

---

**Universidade de São Paulo – Instituto de Física de São Carlos**  
**Laboratório Avançado de Física**

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA**  
**9.5 GHz**

**Prof. Dr. Cláudio José Magon**

**2025**

**Versão 1**

---

## RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA - RPE

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 – Introdução                                                                             | 3  |
| 2 – Workshop                                                                               | 5  |
| 3 – O que é a Ressonância Paramagnética Eletrônica – RPE ?                                 | 6  |
| 3.1 – Interações magnéticas                                                                | 8  |
| 4 – Espectrômetro de RPE                                                                   | 13 |
| 4.1 – Ponte de micro-ondas                                                                 | 16 |
| 4.1.2 Guias de onda                                                                        | 16 |
| 4.1.2 <i>Klystron</i>                                                                      | 16 |
| 4.1.3 T-mágico                                                                             | 19 |
| 4.1.4 Defasador                                                                            | 20 |
| 4.1.5 Cavidade ressonante                                                                  | 21 |
| 4.1.6 Frequencímetro                                                                       | 25 |
| 4.1.7 Detetor                                                                              | 26 |
| 4.1.8 Sintonia da ponte de micro-ondas                                                     | 27 |
| 4.2 – Componentes eletrônicos                                                              | 32 |
| 4.2.1 Modulação do campo magnético                                                         | 32 |
| 4.2.2 Amplificador sensível à fase                                                         | 37 |
| 4.2.3 Capacitor de acoplamento                                                             | 39 |
| 4.2.4 O “cérebro” do espectrômetro                                                         | 45 |
| 5 – Instruções para operar o espectrômetro                                                 | 48 |
| 5.1 Parâmetros iniciais do espectrômetro                                                   | 48 |
| 5.2 Instruções para ligar o espectrômetro                                                  | 48 |
| 5.3 Instruções para trocar de amostra, quando for necessário                               | 55 |
| 5.4 Instruções para desligar o espectrômetro                                               | 55 |
| 6 – Práticas                                                                               | 56 |
| 6.1 – Prática 1: Observar o sinal do DPPH                                                  | 56 |
| 6.2 – Prática 2: Fase do <i>lock-in</i>                                                    | 57 |
| 6.3 – Prática 3: Amplitude da modulação                                                    | 58 |
| 6.4 – Prática 4: Constante de tempo e velocidade da varredura de campo                     | 58 |
| 6.5 – Prática 5: Fator g do DPPH                                                           | 58 |
| 6.6 – Prática 6: MgO + Cr <sup>3+</sup> + Mn <sup>2+</sup> - calibração do campo magnético | 59 |
| 7 – Software                                                                               | 60 |
| 7.1 – Arduino                                                                              | 60 |
| 7.2 – LabView                                                                              | 64 |
| 8 – Números úteis                                                                          | 80 |
| 9 – Referências                                                                            | 80 |

## 1 – Introdução

Antes de iniciarmos o experimento, é importante lembrar um pouco da história desta prática. Ela foi introduzida no curso pelo Prof. Horácio Carlos Panepucci, com o apoio dos técnicos do LavFis e do grupo de Ressonância Magnética. Na ocasião, a montagem utilizava uma antiga ponte de microondas da Varian, fabricada na década de 1960, além de um controlador de campo analógico projetado e construído pelos técnicos. Acredita-se que esse tenha sido o último experimento com o qual o Professor Panepucci se envolveu pessoalmente.

A ponte de microondas Varian foi obtida por doação da Profa. Sônia Renaux Wanderley Louro da PUC-RJ. O eletroímã, que está sendo utilizado até hoje, foi construído pelo Prof. Paulo Sérgio Pizani, da UFSCar, com financiamento da FAPESP, ocasião em que também foi adquirida a fonte de alimentação correspondente.

O sistema de aquisição de dados era bastante limitado: consistia em um registrador gráfico com caneta móvel em papel. Isso dificultava a transcrição dos dados obtidos no laboratório para os relatórios finais. Apesar das limitações, a prática foi realizada com sucesso por diversos grupos de alunos ao longo dos anos.

Mais tarde, decidi substituir a antiga ponte de micro-ondas por uma nova, mais eficiente, montada a partir de componentes discretos — conforme está disponível atualmente. No entanto, o sistema de aquisição de dados permaneceu sendo o antigo registrador de papel. Mesmo assim, nesta nova configuração, a prática continuou sendo realizada por vários grupos de alunos e foi apresentada com êxito em diversos workshops do LavFis.

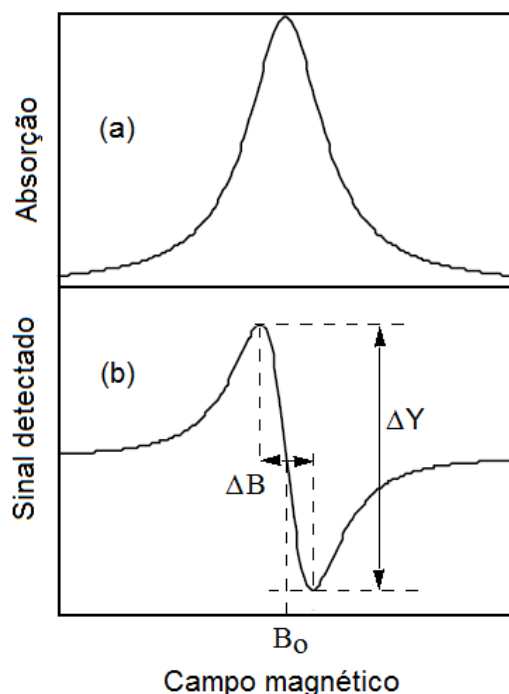
Considerando a dificuldade de digitalizar os espectros registrados em papel e transferi-los para programas como Origin ou Excel, decidi projetar e construir um sistema digital para aquisição de dados e controle do campo magnético. Devido às demandas de outros projetos didáticos e de pesquisa com os quais me envolvi, a conclusão dessa nova versão levou alguns anos, período em que a prática ficou temporariamente fora do repertório do LavFis.

Agora, com a versão atualizada finalizada, espero que o experimento volte a ser executado e bem recebido nas próximas edições do curso. Sugestões de aprimoramento, tanto

para a apostila quanto para a prática, serão sempre bem-vindas. A descrição completa deste sistema digital será apresentada adiante.

Esta prática foi planejada para ser realizada em até dois dias — ou seja, em duas aulas, com margem de tempo confortável. A proposta é não sobrecarregar os alunos, limitando-se ao objetivo de aprender a sintonizar o espectrômetro e medir corretamente duas amostras padrão. Essas amostras apresentam sinais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) suficientemente intensos, o que facilita a obtenção de espectro com boa relação sinal-ruído.

No futuro, levando em conta o feedback de professores e alunos, pretendemos incluir outras amostras que estejam inseridas em contextos científicos mais realistas, alinhadas às áreas de atuação do nosso Instituto.



**Figura 1.1** – Espectro de RPE típico.

Um sinal típico (e o mais simples), resultado da absorção de micro-ondas em um experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), é composto por um único pico de absorção e assemelha-se ao mostrado na Figura 1.1(a). No entanto, o sinal que é efetivamente detectado tem a forma da primeira derivada desse pico de absorção, como ilustrado na Figura 1.1(b). Mais adiante, entenderemos por que isso ocorre.

O que importa saber neste momento é que alguns parâmetros fundamentais podem ser extraídos a partir desse sinal, conforme indicado na figura:

1. **Amplitude pico-a-pico ( $\Delta Y$ )**
2. **Largura pico-a-pico ( $\Delta B$ )**
3. **Valor do campo magnético no centro da ressonância ( $B_0$ )**

Há ainda um quarto parâmetro essencial, que **não será abordado nesta prática**, mas que é frequentemente considerado em estudos mais avançados: **a forma do pico**. As formas mais comuns são a **Lorentziana** e a **Gaussiana**, embora outras distintas sejam também fundamentais para a interpretação mais detalhada dos espectros de RPE.

Ah, quase me esquecendo! Para determinar o **fator g** a partir do valor de  $B_0$ , é necessário também medir:

4. **A frequência da micro-onda utilizada no experimento.**

Além disso, é fundamental que a escala horizontal do gráfico — correspondente ao campo magnético — esteja **devidamente calibrada**.

Esses quatro parâmetros DEVEM ser medidos com precisão, pois são eles que permitem interpretar corretamente os espectros e tirar conclusões confiáveis. Embora à primeira vista essa tarefa pareça trivial, ela **não é**. Como veremos adiante, esses parâmetros são diretamente afetados pelo ajuste do espectrômetro. Em outras palavras, um espectrômetro mal ajustado ou mal sintonizado pode levar à obtenção de valores incorretos.

**Por isso, o principal objetivo desta prática é: APRENDER A MEDIR BEM!**

## **2 – WorkShop**

O grupo que for apresentar esta prática no WorkShop poderá (deverá, na minha opinião) introduzir uma prática adicional, que corresponde a medir e interpretar o espectro de RPE de uma terceira amostra, que apresenta um sinal mais complexo do que os observados na prática normal de duas semanas. Para isso, nas semanas que antecedem o WorkShop, me procurem para receberem as instruções necessárias.

Além disso, espero que os alunos que apresentarem o trabalho no WorkShop façam uma descrição detalhada a respeito das descobertas importantes que antecederam e possibilitaram as primeiras observações da RPE em amostras paramagnéticas por Zavoisky em 1945. Seria também interessante comentar a respeito dos avanços posteriores da RPE, em particular, a respeito da técnica da RPE-pulsada.

### 3 – O que é a Ressonância Paramagnética Eletrônica – RPE ?

O fenômeno da espectroscopia de ressonância de spin eletrônico pode ser compreendido considerando-se o comportamento de um elétron livre. De acordo com a teoria quântica, o elétron possui uma propriedade intrínseca chamada **spin**. Como o elétron possui carga elétrica, essa característica associada ao spin resulta na existência de um **momento magnético** também associado ao spin.

A relação entre o vetor momento magnético e o vetor spin é dada por:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \beta \vec{S} \quad (3.1)$$

onde  $\beta$  é o magneton de Bohr e  $g_e$  é o fator-g do elétron livre, com valor  $g_e = 2.0023$ .

Quando o elétron é submetido a um campo magnético constante,  $\vec{B}$ , orientado ao longo do eixo  $\hat{z}$ , o elétron sofre a ação de um torque que tende a alinhar seu momento magnético com o campo aplicado.

