combinação destas duas.

A Fig.3-15 ilustra o comportamento dos sinais $u(t)$ e $v(t)$ causado pela rotação (controle da fase) da r.f. 0⁰, 90⁰, 180⁰, 270⁰.

O cálculo necessário para se eliminar a linha de base e o erro causado pela variação dos ganhos de amplificação dos canais do amplificador serão mostrados abaixo:

Supondo:

Ganho do CH1 (canal 1 do amplificador de áudio) = α e linha de base = A

Ganho do CH2 = β e linha de base = B.

OSC1 = canal 1 do osciloscópio e OSC2 = canal 2

Pela Fig.3-15, temos:

Os sinais em quadratura $V(t)$ e $U(t)$ são proporcionais à combinação dos sinais adquiridos, onde:

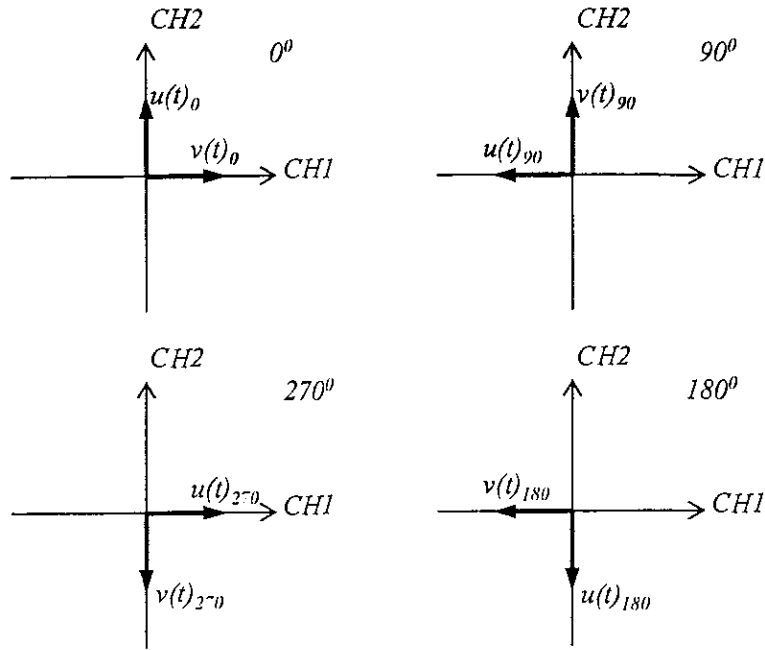


Figura 3-15: Comportamento dos sinais $u(t)$ e $v(t)$ em função da defasagem da r.f.

$$V(t) \propto (OSC1_0 - OSC1_{180}) + (OSC2_{90} - OSC2_{180}) \quad (3.1)$$

e,

$$U(t) \propto (OSC1_{270} - OSC1_{90}) + (OSC2_0 - OSC2_{180}) \quad (3.2)$$

Substituindo os valores da Tab.3.2 na Eq.3.1 obtemos o seguinte resultado:

$$V(t) \propto 2(\alpha + \beta)v(t)$$

analogamente,

Defasagem	OSC1 (CH2)	OSC2 (CH1)
0	$\beta u(t) + B$	$\alpha v(t) + A$
90 ^o	$\beta v(t) + B$	$-\alpha u(t) + A$
180 ^o	$-\beta u(t) + B$	$-\alpha v(t) + A$
270 ^o	$-\beta v(t) + B$	$\alpha u(t) + A$

Tabela 3.3: Sinais adquiridos com canais invertidos

$$U(t) \propto 2(\alpha + \beta)u(t)$$

É importante notar que, mesmo que haja uma variação no ganho individual de cada canal do amplificador, os sinais $u(t)$ e $v(t)$ serão amplificados com o mesmo ganho $2(\alpha + \beta)$, mantendo a mesma proporcionalidade.

Para determinar $u(t)$ e $v(t)$ corrigidos, o programa de controle adquire oito formas de onda distintas (Tab.3.2), e de acordo com as Eqs.3.1 e 3.2 calcula o valor de $V(t)$ e $U(t)$ respectivamente.

Estes valores são calculados considerando o sinal $u(t)_0$ (sinal em fase com a frequência de referência) no canal 2 do osciloscópio (OSC2) e o sinal $v(t)_0$ (sinal em quadratura) no canal 1 (OSC1). O índice 0 (zero) significa que a frequência de referência está defasada de 0 graus. Caso estes sinais sejam invertidos, isto é, $u(t)_0$ no OSC2 e $v(t)_0$ no OSC1, $V(t)$ e $U(t)$ tenderão a zero. Como veremos a seguir, com a inversão dos canais, a Tab.3.2 se transforma na Tab.3.3.

Após a aquisição, o programa de controle executa o mesmo cálculo (Eqs.3.1 e 3.2) para compôr os sinais $V(t)$ e $U(t)$. Desta vez substituindo os valores da Tab.3.3 nas Eqs.3.1 e 3.2 resulta em:

$$V(t) \propto 2(\beta - \alpha)v(t)$$

e,

$$U(t) \propto 2(\beta - \alpha)u(t)$$

Idealmente podemos considerar que os ganhos dos canais de amplificação são iguais, isto é, $\alpha = \beta$. Portanto, conclui-se que, uma vez fixada, a posição dos canais para aquisição não poderá ser conectada aleatoriamente.

3.4.2 Programa para espectroscopia RMN

A seqüência de pulsos e os parâmetros de entrada relevantes para a obtenção de espectros de RMN, foram descritos no capítulo 1.

A Fig.3-16 ilustra a tela do programa de controle e aquisição de dados para medidas de espectroscopia RMN. Na figura, à esquerda, temos os sinais de interesse adquiridos (*eco de spin*), nomeados como Ch1 e Ch2 (sinais em fase e quadratura). O gráfico nomeado como $\varepsilon(\nu)$ é o espectro propriamente dito. E o gráfico $\phi(\nu)$ é a fase do espectro.

A amplitude do espectro de RMN é calculada pela Eq.3.3, onde os sinais $u(t)$ e $v(t)$ são obtidos pela excitação da amostra, e variam de acordo com os parâmetros de entrada e em função da rotação de 0^0 , 90^0 , 180^0 e 270^0 da frequência de referência.

$$\varepsilon(\nu) = \sqrt{\left[\int u(t) dt \right]^2 + \left[\int v(t) dt \right]^2} \quad (3.3)$$

A fase do espectro de RMN é obtido pela Eq.3.4

$$\phi(\nu) = \arctan \left(\frac{u(t)}{v(t)} \right) \quad (3.4)$$

A Fig.3-17 ilustra o diagrama do programa desenvolvido. Este programa pode ser dividido em três partes, cada parte corresponde a um *loop*.