A energia do sistema, na presença do campo magnético, depende da projeção do spin ao longo da direção do campo. A Mecânica Quântica prevê que apenas dois valores são possíveis para a componente  $\hat{z}$  do spin eletrônico, o que leva a dois níveis distintos de energia:

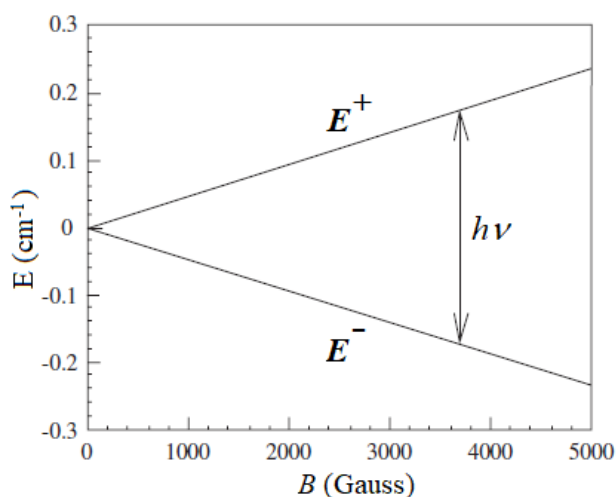
$$E^{\pm} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta B \quad (3.2)$$

Se for aplicada radiação eletromagnética de frequência  $\nu$ , e sua energia  $h\nu$  corresponder à separação entre os níveis de energia, ou seja,  $\Delta E = E^+ - E^- = g_e \beta B = h\nu$ ,

ocorre a absorção de energia proveniente do campo eletromagnético. O símbolo  $h$  representa a constante de Planck. Este fenômeno está ilustrado na figura 3.1.

Esse é o fenômeno da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), também conhecido em diversos textos como Ressonância de Spin Eletrônico (RSE).

Para elétrons ligados a átomos ou moléculas, o fenômeno da RPE pode não ser observado, pois os spins tendem a se emparelhar nos orbitais atômicos ou moleculares, resultando em magnetismo de spin praticamente nulo. Nestes casos, o material é classificado como diamagnético.



**Figura 3.1** – Diagrama dos níveis de energia de um elétron em função do campo magnético estático aplicado. A seta indica o quantum de energia correspondente à radiação eletromagnética absorvida.

No entanto, quando um átomo ou molécula possui um número ímpar de elétrons, o emparelhamento completo não é possível, e o material é então considerado paramagnético. Nesses casos, o fenômeno da RPE pode ser observado.

Até agora, consideramos um único elétron interagindo com um campo magnético externo. No experimento apresentado, entretanto, lidamos sempre com uma amostra macroscópica, ou seja, com um conjunto estatístico de momentos magnéticos.

Dessa forma, é necessário considerar as populações relativas dos níveis de energia,  $N^+$  e  $N^-$ , determinadas pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N^+}{N^-} = e^{-\frac{\Delta E}{K_B T}} = e^{-\frac{g_e \beta B}{K_B T}} \quad (3.3)$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura em graus Kelvin.

Em geral  $\Delta E \ll K_B T$ , o que permite fazer a aproximação:

$$\frac{N^+}{N^-} \approx 1 - \frac{g_e \beta B}{K_B T} \quad (3.4)$$

Sendo que  $N^+ \approx N^- \approx N/2$ , a diferença de população pode ser expressa por:

$$N^+ - N^- = N^- \left( 1 - \frac{N^+}{N^-} \right) = \frac{N g_e \beta B}{2 K_B T} \quad (3.5)$$

A magnetização associada aos spins é proporcional a essa diferença de população. Assim, essa expressão nos mostra que a sensibilidade da RPE aumenta com o número total de spins,  $N$ , com a diminuição da temperatura,  $T$ , e com o aumento da intensidade do campo magnético,  $B$ .

Como a frequência da radiação ressonante é proporcional ao campo aplicado, conclui-se que a sensibilidade do experimento de RPE é maior em altas frequências.

No experimento aqui descrito, a frequência da radiação eletromagnética está na faixa de microondas, em torno de 9.5 GHz, o que corresponde a um campo magnético da ordem de 3500 Gauss.

### 3.1 – Interações eletrônicas

Quando o elétron faz parte de átomos (ou moléculas) inseridos em um material, ele está sujeito a diversas interações elétricas e magnéticas. Nesta seção, discutiremos apenas duas interações relevantes para o experimento aqui apresentado. Para uma abordagem mais abrangente do tema, recomenda-se a consulta às referências indicadas, em especial às [2] e [3]. Um bom começo para os iniciantes é a [7].

As interações de interesse nesta prática são:

- A interação do momento magnético associado ao spin dos elétrons desemparelhados com o campo externo,  $\vec{B}$ , denominada de “interação Zeeman”.
- A interação entre os elétrons desemparelhados e os núcleos vizinhos, denominada “interação hiperfina” ou “interação hiperfina”.

A **interação Zeeman** foi considerada na seção anterior para um elétron livre, mas no caso de um elétron ligado, é expressa pela seguinte Hamiltoniana:

$$\mathcal{H}_Z = -\beta (g_e \vec{S} + \vec{L}) \cdot \vec{B} \quad (3.6)$$

Essa expressão inclui as contribuições do momento angular de spin  $\vec{S}$  e do momento angular orbital  $\vec{L}$  para o momento magnético eletrônico. Escrito desta forma, supõe-se que os momentos angulares são considerados independentes. Porém, em todos os átomos, existe uma interação entre os momentos angulares de spin e orbital, denominada **interação spin-órbita**, cuja Hamiltoniana é dada por:

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.7)$$

onde  $\lambda$  é a constante de acoplamento spin-órbita.

O momento angular orbital depende da distribuição dos íons vizinhos, suas cargas e distâncias em relação à espécie paramagnética. As cargas elétricas dos átomos vizinhos (geralmente diamagnéticos) geram um campo elétrico Coulombiano, denominado **campo cristalino**, que atua sobre a espécie paramagnética. Esse campo altera a distribuição espacial dos elétrons e, por meio da interação spin-órbita, afeta o spin eletrônico.

As hamiltonianas das interações Zeeman (equação 3.6) e spin-órbita (equação 3.7), combinadas com o campo cristalino, resultam na **Hamiltoniana de spin**:

$$\mathcal{H}_s = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} \quad (3.8)$$

onde  $\vec{S}$  corresponde ao spin efetivo e  $\bar{g}$  é um tensor  $3 \times 3$ . A interação do spin com o campo cristalino, mediada pelo momento angular orbital, influencia diretamente o tensor  $\bar{g}$ . Assim, este tensor depende tanto da constante de acoplamento spin-órbita,  $\lambda$ , quanto da simetria e da intensidade do campo cristalino.

As componentes principais do tensor  $\bar{g}$  podem diferir do valor do fator-g do elétron livre. Se a simetria em torno do centro paramagnético for cúbica (ou isotrópica) então  $g_x = g_y = g_z$ . Se a simetria for ortorrômbica, tem-se  $g_x \neq g_y \neq g_z$ . No caso de simetria axial, apenas dois números definem o tensor:  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$ , tais que,  $g_x = g_y = g_{\perp}$  e  $g_z = g_{\parallel}$ .

No experimento descrito a seguir, estudaremos apenas amostras para as quais se pode considerar o tensor-g isotrópico, ou seja,  $g_x = g_y = g_z = g$ . Neste caso, considerando que o campo magnético de amplitude  $B$  é aplicado na direção  $\hat{z}$ , a Hamiltoniana (3.8) se reduz a:

$$\mathcal{H}_s = \beta g B S_z \quad (3.9)$$

As energias possíveis do sistema são determinadas pelos autovalores da Hamiltoniana, os quais correspondem aos autovalores do operador  $S_z$ . Assim, para spins eletrônicos com  $S = 1/2$ , as energias permitidas são:

$$E^{\pm} = \pm \frac{1}{2} g \beta B \quad (3.10)$$

Esta equação coincide com a obtida para o elétron livre (equação 3.2), com a diferença de que, agora, tratando-se de um elétron ligado, o fator-g não precisa ser igual a  $g_e$ , podendo assumir valores distintos, maiores ou menores, dependendo das interações com o campo cristalino e com o acoplamento spin-órbita.

As transições entre os níveis de energia, induzidas pela radiação monocromática, obedecem à regra de seleção:  $\Delta M_S = \pm 1$ , onde  $M_S$  é o número quântico associado ao operador  $S_z$ . Portanto, no caso  $S = 1/2$ , somente uma transição é possível, com energia  $\Delta E = g \beta B = h\nu$ .

Para íons (átomo ou molécula) com vários elétrons, o spin eletrônico resultante pode ser maior que  $1/2$ . No caso em que  $S = 5/2$ , por exemplo, as transições possíveis ocorrem

entre os seguintes estados:  $5/2 \leftrightarrow 3/2$ ,  $3/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ,  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  e  $-3/2 \leftrightarrow -5/2$ ; totalizando 5 transições possíveis.

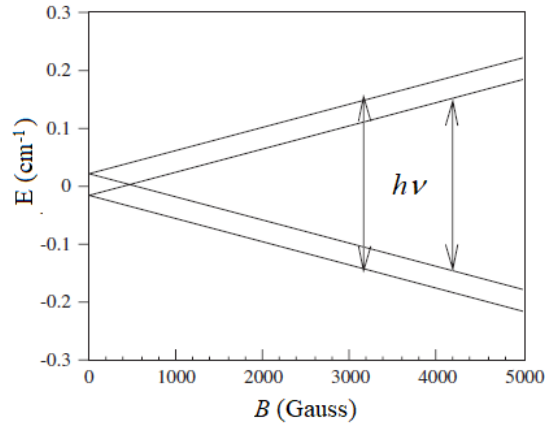
Mudando de assunto, a **interação hiperfina** é a interação entre o elétron desemparelhado e o núcleo do mesmo átomo, desde que este possua spin nuclear diferente de zero. Já a interação entre o elétron e núcleos de átomos vizinhos é denominada interação superhiperfina.

A interação hiperfina isotrópica é representada pela seguinte Hamiltoniana:

$$\mathcal{H}_H = A \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.11)$$

onde  $A$  é a constante de acoplamento hiperfino isotrópico e  $\vec{I}$  é o vetor de spin nuclear.

Os núcleos que interagem individualmente com o elétron frequentemente possuem um spin  $\vec{I}$  que, na presença de um campo magnético aplicado, apresenta  $(2I+1)$  orientações permitidas, onde  $I$  é o número quântico associado ao spin nuclear. Assim, o campo magnético que atua no elétron, associado ao momento magnético nuclear, pode somar-se ou subtrair-se ao campo magnético aplicado externamente.