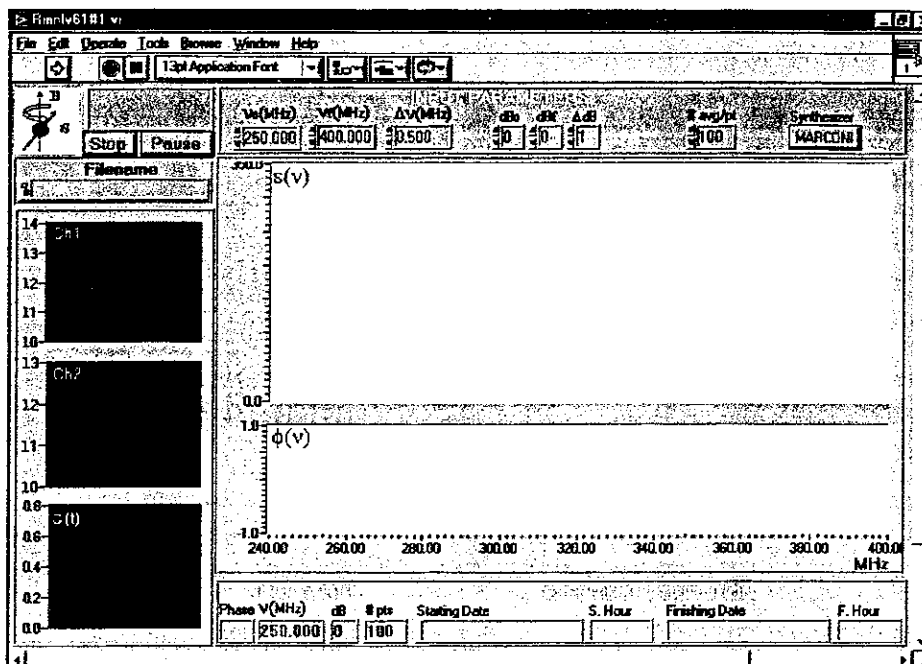


Figura 3-16: Painel de controle do programa para obtenção de espectros de RMN.

Os parâmetros de entrada são: frequência inicial, final e passo, atenuação (controla o nível de potência que será enviado para a amostra), e número de médias (aquisições) que serão feitas pelo osciloscópio. A seqüência de pulsos é escolhida no programa de controle do gerador de pulsos, Fig.3-9.

O programa parte iniciando o osciloscópio e a *interface* digital. Neste momento é calculado o número total de pontos do experimento, e é criado automaticamente um arquivo ASCII, no formato ddmmaa_i.dat (Dia, Mês, Ano e Índice – a → z), onde serão armazenados os dados experimentais obtidos.

No *loop* mais externo é ajustada a atenuação. No *loop* central é ajustada a frequência de excitação, e é calculado o tempo de duração do experimento, que será mostrado no painel frontal após a conclusão do segundo ponto experimental. No *loop* interno é feita a aquisição dos dados, via osciloscópio digital, e a fase da frequência de referência é alterada.

Ao final da execução do *loop* mais interno, a linha de base e o ganho dos canais

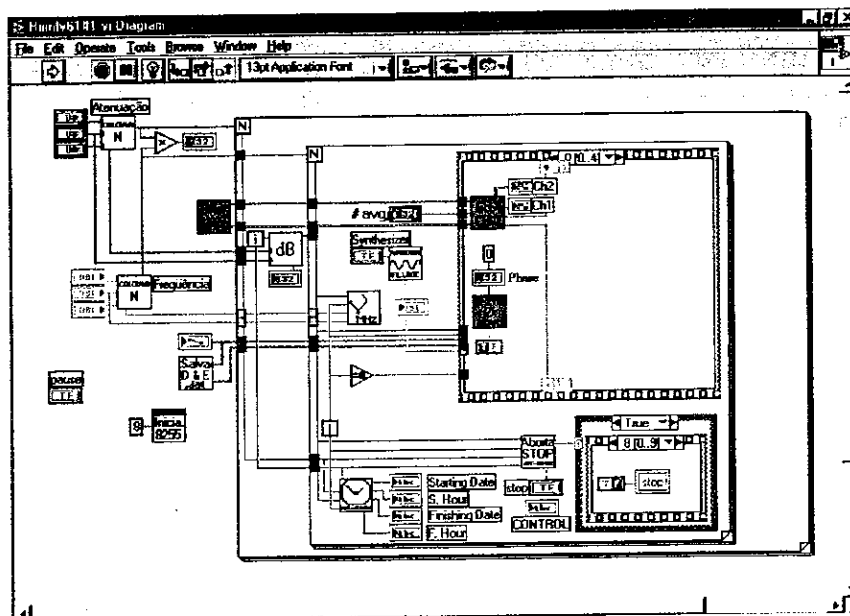


Figura 3-17: Diagrama do programa para obtenção de espectros de RMN. As sub-rotinas são representadas por ícones e os tipos de variáveis são indicadas pelas cores, espessuras e tipo de linhas.

de amplificação são corrigidos, os sinais são integrados e a amplitude do eco de spin é calculada e mostrada no gráfico correspondente $\varepsilon(\nu)$. Neste momento os pontos são salvos, é feita a variação na frequência de excitação e um novo ciclo se inicia.

Após a medição do último ponto, um arquivo de *backup* é criado, o valor da atenuação é então alterado, e um novo espectro é iniciado.

3.4.3 Programa para medição de tempos de relaxação magnética

A estrutura do programa para obtenção de tempos de relaxação magnética é bastante parecida com a do programa de espectroscopia. O painel de controle deste novo programa está ilustrado na Fig.3-18.

O mesmo programa é utilizado para medição de tempos de relaxação magnética transversal (T_2) e longitudinal (T_1).