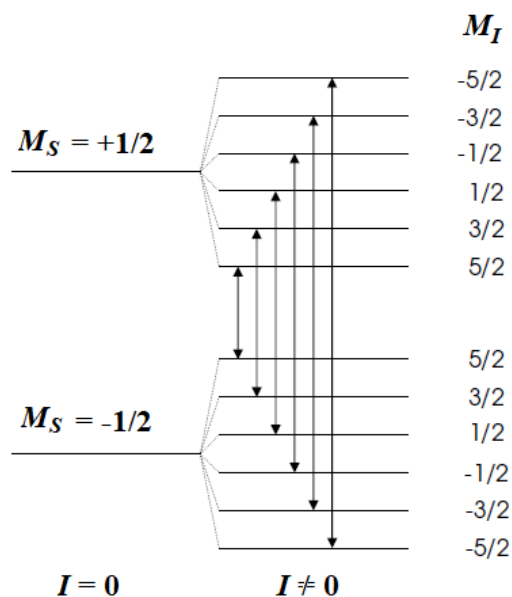


**Figura 3.2** – Diagrama de energia de um elétron desemparelhado em um campo magnético, interagindo com um spin nuclear  $I = 1/2$ . As setas denotam as duas transições induzidas por radiação de mesma energia, que ocorrem em campos magnéticos distintos

Como consequência, podemos afirmar que, em uma amostra, alguns elétrons estarão sujeitos a um campo magnético local ligeiramente maior que o campo externo, enquanto

outros estarão sujeitos a um campo ligeiramente menor. Isso provoca, o desdobramento da linha de ressonância original em  $(2I + 1)$  componentes.

Por exemplo, no caso do átomo de Hidrogênio, que possui apenas um elétron e um núcleo com spin  $I = 1/2$ , espera-se que a linha de ressonância se desdobre em 2 componentes. A separação entre essas 2 componentes no espectro permite a determinação da constante de acoplamento hiperfino. Esse caso é ilustrado na figura 3.2.



**Figura 3.3** – Desdobramento dos níveis de energia do  $\text{Mn}^{2+}$  causado pela interação hiperfina com o seu spin nuclear  $I = 5/2$ .

Outro exemplo particular, que será estudado neste experimento, é o do íon  $\text{Mn}^{2+}$ . Esse íon possui spin eletrônico  $S = 5/2$  e o seu núcleo tem spin nuclear de mesmo valor, ou seja,  $I = 5/2$ .

Com a presença do spin nuclear, as regras de seleção para as transições permitidas na RPE passam a obedecer às condições  $\Delta M_S = \pm 1$  e  $\Delta M_I = 0$ , onde  $M_S$  e  $M_I$  são os números quânticos associados às componentes  $z$  dos spins eletrônico e nuclear, respectivamente.

Dessa forma, quando o íon  $\text{Mn}^{2+}$  está presente em um cristal, espera-se observar cinco conjuntos com seis linhas cada, totalizando 30 linhas de ressonância. No entanto, quando este íon está presente em um sistema amorfo (como vidro) ou quando o cristal é moído e se torna

um pó, apenas as transições entre os níveis  $M_S = 1/2 \rightleftharpoons -1/2$  são visíveis, como ilustrado na figura 3.3.

Isto ocorre porque o campo de ressonância das outras transições depende fortemente da orientação dos eixos de simetria do íon em relação ao campo magnético aplicado. Em sistemas amorfos ou em pós, estas orientações são aleatórias, o que faz com que o espectro resultante se espalhe por uma ampla faixa de campo, reduzindo significativamente a amplitude das linhas de ressonância.

## 4 - Espectrômetro de RPE

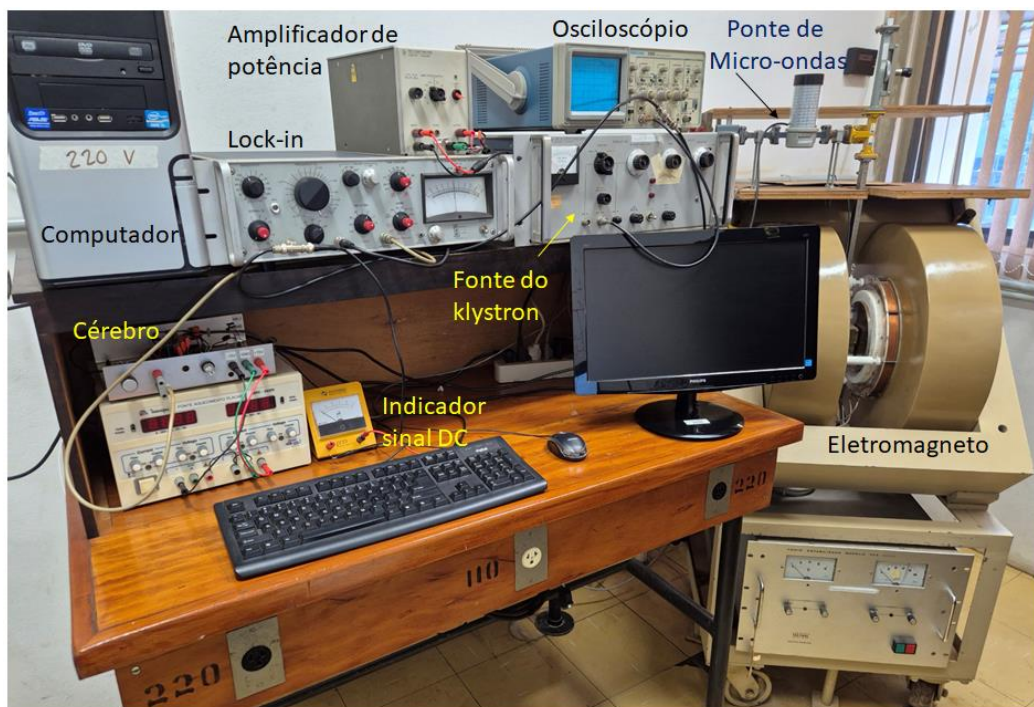
Uma foto do nosso espectrômetro de RPE está na figura 4.1. Sobre a mesa estão montados todos os equipamentos eletrônicos para controle do espectrômetro e processamento do sinal adquirido. À direita está o eletromagneto (ou eletroímã), abaixo dele a sua fonte de alimentação e acima, a ponte de micro-ondas.

Nas próximas seções vamos detalhar o funcionamento básico de cada uma das partes, dando ênfase para a sintonia do espectrômetro. Antes, vamos introduzir, através de um diagrama em blocos, a composição detalhada do espectrômetro.

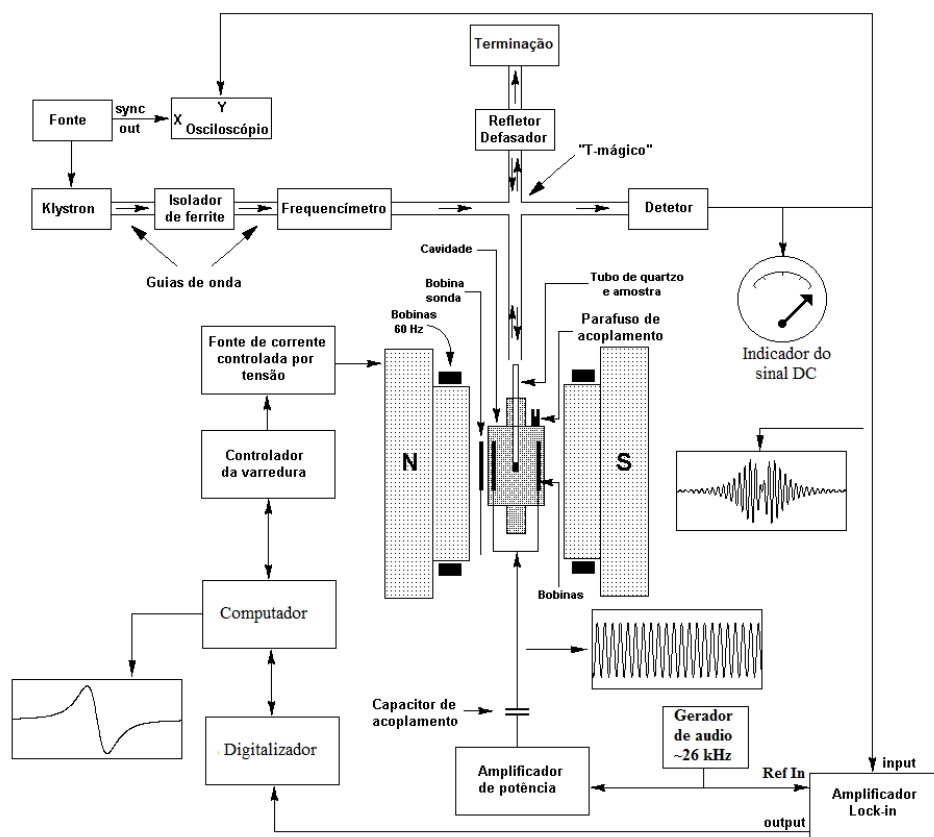
Precisamos de cinco componentes essenciais para construir um espectrômetro de RPE:

- Uma fonte de micro-ondas monocromática
- Guias de onda para conduzir a potência de micro-ondas até a amostra
- Uma cavidade ressonante, projetada para garantir o acoplamento adequado entre a amostra e a onda incidente.
- Um detector de micro-ondas para detectar a resposta da amostra à irradiação de micro-ondas.
- Equipamentos eletrônicos para aquisição e processamento de sinais

Na prática, outros elementos são adicionados para tornar mais eficiente o controle do espectrômetro e a aquisição dos espectros. Um diagrama esquemático do espectrômetro de RPE utilizado nesta prática é mostrado na Figura 4.2.



**Figura 4.1** – Foto do espectrômetro de EPR do LavFis.

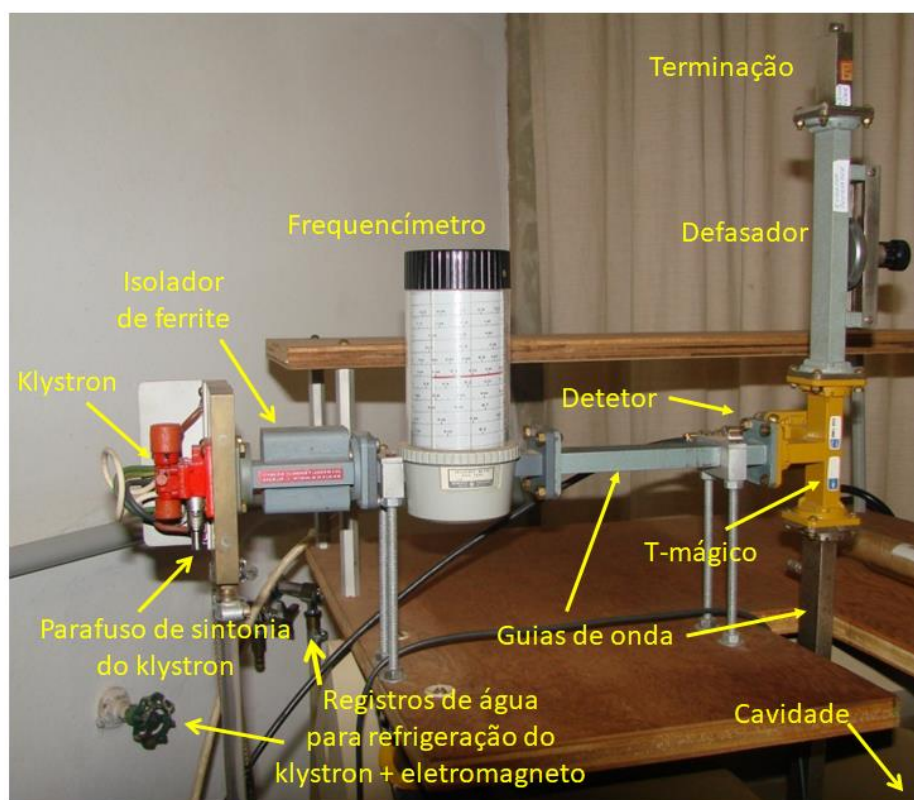


**Figura 4.2** – Diagrama em blocos do espectrômetro de RPE utilizado nesta prática.

Primeiramente, é importante destacar que os experimentos de RPE são, geralmente, realizados com o uso de micro-ondas. Essas radiações abrangem uma ampla faixa de frequências abaixo da luz visível, a qual costuma ser subdividida em subfaixas. As mais comumente utilizadas estão listadas na tabela a seguir. Aqui, o nosso experimento será realizado com microondas na Banda-X.