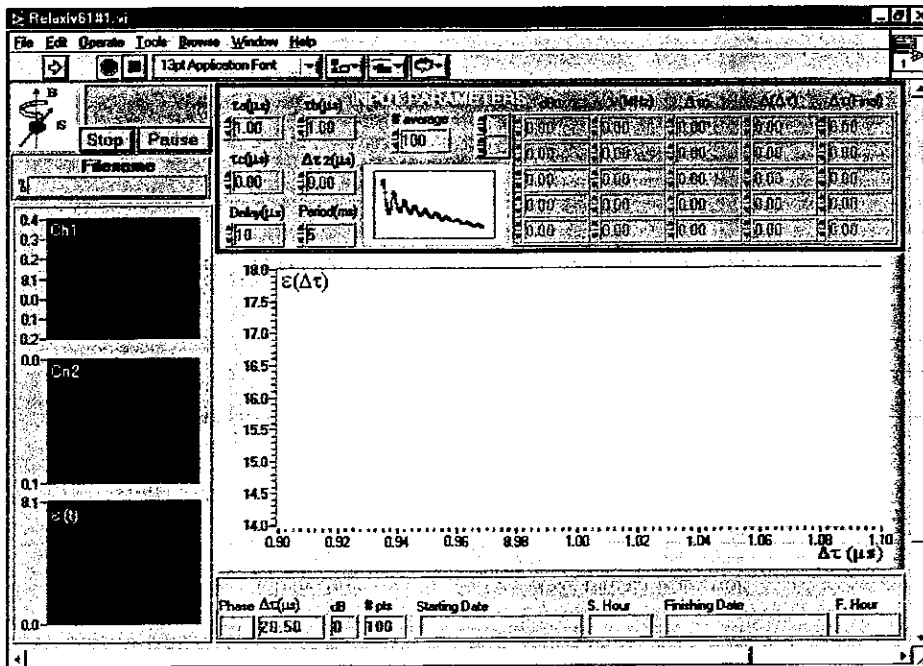


Figura 3-18: Painel de controle do programa para medição de tempos de relaxação magnética.

A seqüência de pulsos necessária, e os parâmetros de entrada para observação de T_1 e T_2 , foram descritos no capítulo 1.

Os parâmetros de entrada são: largura de cada pulso (2 ou 3) e separação entre eles, tempo de repetição da seqüência, atenuação em dB, freqüência de excitação.

Nos experimentos de T_2 são gerados 2 pulsos no programador de pulsos. A abscissa do gráfico obtido $\varepsilon(\Delta t)$, Fig.3-18, é função da separação entre os pulsos.

Nos experimentos de T_1 são gerados três pulsos e a abscissa do gráfico obtido é a separação entre o primeiro e o segundo pulso.

Em ambos os experimentos o parâmetro variável é a separação entre o primeiro e o segundo pulso.

3.5 Circuitos periféricos

Além do programador de pulsos e do duplexador ativo diversos circuitos foram desenvolvidos na construção do espectrômetro de RMN pulsada. Tais circuitos eletrônicos têm a finalidade de suprir as necessidades do sistema. Nas seções seguintes grande parte destes circuitos serão apresentados.

3.5.1 Amplificador de Vídeo

Os sinais de RMN passam por um pré-amplificador de banda larga no módulo de recepção antes da detecção síncrona. Após a demodulação o sinal de baixa frequência (≈ 1 MHz), em relação à frequência de excitação (várias dezenas de MHz), deve ser novamente amplificado, antes da aquisição que é feita pelo osciloscópio digital.

Neste trabalho foi desenvolvido um filtro ativo passa-baixa como amplificador de vídeo. Na referência [23] podemos encontrar vários métodos para a implementação de filtros ativos.

O anexo II ilustra o esquemático do filtro passa-baixa construído (quarta ordem, aproximação *Butterworth*), que possui frequência de corte (ponto de -3dB) de 1,0 MHz.

3.5.2 Circuito de soma & inversão de pulsos

Como necessitamos de pulsos com polaridade negativa, foi desenvolvido um circuito eletrônico com módulo de soma e inversão de pulsos, anexo III. A Fig.3-19 ilustra o diagrama esquemático do circuito de soma & inversão de pulsos.

A inversão dos pulsos é feita individualmente, e com isso é possível inverter apenas um pulso numa seqüência de três ou dois. O amplificador operacional utilizado possui uma elevada taxa de subida (relação entre variação de tensão e tempo, geralmente dada em volts por microssegundos), característica indispensável para amplificar pulsos com larguras desta ordem de grandeza (em torno de microssegundos). Um outro circuito utilizado foi uma chave analógica (DG 211), que tem o objetivo de selecionar, via programa

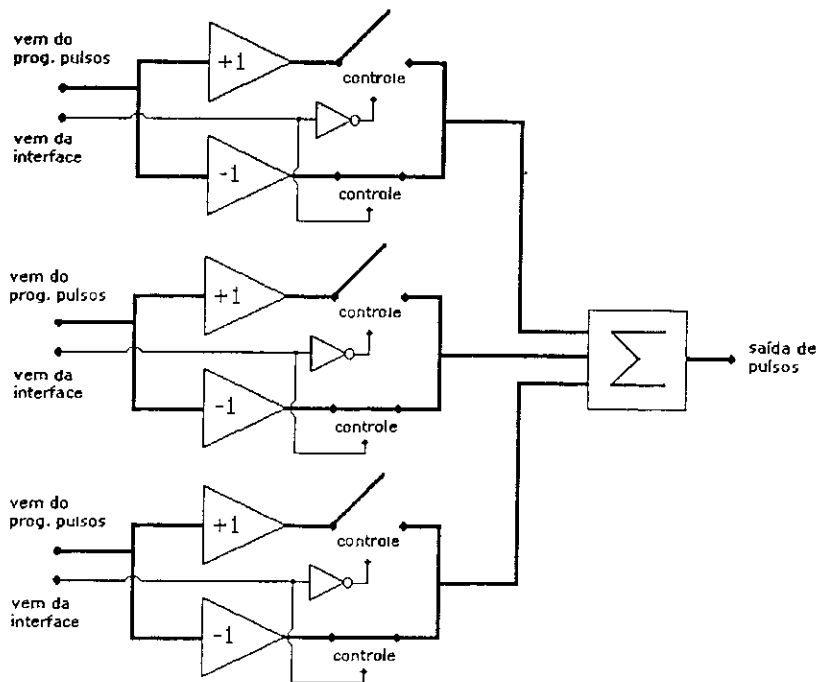


Figura 3-19: Digrama do circuito de soma & inversão de pulsos

de controle do espectrômetro, qual a polaridade do pulso de saída do circuito de soma & inversão de pulsos.

3.5.3 Interface digital

Diversos circuitos desenvolvidos neste trabalho (programador de pulsos, circuito de soma & inversão de pulsos, rotação da fase da r.f. de 90^0 no transmissor, *driver* do duplexador ativo, *driver* do atenuador programável) são controlados por meio desta interface. Ela possui uma entrada de apenas 12 bits (8 bits da dados e 4 bits de controle) provenientes da porta paralela do computador. A saída é composta de 3 *chips* (CI 8255) denominados *Interface Periférica Programável* (PPI). Cada 8255 possui 3 portas de 8 bits (A, B, C) que podem ser programadas com entrada ou saída. Neste projeto estamos utilizando todas as portas de todos os *chips* 8255 como saída. No controle do fluxo de dados no interior da *interface* digital e na programação dos PPI's foram utilizados *buffers* (circuitos de

isolação) e um decodificador.

Os 8 bits de dados da porta paralela (endereço 378h) são enviados às saídas das *interfaces* individuais (cada 8255). O controle de qual *chip* e porta (A, B ou C) que receberá o dado é efetuado pelos 4 bits de controle da porta paralela (endereço 37Ah). Destes 4 bits, 2 são destinados à seleção do 8255 que receberá o dado, os outros 2 definirão em qual porta deste *chip* o dado será armazenado.

O esquemático da *interface* digital com a designação de cada porta de saída pode ser visto no anexo IV.

3.5.4 *Driver* para o atenuador programável

O atenuador programável utilizado no espectrômetro é um P556 da Wavetek, e sua faixa de atenuação é de 0 até 63 dB com incremento de 1 dB. O valor da atenuação, determinado pelo usuário, é enviada pelo computador através da *inteface* digital descrita anteriormente. São necessários 6 bits para que se possa variar sua atenuação até 63 dB. Este dispositivo é composto de seis atenuadores com valores distintos (1 dB, 2 dB, 4 dB, 8 dB, 16 dB e 32 dB) ligados em série. Para acionar cada célula independentemente foi desenvolvido um circuito *driver* que fornece uma tensão de +12 V para os terminais correspondentes à atenuação programada.

O *driver* que transforma os sinais digitais (0 e 5 V) oriundos da *interface* digital para o atenuador programável está ilustrado no anexo V.

Conclusão

Foram efetuadas todas as etapas necessárias para o bom funcionamento do equipamento. Diversos testes foram realizados para verificar o desempenho do espectrômetro, inclusive resposta em frequência dos módulos de transmissão e recepção. Estes módulos fazem parte de uma mesma placa de circuito impresso, que foi desenvolvida com o objetivo de manter a impedância casada em toda a faixa de operação e diminuir perdas de sinal.

O transmissor apresenta um resposta em frequência muito boa, como ilustra a Fig.3-5. No entanto, a curva de resposta do receptor possui uma oscilação um pouco acentuada (Fig.3-7). Diversas tentativas de corrigir este problema foram feitas: mudança no desenho das placas de circuito impresso, uso de componentes de precisão nos amplificadores, ajuste no programa de controle para correção de uma possível diferença de ganho entre os canais adquiridos. Como foi descrito no capítulo 3, esta oscilação pode ter origem no comportamento do defasador de quadratura. Durante todo o período em que trabalhamos no projeto buscamos substituir os atuais *chips* por outros de fabricantes diferentes, mas não foi possível encontrar um substituto no mercado. Estas oscilações causam estruturas artificiais no espectro de RMN (Fig.3-20), e este é um problema que deve ser abordado em trabalhos futuros.

Foi desenvolvido um programador de pulsos utilizando apenas um FPGA e uma memória de configuração (SPROM). O equipamento possui as seguintes características: resolução temporal de 50 ns; 16 canais de saída independentes; 128 eventos. A resolução pode ser facilmente incrementada substituindo o cristal atual (20 MHz) por um de maior frequência, tendo em mente que o FPGA deve suportar tal frequência.

O duplexador ativo está funcionando bem, e uma nova versão que suporta chavear uma

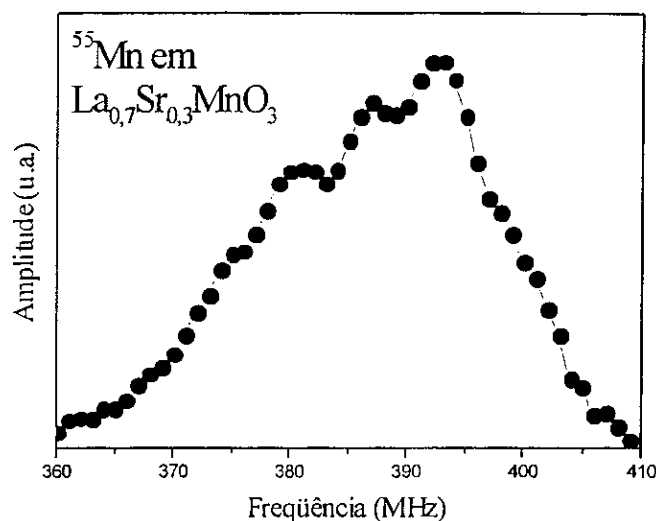


Figura 3-20: Espectro de RMN do composto La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ a 4,2 K adquirido com o equipamento construído.

maior potência de r.f. foi desenvolvida no laboratório. O amplificador de vídeo (filtro ativo passa-baixas) e os demais circuitos projetos e construídos durante a tese apresentam bons resultados.

O programa de controle e aquisição de dados permite que as medidas sejam realizadas automaticamente. Não há necessidade de intervenção do usuário durante a execução de uma medida. Os dois programas desenvolvidos, um para espectroscopia RMN e outro para medidas de tempos de relaxação magnética, estão operando normalmente.

A Fig.3-20 ilustra o espectro de RMN do ⁵⁵Mn no composto La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ obtido com o espectrômetro de RMN construído. Em linhas gerais o resultado está de acordo com a literatura. As oscilações representam um problema instrumental e, em alguns casos, podem ser retiradas por *software*.