**Tabela 4.1** – Bandas de microonda mais utilizadas em RPE com respectivas faixas de frequência, comprimento de onda típico ( $\lambda$ ) e campo magnético de ressonância para  $g = 2$ .

| Banda | Frequência (GHz) | $\lambda$ (cm) | $B_0$ (Gauss) |
|-------|------------------|----------------|---------------|
| L     | 1 – 2            | 10             | 540           |
| S     | 2 - 4            | 15             | 1070          |
| X     | 9.5              | 3.2            | 3400          |
| K     | 23               | 1.3            | 8200          |
| Q     | 35               | 8.5            | 12500         |
| W     | 95               | 0.32           | 33940         |



**Figura 4.3** – Foto da ponte de micro-ondas. O detetor, que se localiza atrás do T-mágico e a cavidade, localizada entre as peças polares do eletroímã, não são visíveis na foto.

## 4.1 – Ponte de micro-ondas

Os componentes de micro-ondas formam o que é usualmente denominado de **ponte de micro-ondas**, mostrada na figura 4.3. Os principais componentes da ponte utilizada neste experimento serão apresentados nas próximas seções.

### 4.1.1 – Guias de onda

Os **guias de onda** são tubos metálicos de seção transversal retangular no qual a onda eletromagnética pode se propagar em acordo com as equações de Maxwell. As condições de contorno devem ser obedecidas nas superfícies metálicas do tubo. Consequentemente, a propagação da onda fica restrita a certos modos de oscilação para cada região de frequência. A frequência da onda a ser transmitida pelo guia também determina as suas dimensões transversais. Cada guia de onda tem uma frequência de corte abaixo da qual a onda não se propaga.

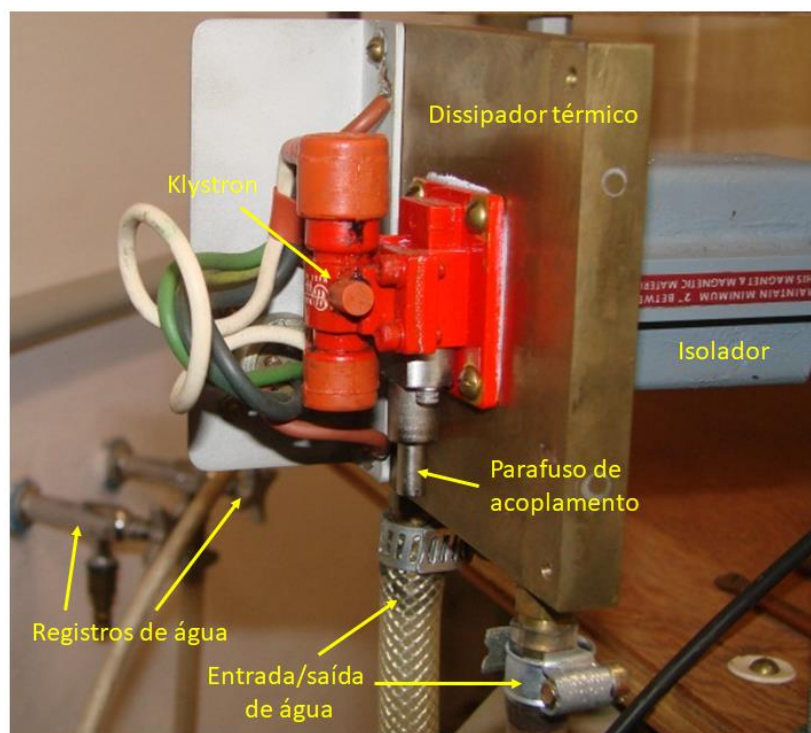
### 4.1.2 – *Klystron*

O *reflex-klystron*, ou simplesmente aqui denominado por **klystron**, é um dispositivo a vácuo utilizado como fonte monocromática de micro-ondas. Na nomenclatura da eletrônica o *klystron* é um tipo de “válvula” especializada para operar na faixa de microondas. A frequência fundamental aqui está em torno de 9.5 GHz. Uma descrição detalhada do princípio de funcionamento do *klystron* pode ser encontrada na referência [6]. Aqui, vamos apenas comentar os aspectos importantes para a execução da prática.

A sintonia da frequência é feita girando lentamente o **parafuso de acoplamento** na parte inferior da carcaça metálica do oscilador (ver figura 4.4). Este parafuso altera as dimensões da cavidade ressonante que existe dentro do *klystron*, consequentemente alterando sua frequência própria de oscilação.

Em geral, um *klystron* típico pode gerar entre 500 mW a 1 W de potência de microonda e, para seu funcionamento, necessita ser alimentado com diversas tensões elétricas, incluindo algumas na faixa de 500-1000 V. Como resultado do aquecimento do filamento que produz

o feixe eletrônico (por efeito termiônico), a temperatura do *klystron* pode se elevar acima do valor limite especificado pelo fabricante. Por isso é necessário retirar calor do *klystron* através de um **dissipador térmico** refrigerado com água corrente (ver figura 4.4).



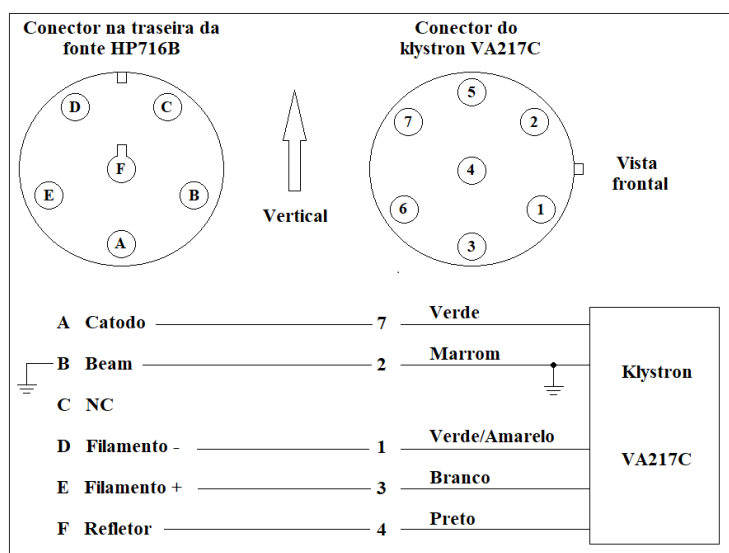
**Figura 4.4** – Foto do klystron e dissipador térmico.

A fim de simplificar a montagem, e por falta da necessidade de altas potências, utilizamos um *klystron* de baixa potência (Varian, modelo VA217C), no qual a tensão mais elevada é de apenas 250 V. Para fins de manutenção do espectrômetro, a figura 4.5 mostra o esquema de conexões entre a fonte de alimentação e o *klystron*.

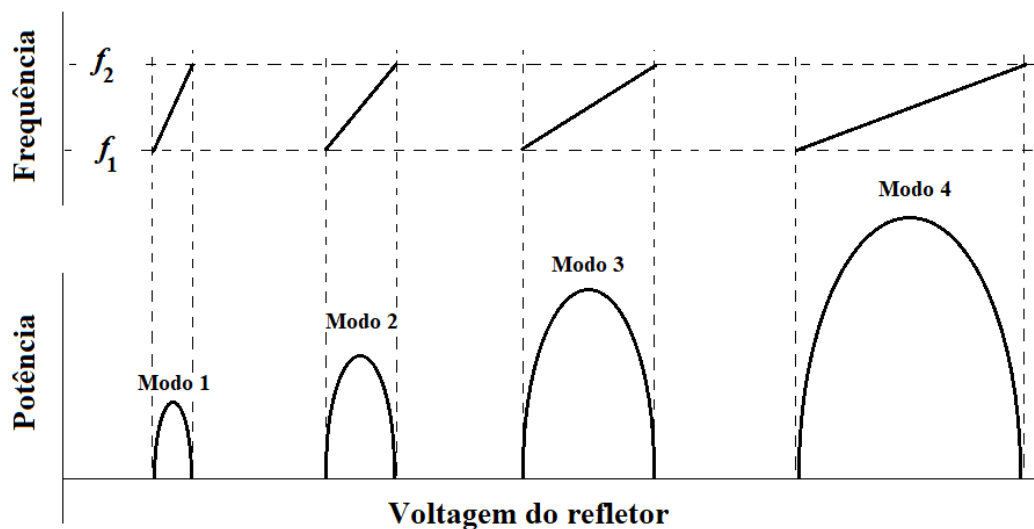
A frequência de oscilação do *klystron* depende tanto do parafuso de acoplamento quanto da tensão aplicada a um dos seus componentes principais denominado de **refletor** (deste componente surge o nome de *reflex-klystron*). Por outro lado, a potência da micro-onda emitida pelo *klystron* depende apenas da voltagem do refletor.

A figura 4.6 mostra de forma esquemática a dependência da potência e da frequência da micro-onda emitida pelo *klystron* em função da voltagem do refletor. O *klystron* apenas entra em oscilação para determinadas faixas da voltagem do refletor, constituindo assim os chamados **modos de oscilação**. Os modos observados com voltagens de refletor maiores

oscilam com maior potência. O número de modos existentes depende das características de cada *klystron*, respeitando os limites de tensão aplicáveis.