Em resumo, os objetivos do projeto foram alcançados. Projetamos e construímos um espectrômetro de RMN pulsada que pode ser utilizado na caracterização de materiais magnéticos que apresentam frequência de ressonância na faixa entre 250 MHz e 500

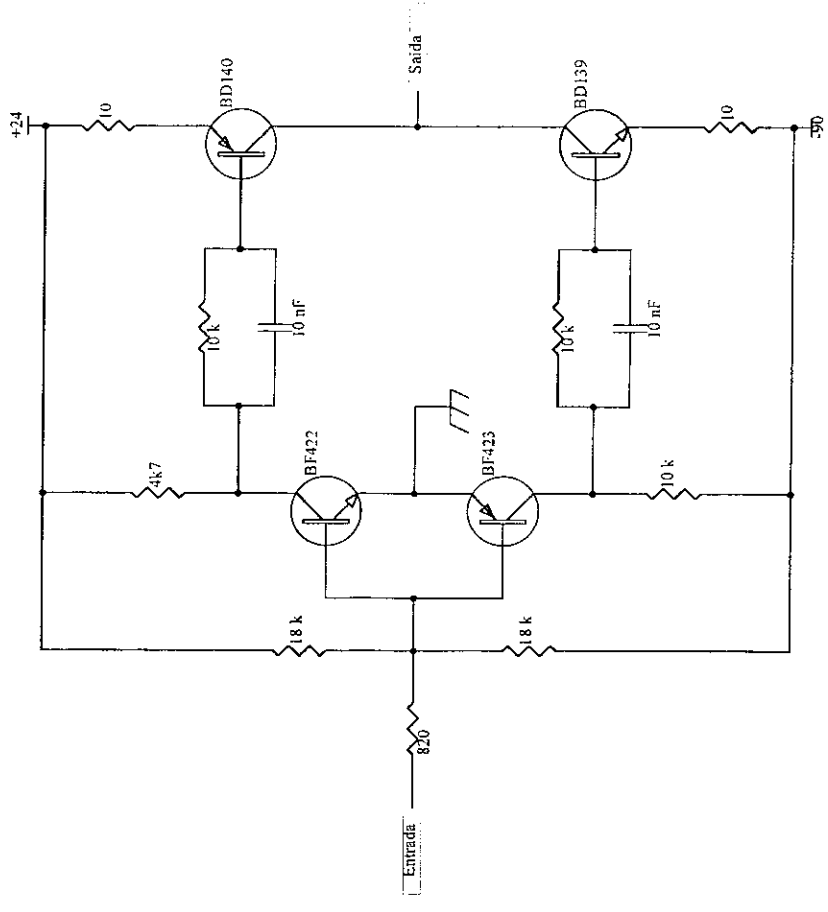
MHz. Todos os circuitos e equipamentos foram desenvolvidos localmente, excetuando o pré-amplificador, o amplificador de potência, o osciloscópio digital e o sintetizador.

Anexo I - *Driver* do duplexador ativo

D C B A

Vem do
programador

Tensão de polarização
do duplexador ativo



Title: Driver do duplexador ativo

Size: A4 Number: DDA - 01 Revision: 01

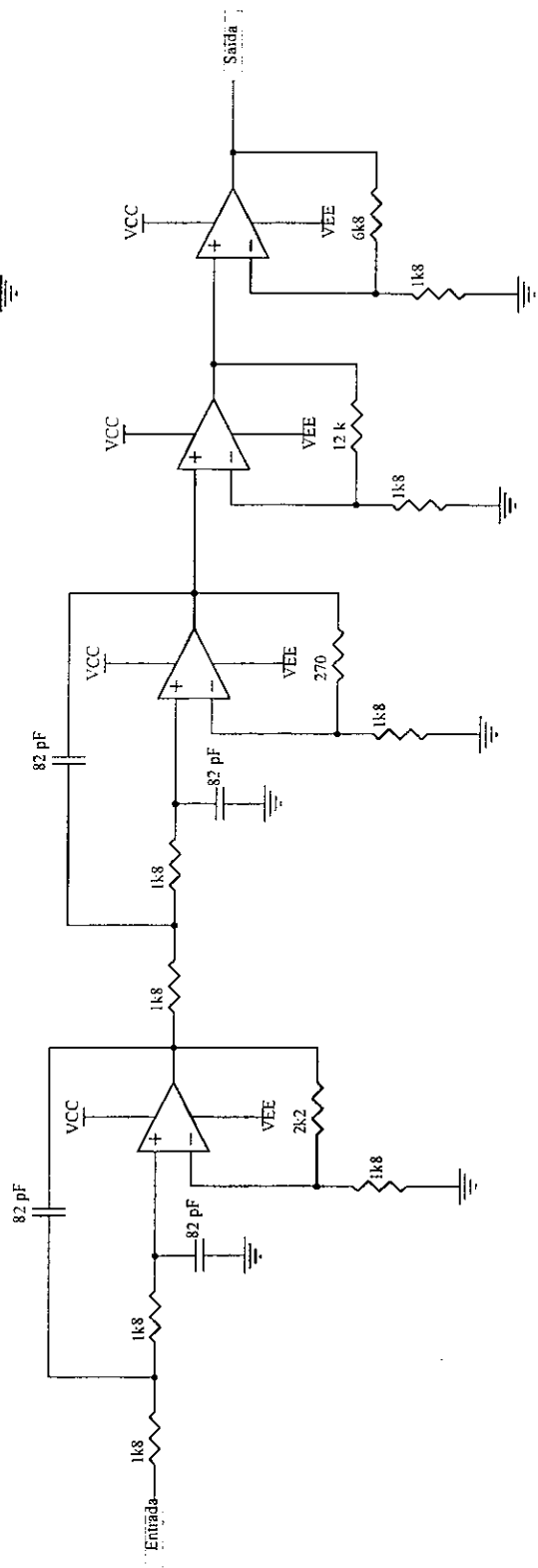
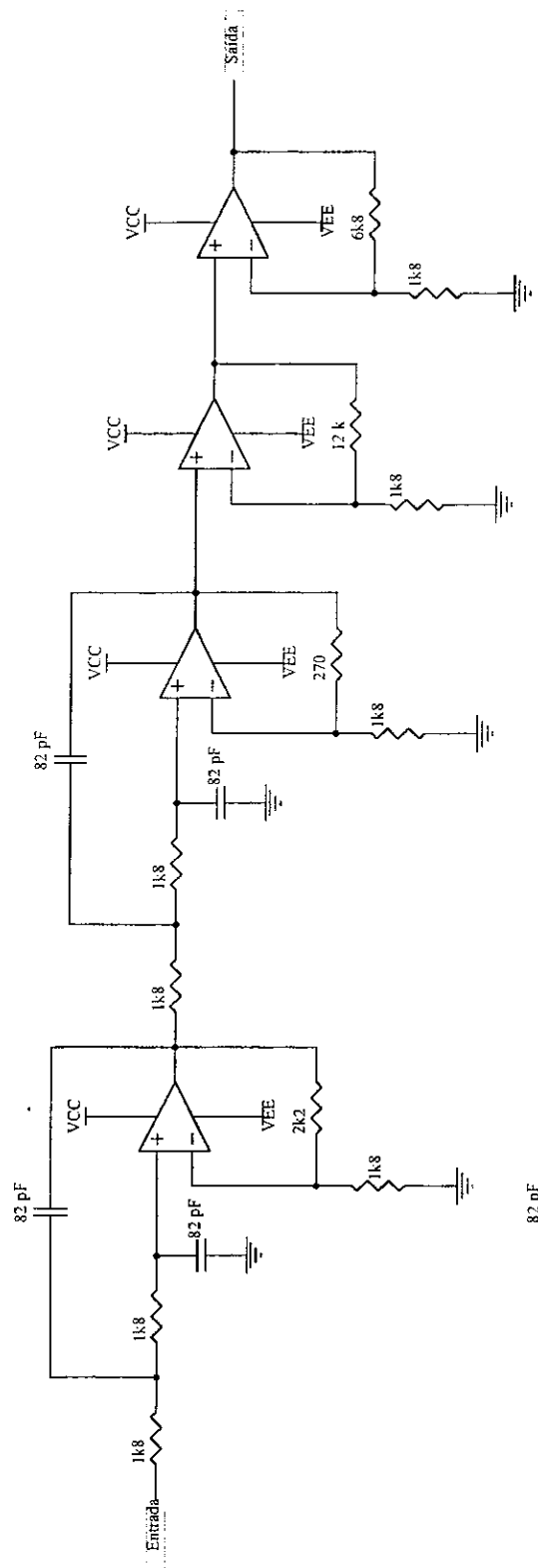
Date: 12-Jan-2003