**Figura 4.5** – Esquema da ligação entre a fonte de alimentação e o *klystron*.



**Figura 4.6** – Modos de oscilação do *klystron*.

Por outro lado, a frequência de oscilação do *klystron* é a mesma para todos os modos; que na figura ficam compreendidas na faixa  $f_1$  e  $f_2$ . A dependência da frequência com a voltagem do refletor em cada modo não é exatamente linear como mostrado na figura; mas, a

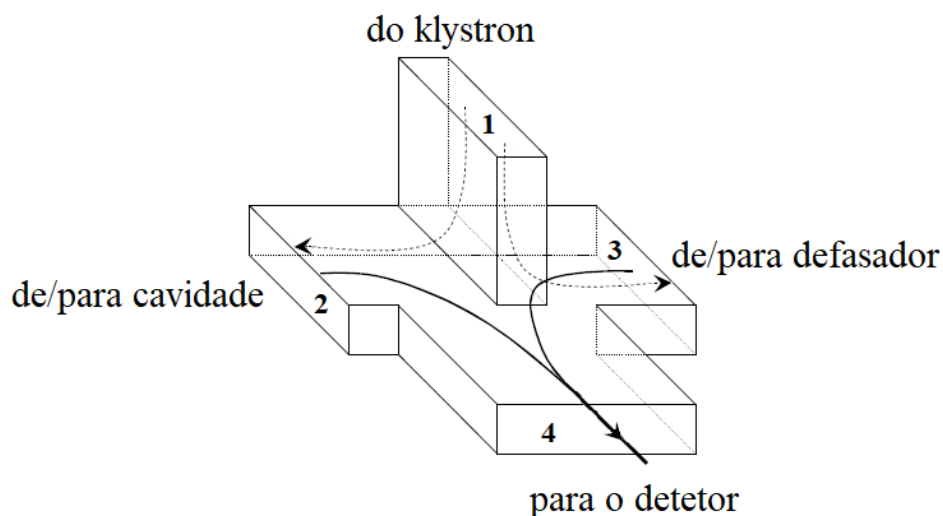
linearidade é uma aproximação razoável. Os valores  $f_1$  e  $f_2$  somente podem ser alterados (ou deslocados) através do parafuso de acoplamento do *klystron*, já mencionado anteriormente.

### 4.1.3 – T-mágico

O **T-mágico**, também chamado de “híbrido em T” (em inglês: *magic-T* ou *T-hybrid*, respectivamente) é um dispositivo de 4 portas representado na Figura 4.7. Ele é constituído de pequenos trechos de guias de onda retangulares cortados e soldados de forma a apresentar uma estrutura geométrica oca por onde se propaga a micro-onda.

Uma onda proveniente do *klystron* que entra pela porta 1 se divide igualmente em duas ondas que se propagam para as portas 2 e 3 (linhas tracejadas). Como a porta 4 é ortogonal à porta 1, não ocorre transmissão da porta 1 para a porta 4. As reflexões geradas nas portas 2 e 3 (linhas cheias) se dividem igualmente: metade da potência refletida (50%) é direcionada para a porta 4, enquanto a outra metade retorna para a porta 1. No entanto, essa onda refletida não retorna ao *klystron* devido à presença do isolador de ferrite, que impede sua passagem no sentido reverso.

Em geral, a impedância do detector conectado à porta 4 está casada com a do guia de onda, o que evita a reflexão de micro-ondas (ou seja, impede que ondas retornem por essa porta). Assim, as reflexões relevantes no sistema ocorrem apenas nas portas 2 e 3.

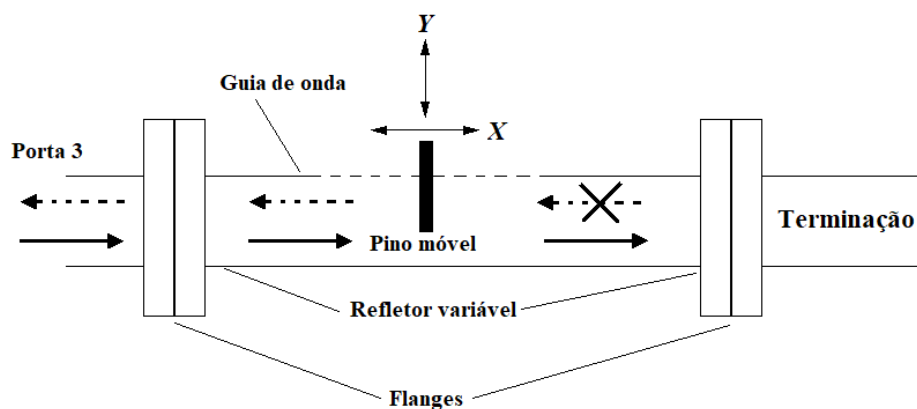


**Figura 4.7** – Diagrama esquemático do T-mágico.

Neste experimento, a amplitude da onda refletida pela porta 2, bem como sua fase relativa em relação à onda incidente na porta 1, depende tanto do acoplamento da cavidade ressonante (na qual a amostra está inserida) quanto dos efeitos magnéticos absorptivo e dispersivo da amostra. Por outro lado, a amplitude e fase da onda refletida na porta 3 depende do ajuste do defasador que será discutido a seguir.

#### 4.1.4 – Defasador

Continuando, a micro-onda que sai pela porta 3 incide sobre o **defasador**, que, neste experimento, é constituído por dois elementos dispostos em série: um **refletor variável** e uma **terminação**, conforme ilustrado na Figura 4.8. O refletor variável, conhecido em inglês como *slide-screw-tuner*, é responsável por controlar a quantidade de microonda refletida. Já a terminação tem como função absorver completamente a potência da micro-onda incidente, evitando qualquer tipo de reflexão a partir desse ponto.



**Figura 4.8** – Representação gráfica do defasador

A reflexão da microonda na porta 3 é provocada por um pequeno pino metálico móvel, com diâmetro de apenas alguns milímetros, inserido no guia de onda que compõe o refletor variável. Esse pino pode ser ajustado tanto na direção paralela ( $x$ ) quanto perpendicular ( $y$ ) ao guia, por meio de um parafuso micrométrico. Quando o pino está completamente retirado do interior do guia de onda, a reflexão da micro-onda é praticamente nula. Por outro lado,

quando está totalmente inserido, a reflexão atinge seu valor máximo. Sendo assim, a posição  $y$  do pino determina a amplitude da micro-onda refletida, enquanto que a sua posição  $x$  determina a fase da micro-onda refletida em relação à onda incidente.

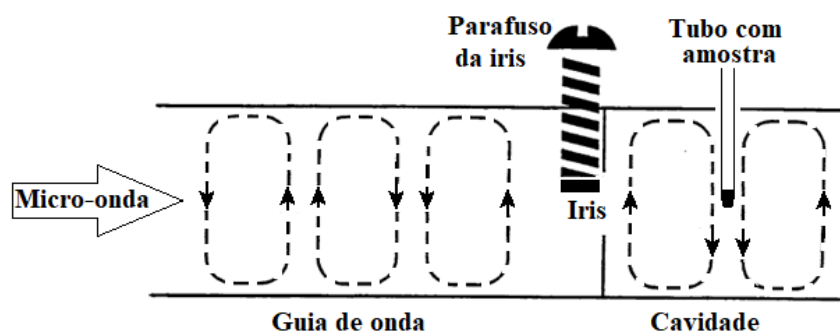
A importância do defasador e a consequente reflexão na porta 3 será explicada a seguir. Por enquanto, vamos abordar brevemente o conceito de cavidade ressonante.

#### 4.1.5 – Cavidade ressonante

Uma **cavidade ressonante** é, basicamente, uma caixa metálica em formato de paralelepípedo — isto é, uma estrutura geométrica com três dimensões: altura, largura e comprimento. Essas dimensões são definidas de acordo com a faixa de frequência da micro-onda e com o modo desejado para o padrão da onda eletromagnética estacionária que se forma no interior da cavidade. Também existem cavidades no formato cilíndrico e esférico, por exemplo, mas a que utilizaremos aqui tem o formato retangular.

Como resultado, a cavidade apresenta uma ou mais frequências de ressonância, nas quais a energia da micro-onda é armazenada. Essas frequências dependem diretamente das dimensões físicas da cavidade.

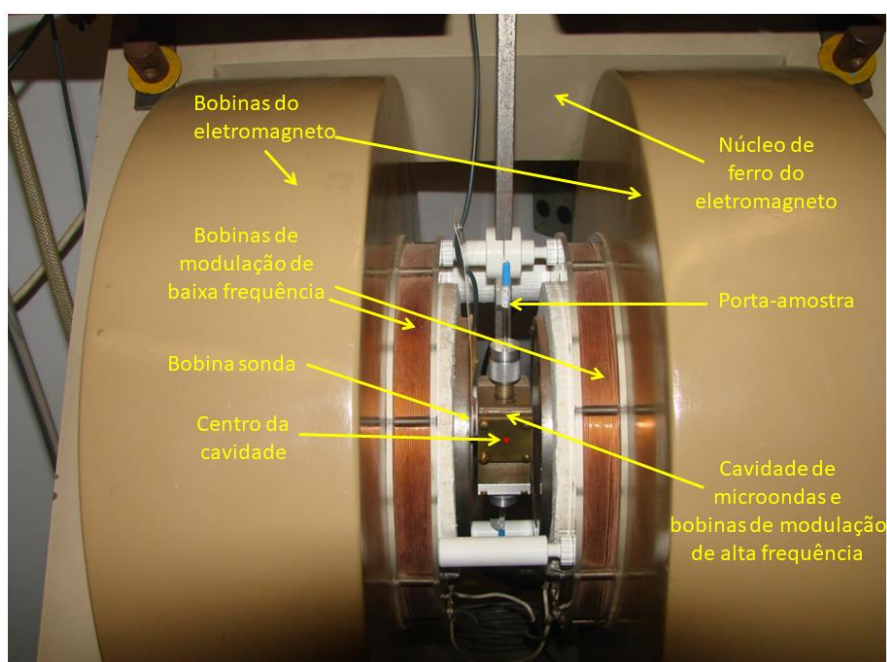
No nosso caso, utilizamos uma cavidade retangular com uma única frequência de ressonância, em torno de 9.5 GHz. Nessa condição, a micro-onda oscila em um modo específico no qual o campo magnético oscilante atinge seu valor máximo ao longo do eixo central da cavidade — exatamente onde a amostra é posicionada —, enquanto o campo elétrico oscilante é nulo nessa região.



**Figura 4.9** – Esquema ilustrativo da cavidade ressonante de micro-ondas.

Essa geometria é ideal para experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), pois o campo magnético oscilante é essencial para a detecção do fenômeno, ao passo que a presença de campo elétrico é indesejável. Em especial, amostras com características polares podem sofrer perdas dielétricas induzidas pelo campo elétrico, o que compromete a performance da cavidade e prejudica a qualidade do experimento.

A cavidade possui dois orifícios: um destinado à inserção da amostra e outro à entrada das micro-ondas. Este último é denominado **íris**. A Figura 4.9 ilustra a geometria da cavidade, sendo que as linhas tracejadas representam o padrão do campo magnético oscilante.