Sheet of

Drawn By: Salvador

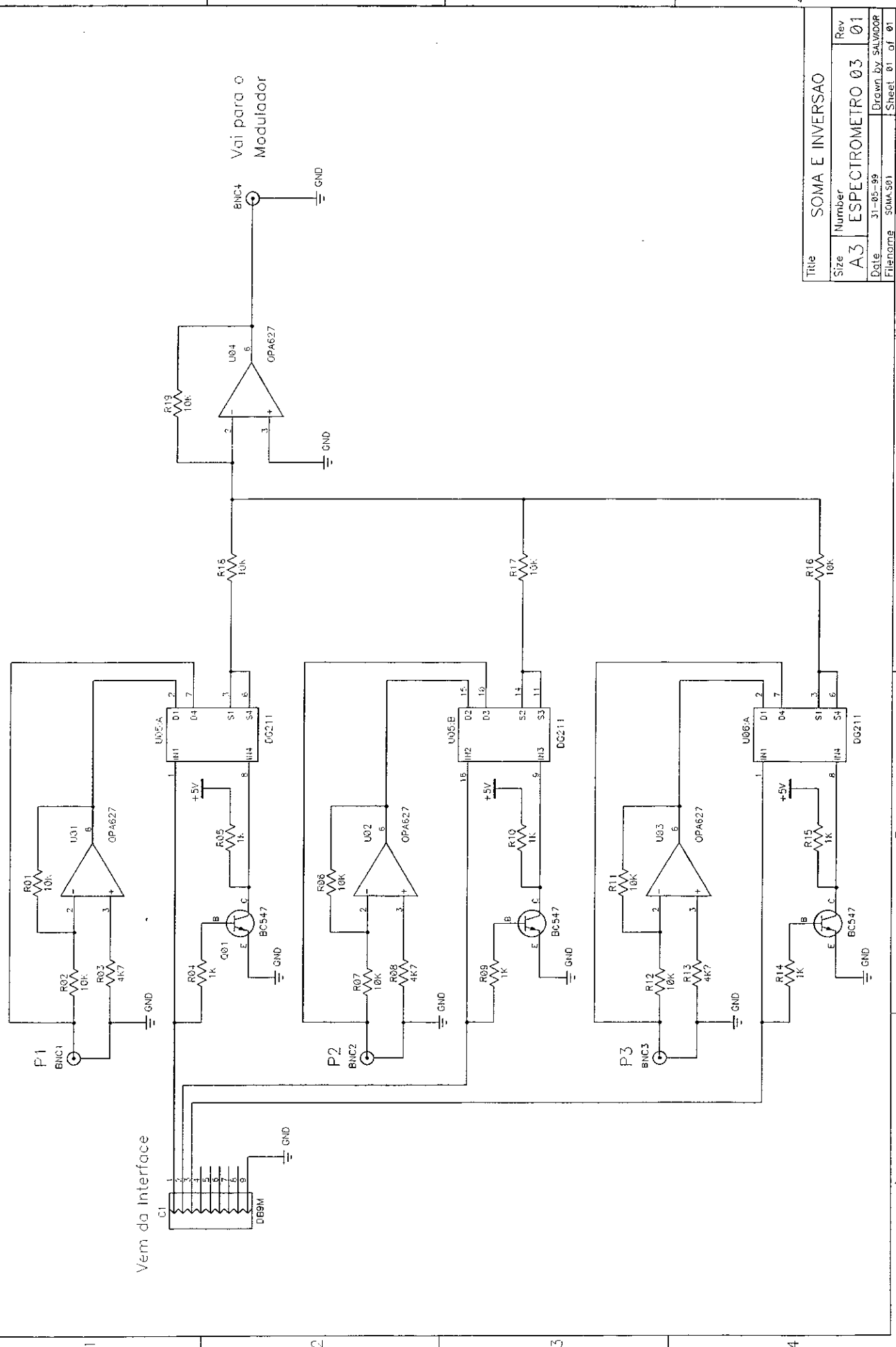
D C B A

Anexo II - Filtro ativo passa baixa



Title		FPB ButterWorth 4ª Ordem (Fc = 1 MHz - 40 dB)	
Size	Number	Revision	01
Date:		12-Jan-2003	
File:	D:\Vese\Filtro.dwg		
Drawn By:		Salvador	

Anexo III - Circuito de soma & inversão



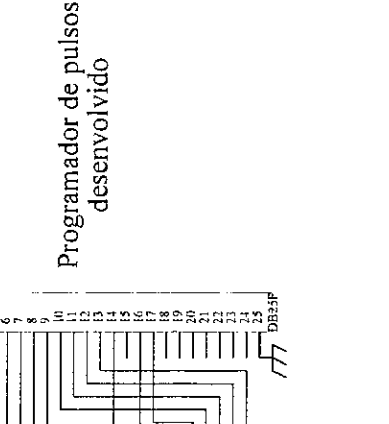
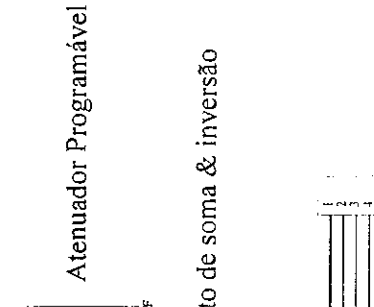
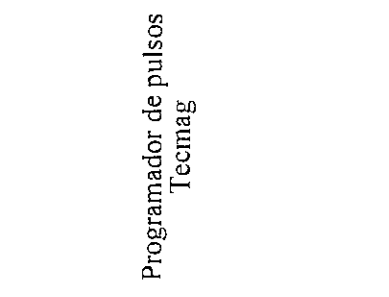
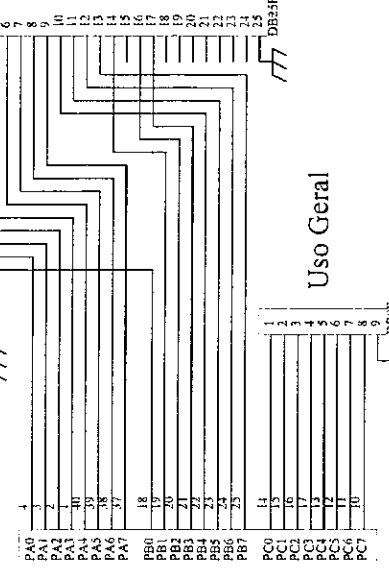
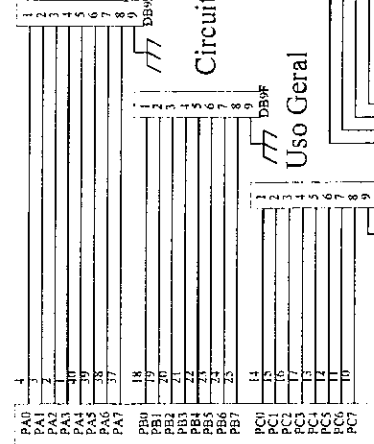
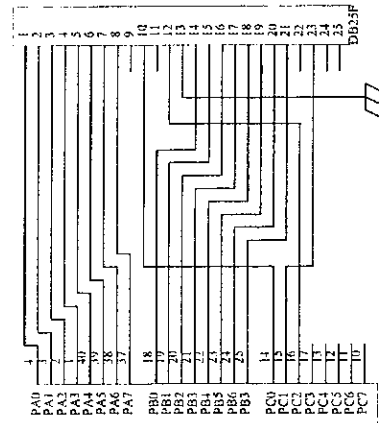
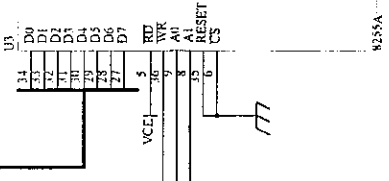
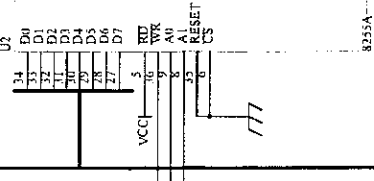
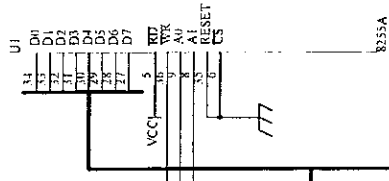
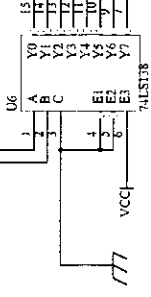
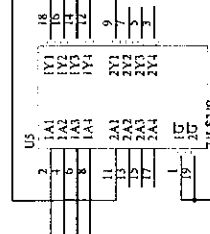
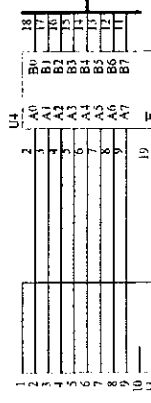
Vem da Interface

Vai para o Modulador

Title		SOMA E INVERSAO	
Size	Number	Rev	
A3	ESPECTROMETRO 03	01	
Date	31-05-99		Drawn by SALVADOR
File name	SOMA-S01		Sheet 01 of 01