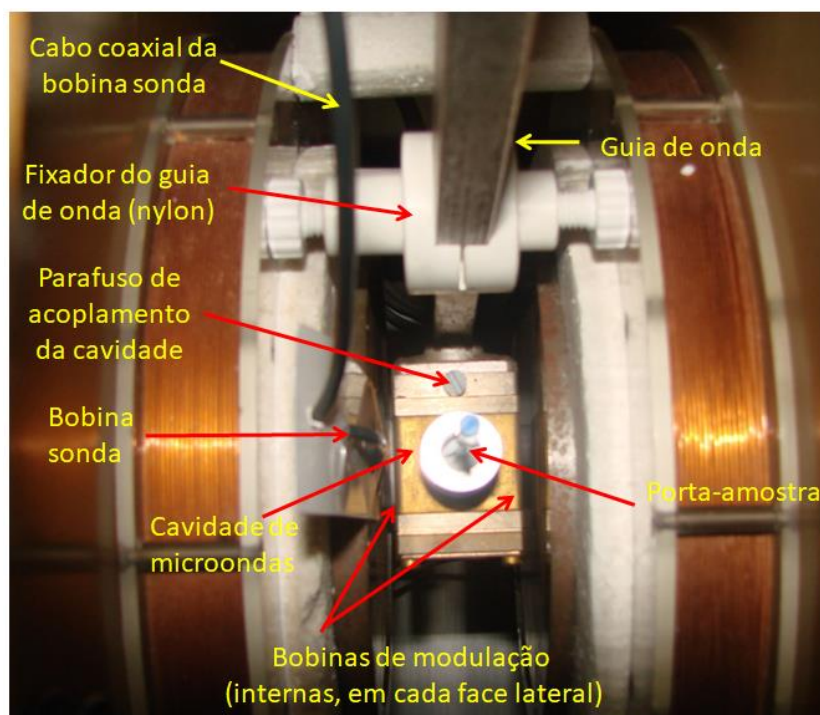


**Figura 4.10** – Vista lateral do eletroímã e da cavidade,

O acoplamento entre a cavidade e o guia de onda constitui um dos aspectos mais complexos no projeto dessa estrutura. Em geral, esse acoplamento é realizado por meio de uma “antena” que irradia as micro-ondas provenientes do guia para o interior da cavidade.

No exemplo apresentado na figura 4.9 — que também corresponde ao modelo de cavidade que utilizaremos — há, logo à frente da íris, um **parafuso** (geralmente de teflon) com movimento vertical. Na extremidade desse parafuso, posicionada diante da íris, está acoplada uma pequena peça metálica que funciona como antena.

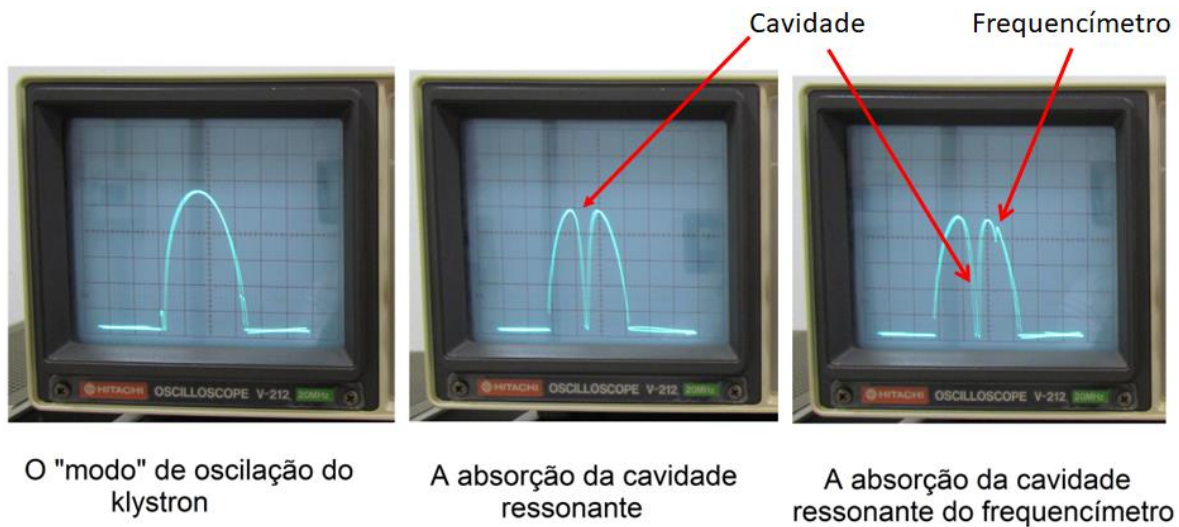
As figuras 4.10 e 4.11 mostram a cavidade e os demais componentes próximos a ela, em duas vistas: lateral e superior, respectivamente. **Talvez você não tenha notado**, mas a figura 4.10 indica a **posição central da cavidade**, marcada por uma **estrelinha vermelha**, localizada exatamente no centro da peça retangular de cobre com quatro parafusos. Visualize bem, através de uma ampliação da foto, porque esse conhecimento será muito importante para os experimentos que virão.



**Figura 4.11** – Vista superior da cavidade.

Na figura 4.11, é possível ver claramente o parafuso de acoplamento. Aqui, chamamos atenção para um detalhe importante: esse parafuso deve ser girado com o auxílio de uma chave de fenda. No entanto, não se deve utilizar uma chave de fenda comum, pois a cavidade está inserida em uma região sujeita ao campo magnético gerado pelo eletroímã. Em reação a esse campo a chave pode ser atraída, provocando um movimento inesperado e, conseqüentemente, um acidente — como a quebra do tubo da amostra, por exemplo.

Portanto, é indispensável o uso de uma chave de fenda feita de cobre, latão ou alumínio, disponíveis no laboratório. Além disso, vale ressaltar que o parafuso da cavidade é frágil, devendo-se evitar forçá-lo nos extremos de seu curso.



**Figura 4.12** – Modo de oscilação do *klystron* (esquerda) e na presença da cavidade ressonante (centro). A imagem à direita mostra também a absorção de micro-onda pelo frequencímetro.

O posicionamento adequado do parafuso de acoplamento é fundamental para garantir o acoplamento ideal da cavidade, ou seja, a condição na qual nenhuma micro-onda é refletida de volta para o guia de onda. A partir desta situação, o deslocamento do parafuso em uma direção torna a cavidade subacoplada; na direção oposta, ela se torna sobreacoplada.

A figura 4.12 mostra um modo de oscilação do *klystron* (na imagem à esquerda) e, superposto a ele, a absorção de microonda produzida pela cavidade (na imagem central). Saliento que o que foi medido pelo osciloscópio é a amplitude da micro-onda refletida pela cavidade. Observe que neste caso o acoplamento da cavidade é praticamente perfeito, pois no centro do pico da cavidade a potência refletida é nula – ou seja, o sinal refletido é nulo. Como a cavidade absorve (ou armazena) a microonda, o pico é negativo (isto é, para baixo e não para cima). A imagem à direita será explicada logo mais adiante.

A qualidade de uma cavidade ressonante é determinada por diversos fatores, sendo o principal o seu fator de qualidade, usualmente representado pelo símbolo  $Q$ . De forma aproximada (isto é, não estritamente rigorosa), o fator de qualidade é definido como a razão entre a frequência de ressonância  $f_0$  e a meia largura do pico de absorção da cavidade,  $\Delta f$ ; isto é,  $Q = f_0 / \Delta f$ . Em uma cavidade bem projetada, o fator de qualidade geralmente varia entre 3000 e 6000.

#### 4.1.6 - Frequencímetro

Neste ponto, é oportuno discutirmos brevemente o funcionamento do **frequencímetro**. Vale lembrar que a cavidade descrita nos parágrafos anteriores é uma *cavidade de reflexão*, pois reflete de volta para o mesmo guia de onda a porção da microonda que não foi absorvida. Em contraste, o frequencímetro opera como uma *cavidade de transmissão*, já que transmite a microonda não absorvida para um segundo guia de onda — ou seja, possui uma entrada e uma saída. Por esse motivo, no diagrama da Figura 4.2, o frequencímetro está posicionado diretamente no caminho da microonda, e não ao final do guia de onda, como ocorre com a cavidade de reflexão.

Para evitar confusões, e apenas nesta seção, passaremos a denominar a cavidade de reflexão — ou seja, aquela que incorpora a amostra a ser estudada — como *cavidade principal*. No restante do texto, quando dissermos apenas *cavidade*, estaremos nos referenciando à esta cavidade principal.

A imagem à direita na Figura 4.12 ilustra o efeito do frequencímetro sobre a amplitude da microonda refletida pela cavidade principal: um pico pouco intenso, cuja posição no modo pode variar através do ajuste do frequencímetro. Esse efeito ocorre devido à absorção da microonda pela cavidade do frequencímetro em sua frequência de ressonância, o que resulta na diminuição da amplitude da microonda incidente e refletida pela cavidade principal, exatamente nessa mesma frequência.

Considerando esse comentário, fica evidente que a cavidade do frequencímetro deve possuir duas íris: uma que acopla o guia de entrada à sua cavidade e outra que acopla a sua cavidade ao guia de saída. Normalmente, essas íris são ajustadas pelo fabricante e não são acessíveis ao usuário. No caso presente, nota-se na figura 4.12 (à direita), que o acoplamento da cavidade do frequencímetro não é perfeito, pois, na sua frequência de ressonância a transmissão da microonda não é nula. Mas, isso não causa problemas porque o que interessa para a medida da frequência é a posição do pico e não sua intensidade.

Outra diferença entre o frequencímetro e a cavidade principal é que a frequência de ressonância da cavidade de transmissão do frequencímetro pode ser ajustada manualmente de forma calibrada. Em outras palavras, ao girar o controle do frequencímetro, uma escala graduada em frequência acompanha esse movimento, permitindo determinar com precisão a

frequência da microonda incidente. Essa característica faz do frequencímetro um instrumento fundamental para a medição e o monitoramento da frequência de operação do sistema.

#### 4.1.7 - Detetor

Por fim, é necessário abordarmos o funcionamento do **detetor** de micro-ondas. Esse dispositivo é, em essência, um diodo retificador constituído por um material semiconductor exposto à radiação eletromagnética. Quando o diodo é externamente conectado a um resistor, a microonda incidente induz uma corrente contínua (ou, corrente DC) no circuito, cuja intensidade aumenta com a potência da microonda.

Em geral, a corrente medida não varia de forma linear com a intensidade ou potência da radiação. Para potências baixas, a resposta corrente versus amplitude da microonda é quadrática — ou seja, a corrente é proporcional à potência da microonda. Acima de um determinado limite, essa relação torna-se linear, e a corrente passa a depender linearmente da amplitude da micro-onda.

Vale destacar que, ao nos referirmos à amplitude da microonda, estamos falando da amplitude do campo magnético (ou elétrico) oscilante. Já a potência está relacionada ao módulo quadrático dessa amplitude.

Normalmente, a medida do espectro de RPE é realizada em condições nas quais o sinal detectado varia linearmente com a **amplitude** da microonda. Essa condição garante que o sinal seja proporcional à **suscetibilidade magnética** da amostra — exatamente o que se busca na maioria dos experimentos. No entanto, a máxima sensibilidade do sistema exige que a cavidade esteja perfeitamente acoplada. Nesse caso, se a frequência da microonda for ajustada para coincidir com a frequência de ressonância da cavidade, a potência da microonda refletida torna-se nula, o que significa que sua contribuição para o sinal detectado também será nula.

Percebe-se, portanto, um impasse: por um lado, deseja-se trabalhar na região linear de detecção; por outro, a condição de máximo acoplamento elimina a própria microonda refletida necessária para polarizar o diodo. Como resolver essa contradição?

Para não esquecer, lembro que o sinal DC na saída do detetor pode ser também visualizada através do “**Indicador do sinal DC**” inserido na montagem e mostrado na figura

4.2. Na montagem atual ele consiste de um galvanômetro com fundo de escala de 50  $\mu\text{A}$  em série a um resistor de 4700  $\Omega$ .

#### 4.1.8 – Sintonia da ponte de micro-ondas

O impasse salientado no final da seção anterior é superado por meio da **polarização do diodo detector**, uma técnica conhecida em inglês como *diode-bias*. Essa técnica consiste em utilizar a microonda refletida pelo defasador, somando-a àquela proveniente da cavidade. Como a intensidade da microonda refletida pelo defasador pode ser ajustada, é possível elevá-la até que a microonda incidente no detector ultrapasse o limite necessário para que sua resposta se torne linear. Nessas condições — e assumindo que a frequência da microonda coincide com a da cavidade — o sinal detectado passa a ser gerado exclusivamente pela microonda refletida pelo defasador.

Contudo, quando ocorre o fenômeno da ressonância magnética, a cavidade deixa de estar perfeitamente acoplada. Isso acontece porque a amostra passa a absorver parte da microonda incidente, modificando as suas características elétricas e magnéticas — ou seja, a frequência de ressonância e o fator de qualidade da cavidade. Esse desbalanço resulta em uma microonda, refletida pela cavidade, que alcança o detector, somando-se àquela proveniente do defasador. Como a contribuição do defasador permanece constante, qualquer variação no sinal detectado passa a ser exclusivamente decorrente do fenômeno da ressonância magnética.

Portanto, a variação do sinal detectado durante o processo de ressonância magnética deve-se unicamente à presença da amostra e é diretamente proporcional à amplitude da microonda.

Bom, então o problema está resolvido?

Quase!

Resta ainda determinar qual deve ser a fase correta da microonda refletida pelo defasador em relação à incidente na cavidade. Essa fase relativa é crucial, pois determina como as duas microondas — a refletida pelo defasador e a refletida pela cavidade — irão se combinar no detector: de forma construtiva, destrutiva ou intermediária. O ajuste preciso

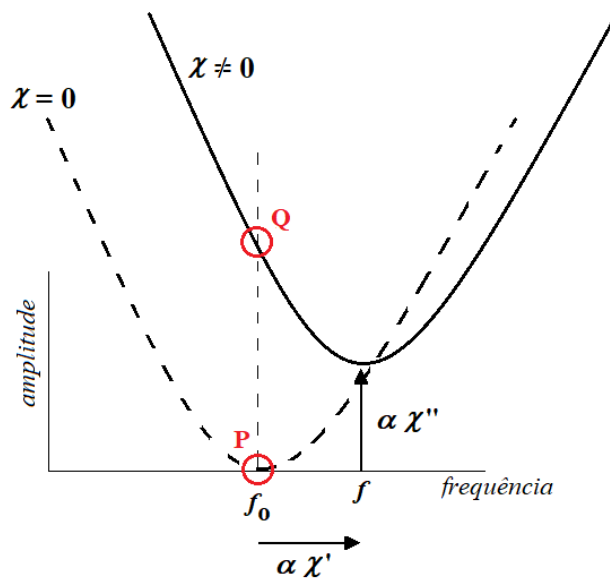
dessa fase garante que o sinal detectado corresponda exatamente ao que o experimentador deseja observar.

Portanto, para concluir essa análise, é necessário definir claramente qual é o objetivo da detecção: o que, de fato, desejamos medir?

Uma resposta completa a essa pergunta nos levaria a um contexto mais amplo, que ultrapassa os objetivos desta prática. Para um aprofundamento, recomenda-se a leitura da referência [5].

Entretanto, para não nos omitirmos de uma explicação, apresentaremos a seguir um argumento intuitivo que nos ajudará a compreender por que a fase da microonda refletida pelo defasador é importante e quais são as consequências de um ajuste inadequado.

Para começar, vamos imaginar que a cavidade está perfeitamente acoplada e que a amostra se encontra fora da condição de ressonância magnética — situação representada pela linha tracejada na figura 4.13. Para complementar, consideraremos, inicialmente, que a microonda refletida pelo defasador é nula.



**Figura 4.13** – Dependência da amplitude da micro-onda em torno da frequência de ressonância da cavidade em duas condições: fora da ressonância magnética,  $\chi = 0$  (linha tracejada) e na ressonância,  $\chi \neq 0$  (linha cheia).

Nesse caso, o ponto de operação é o ponto P indicado na figura: a amplitude da microonda incidente no detector é nula e a frequência da microonda coincide com a frequência de ressonância da cavidade,  $f_0$ .

Quando a amostra entra em ressonância, sua susceptibilidade magnética deixa de ser nula e, como consequência, os parâmetros elétricos/magnéticos da cavidade se alteram. A teoria prevê dois efeitos principais relacionados às componentes dispersiva,  $\chi'$ , e absorptiva,  $\chi''$ , da susceptibilidade. O efeito da componente dispersiva é, essencialmente, modificar a frequência de ressonância da cavidade para um novo valor  $f$ , enquanto o efeito da componente absorptiva altera o acoplamento da cavidade. Ambos os efeitos estão ilustrados na figura.

Dessa forma, o efeito da ressonância magnética é modificar a resposta da cavidade para uma situação semelhante à representada pela linha contínua na Figura 4.13. Se, durante a ressonância magnética, a frequência da microonda for mantida constante, o novo ponto de operação passa a ser o ponto Q.

Observe que, neste novo ponto de operação, a cavidade encontra-se desacoplada e operando em uma frequência que não corresponde à sua ressonância. Nessa condição, pode-se demonstrar teoricamente que o espectro medido será uma combinação arbitrária das componentes absorptiva e dispersiva da susceptibilidade, o que, além de comprometer a interpretação dos resultados, leva a uma degradação da sensibilidade da medida.

Diante desses argumentos, podemos afirmar que o objetivo do experimento de RPE é permitir que o usuário selecione, de forma controlada, apenas uma das duas componentes da susceptibilidade, realizando a medição com a máxima sensibilidade possível.

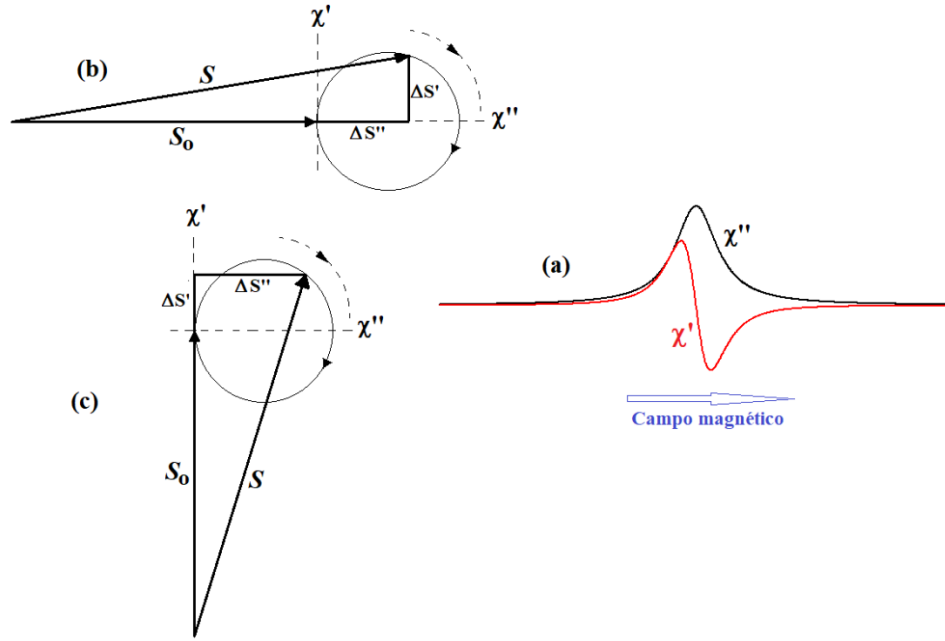
Como alcançar esse objetivo?

Simples: por meio do ajuste adequado do defasador.

A microonda refletida pelo defasador, além de possibilitar a polarização do detector (fato visto no início desta seção), também exerce a função crucial de selecionar a componente da susceptibilidade que se deseja medir. Esse processo está esquematizado na Figura 4.14.

Essa figura, nas partes (b) e (c), ilustra duas situações particulares. Em ambas, a amplitude da microonda refletida pelo defasador é representada por  $S_0$ , a microonda refletida pela cavidade por  $\Delta S$  e a microonda total que atinge o detector por  $S$ . As componentes cartesianas de  $\Delta S$  são denotadas por  $\Delta S'$  e  $\Delta S''$  e estão associadas, respectivamente, às

componentes dispersiva e absorptiva da susceptibilidade. Como se trata de grandezas com amplitude e fase, elas são representadas por vetores.



**Figura 4.14** – Representação vetorial da microonda que atinge o detector.  $S_0$  representa a microonda refletida pelo defasador,  $\Delta S$  a refletida pela cavidade (e amostra) e  $S$  é a microonda resultante da soma dos dois.  $\chi'$  e  $\chi''$  representam as susceptibilidades magnéticas da amostra, componentes dispersiva e absorptiva, respectivamente.

A teoria conclui que, na região linear do diodo, a amplitude microonda refletida pela cavidade é proporcional à susceptibilidade magnética da amostra. Denotamos este sinal  $\Delta \vec{S}$  por suas componentes cartesianas:

$$\Delta \vec{S} = \Delta S'' \hat{x} + \Delta S' \hat{y} \propto \chi'' \hat{x} + \chi' \hat{y} \quad (4.1)$$

Aqui, as componentes de  $\Delta \vec{S}$  são consideradas proporcionais às componentes da susceptibilidade.

A figura 4.14(a) mostra a dependência da susceptibilidade com o campo magnético no caso em a resposta da amostra pode ser descrita por uma única linha de ressonância no

formato Lorentziano. Embora não seja o caso, a componente  $\chi'$  se assemelha muito com a derivada de  $\chi''$ .