Anexo IV - *Interface* digital

Vem da porta paralela do PC



Programador de pulsos Tecmag

Atenuador Programável

Circuito de soma & inversão

Programador de pulsos desenvolvido

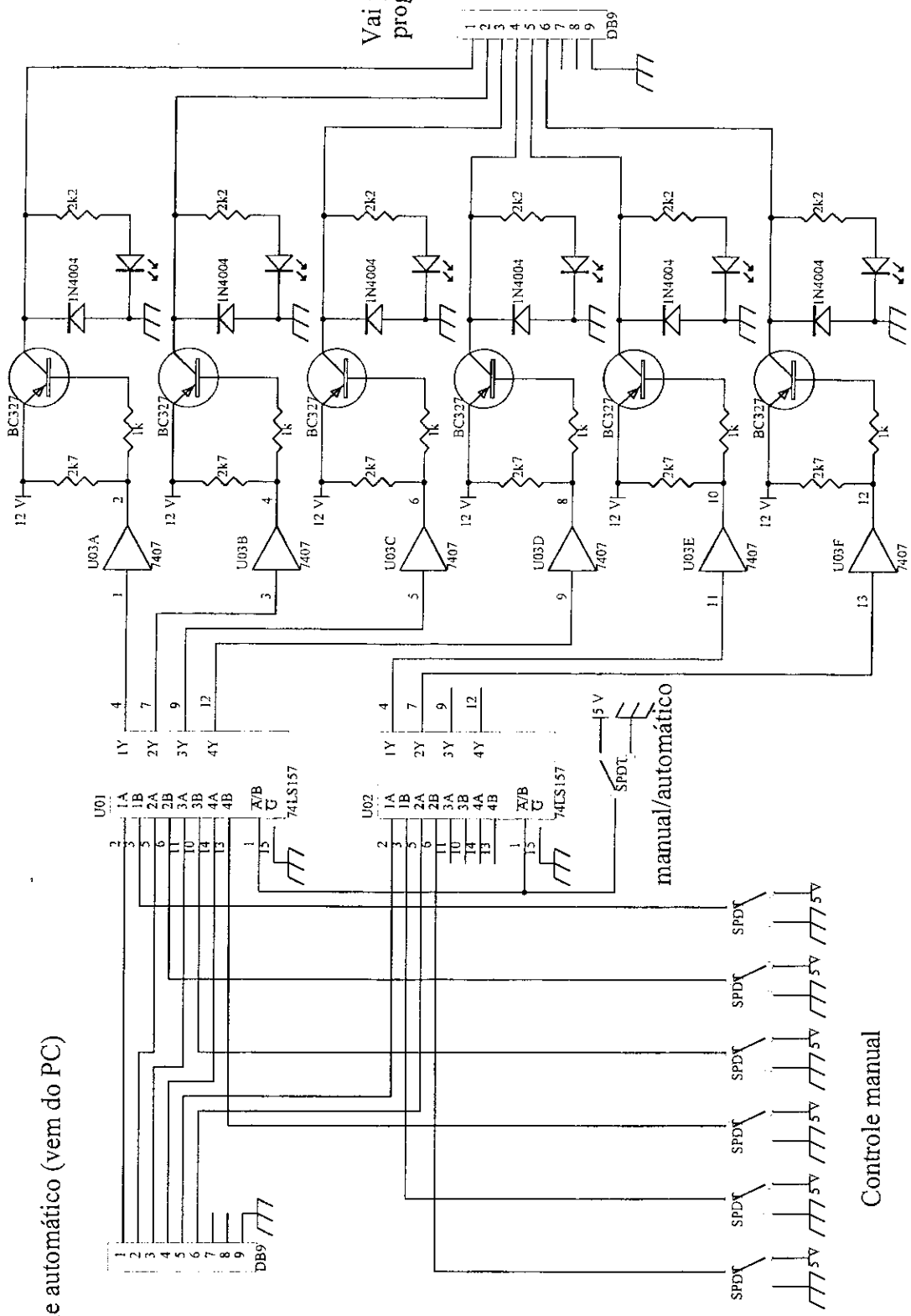
Uso Geral

Title Interface digital

Size	Number	ID - 01	Revision	01
A3				
DATE	10.10.2003	Sheet of	8	
FILE	D:\circuitos\app\app01\app01.dwg	Drawn by	SALVADOR	

Anexo V - *Driver* do atenuador programável

Controle automático (vem do PC)



Vai para o atenuador programável

Controle manual

Title	Driver do atenuador programável		
Size	Number	DAP - 01	Revision 01
Date:	12-Jan-2003	Sheet of	4
File:	D:\wese\drivepp\drivepp.Dwg	Drawn By:	Salvador

Bibliografia

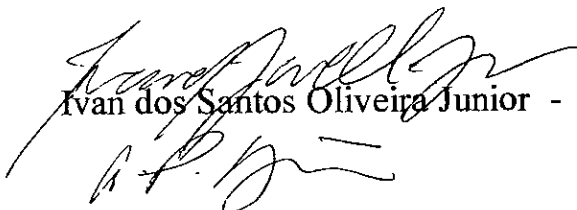
- [1] V.M.S. Gil, C.F.G.C. Geraldês, Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [2] H.C. Panepucci, J.P. Donoso, A. Tannús, N. Beckman, T.J. Bonagamba, “Tomografia por Ressonância Magnética Nuclear: Novas Imagens do Corpo”, *Ciência Hoje*, v.4, n.20, p.46, 1985.
- [3] A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley, New York, 1998
- [4] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1978.
- [5] E. Fukushima, S.B.W. Roeder, *Experimental Pulse NMR : A Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley, 1981.
- [6] G.D. Webber and P.C. Riedi, Broad band NMR spectrometer for the study of hyperfine fields in ferromagnetic materials, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **14**, 1159 (1981).
- [7] S. Nadolski, M. Wójcik, E. Jędyka, K. Nesteruk, Automated pulsed NMR spectrometer for modern magnetic materials, **140-144**, 2187 (1995).
- [8] B.P. Lathi, *Sistemas de Comunicação*, Guanabara, 1987.
- [9] M/A-COM Inc.: *RF, Microwave and Millimeter Wave*.

- [10] Gary W. Johnson, *LabVIEW Graphical Programming : Practical Applications in Instrumentation and Control*, McGraw-Hill, 1994.
- [11] C.F. Barbatti, E.H.C.P. Sinnecker, R.S. Sarthour and A.P. Guimarães, *J. Appl. Phys.* **91**, 8432 (2002).
- [12] G. Fisher, E. MacNamara, R.E. Santini and D. Raftery, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4676 (1999).
- [13] T. Toyoda, H. Yoshida, O. Oishi and S. Miyajima, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3140 (1997).
- [14] C. Job, R.M. Pearson and M.F. Brown, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3354 (1994).
- [15] X. Wu, D.A. Patterson and L.G. Butler, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 1235 (1993).
- [16] E.A. Wachter, E.Y. Sidky and T.C. Farrar, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2285 (1988).
- [17] D.W. Dubro, T.H. Nuij and J.M. Pope, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **20**, 413 (1986).
- [18] M.E. Hale, H. Peemoeller and A.R. Sharp, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 689 (1985).
- [19] J. Dart, D.P. Burum and W.K. Rhim, *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 224 (1979).
- [20] J.M.C. Marin, V.J.G. Brown, A.C.L. Jimenez, J.R. Gomez and R. Rodrigo, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2423 (2001).
- [21] F.C. de Mesquita, *Duplexador ativo de banda larga e alta potência, Projeto de Graduação, UERJ, 2002.*
- [22] S.B. Belmonte, I.S. Oliveira and A.P. Guimarães, *Graphical programming for pulse automated NMR experiments*, *Meas. Sci. Technol.* **9**, 1951 (1998).
- [23] Roland E. Thomas and Albert J. Rosa, *The Analysis and Design of Linear Circuits*, Prentice Hall, New Jersey, 1994.

“CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE BANDA LARGA”

Salvador Barreto Belmonte


Tese de Mestrado em Instrumentação Científica apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Ministério da Ciência e Tecnologia, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:



Ivan dos Santos Oliveira Junior - Presidente



Alberto Passos Guimarães Filho – Co-orientador



Tito José Bonagamba



Geraldo Roberto Carvalho Cernicchiaro



Anibal Omar Caride – Suplente

Rio de Janeiro, 20 de dezembro de 2002