Não entraremos na demonstração aqui, mas sabe-se que, ao atravessar a ressonância magnética, a extremidade do vetor  $\Delta\vec{S}$  descreve uma curva fechada: inicia com  $\Delta\vec{S} = 0$ , retorna a  $\Delta\vec{S} = 0$ , e nas situações intermediárias, durante o processo de ressonância,  $\Delta\vec{S}$  adquire amplitude não nula e fase variável. No caso particular em que a linha de ressonância tem formato Lorentziano, essa curva corresponde a uma circunferência — situação exemplificada na figura.

Vamos agora considerar o vetor  $S_0$  em duas configurações distintas, separadas por uma diferença de fase de  $90^\circ$ , ilustradas em (b) e (c).

Começemos pela análise da situação mostrada em (b). Neste caso, podemos escrever:

$$S = [(S_0 + \Delta S'')^2 + (\Delta S')^2]^{\frac{1}{2}} = S_0 \left[ 1 + \left( \frac{\Delta S''}{S_0} \right)^2 + 2 \frac{\Delta S''}{S_0} + \left( \frac{\Delta S'}{S_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Agora, assumindo que  $S_0 \gg \Delta S$  podemos desprezar os termos quadráticos em  $\Delta S/S_0$ :

$$S \approx S_0 \left( 1 + 2 \frac{\Delta S''}{S_0} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

Utilizando a aproximação  $(1+x)^{1/2} \approx 1+x/2$ , para  $x \ll 1$ , obtemos finalmente:

$$S \approx S_0 + \Delta S'' \quad (4.4)$$

Portanto, chega-se à conclusão que o sinal detectado depende apenas da componente absorptiva da susceptibilidade e é proporcional a ela.

Ao se alterar a fase de  $S_0$  em  $90^\circ$ , obtém-se a situação esquematizada na figura 4.14(c). Nesse caso, um cálculo análogo ao anterior mostra que o sinal detectado passa a depender exclusivamente da componente dispersiva da susceptibilidade, sendo também proporcional a ela. Mais adiante, explicaremos como, na prática, é realizado o ajuste da fase.

Neste experimento, entretanto, vamos nos restringir à medição da componente absorptiva da susceptibilidade. Esse é, de fato, o procedimento padrão adotado na maioria dos espectrômetros comerciais. Apenas em casos muito específicos é necessário recorrer à detecção da componente dispersiva.

Do ponto de vista teórico, no regime de resposta linear — no qual a amplitude da micro-onda incidente sobre a amostra é suficientemente baixa — as componentes absorptiva e dispersiva estão relacionadas entre si pelas relações de Kramers-Kronig. Portanto, nesse

contexto, a medição de apenas uma das componentes é suficiente para a descrição completa da resposta do sistema.

## 4.2 – Componentes eletrônicos

### 4.2.1 – Modulação do campo magnético

No interior da cavidade de microondas existe um par de bobinas, sendo uma em cada lateral, que servem para modular o campo magnético na posição da amostra. Assim, o campo magnético produzido pelas bobinas de modulação é paralelo ao campo do eletroímã. A fim de não ocupar muito espaço do interior da cavidade, estas bobinas são planas e espirais. Elas se assemelham a um par de Helmholtz, mas não cumprem exatamente esta condição. Elas podem gerar campos alternados de amplitudes que variam desde uma fração de Gauss até cerca de dezenas de Gauss. Para visualizar estas bobinas seria necessário desmontar a cavidade – o que NÃO deve ser feito.

Conforme você poderá notar nas figuras 4.10 e 4.11, existem outras bobinas neste espectrômetro. Um par de bobinas grandes colocadas sobre as peças polares do imã, para modulação de baixa frequência, não será utilizado nesta prática. Uma pequena bobina, chamada de bobina sonda e posicionada ao lado externo da cavidade, é utilizada para verificar a modulação de campo produzida pelas bobinas de alta frequência, instaladas dentro da cavidade e serão importantes para selecionar a frequência correta da modulação, logo mais adiante.

Em um experimento típico de RPE, o campo magnético gerado pelo eletroímã é variado de forma lenta e linear ao longo do tempo, com uma variação  $\Delta B$  em torno de um valor fixo  $B_o$ , no intervalo de tempo que vai desde  $t = 0$  até  $t = t_o$ . A esse campo soma-se o campo magnético alternado de modulação, cuja amplitude é denotada por  $B_m$  e cuja frequência é dada por  $\omega_m = 2\pi f_m$ . Dessa forma, o campo magnético total aplicado à amostra pode ser descrito como:

$$B(t) = B_o + \Delta B \left( \frac{t}{t_o} - \frac{1}{2} \right) + B_m \cos(\omega_m t) \quad (4.5)$$

Em um experimento típico exige-se  $B_m \ll \Delta B/2 < B_0$ . Note que, para que o campo magnético gerado pelo eletroímã possa ser considerado efetivamente “estático”, a varredura deve ocorrer de forma suficientemente lenta, de modo que muitos ciclos da modulação se completem enquanto o campo atravessa os pontos de meia amplitude da linha de ressonância. É importante destacar que o sistema eletrônico de amplificação do sinal – tema da próxima seção – impõe limitações ainda mais rigorosas à velocidade da varredura.

Após essa explicação, a pergunta que surge imediatamente é: **porque modular o campo magnético?**

A resposta é complexa, mas aqui destacarei o que considero o motivo mais importante: a melhoria da **relação sinal/ruído**.

Em princípio, a modulação do campo magnético é utilizada por razões semelhantes às que justificam o uso de um *chopper* para modular a luz de um laser em experimentos de óptica. No caso da óptica, a luz transmitida ou emitida pela amostra é detectada na mesma frequência da modulação imposta pelo *chopper*, o que permite eliminar ruídos ou interferências causados pela luz ambiente, como a iluminação do laboratório.

No caso da RPE, há um motivo adicional para a modulação do campo magnético: a natureza do ruído presente no sinal detectado. Esse ruído tem, predominantemente, duas origens.

A primeira é o **ruído térmico**, também conhecido como ruído Johnson-Nyquist ou ruído branco. Esse tipo de ruído apresenta densidade espectral uniforme em toda a faixa de frequências acessível pela eletrônica do espectrômetro.

A segunda fonte é o chamado **ruído em excesso**, também conhecido como ruído 1/f ou ruído cor-de-rosa. Como o próprio nome indica, o ruído 1/f possui uma densidade espectral inversamente proporcional à frequência — ou seja, afeta com maior intensidade os sinais de baixa frequência.

Quando o ruído térmico é predominante e o ruído 1/f é desprezível, o controle experimental da relação sinal/ruído torna-se mais simples. No entanto, esse não é o caso típico na RPE, onde o ruído 1/f é geralmente intenso e, em muitos casos, dominante.

Essa realidade impõe exigências específicas ao projeto da eletrônica do espectrômetro, e é nesse contexto que a modulação de campo se torna fundamental.

Note que, em um experimento típico de RPE, a frequência da microonda é mantida fixa, enquanto o campo magnético gerado pelo eletroímã é varrido lentamente. Em cada instante de tempo — ou, equivalentemente, para cada valor do campo — mede-se a diferença de potencial fornecida pelo detector. Na ausência da modulação de campo, essa saída é, essencialmente, uma tensão contínua (DC) que varia muito lentamente com o tempo, reproduzindo a forma de um pico. Em outras palavras, o sinal de saída do detector possui frequência quase nula, exatamente onde o ruído  $1/f$  é mais prejudicial.

A proeza realizada pela modulação de campo é transformar um sinal de corrente contínua (DC) — altamente suscetível ao ruído  $1/f$  — em um sinal equivalente AC de alta frequência, onde esse tipo de ruído é muito menos significativo. Tipicamente, nos espectrômetros comerciais, a frequência da modulação de campo é de 100 kHz. No caso do nosso espectrômetro escolhemos arbitrariamente utilizar 26 kHz.

Como a absorção de microondas pela amostra depende do valor do campo magnético aplicado, o sinal medido também se torna uma função direta desse campo. Assim, ao aplicar-se uma modulação periódica ao campo magnético (geralmente senoidal), induz-se uma variação correspondente na absorção, também senoidal, o que gera uma componente AC no sinal detectado, com frequência igual à da modulação.

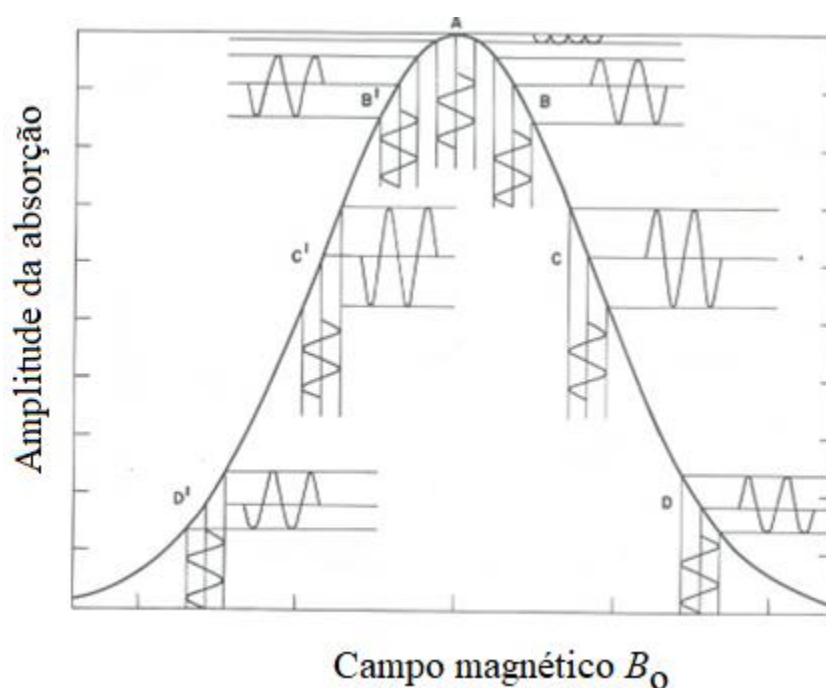
A figura 4.15 ilustra esse procedimento. Na ausência de modulação de campo, o sinal típico obtido em um experimento de RPE seria semelhante ao mostrado na figura: um pico com formato aproximado de um sino (curva Lorentziana ou Gaussiana, por exemplo), correspondente à absorção de microondas em função da varredura do campo magnético.

Entretanto, quando a modulação de campo é aplicada simultaneamente à varredura do campo magnético, o sinal medido passa a conter duas componentes distintas: uma componente contínua (DC), proporcional à amplitude instantânea da curva original (formato de sino) no valor do campo aplicado, e uma componente alternada (AC), cuja amplitude é proporcional à inclinação local da curva — ou seja, à derivada da função de absorção em relação ao campo magnético.

Considere o par de pontos C e C' ilustrados na Figura 4.15. Se esses pontos coincidem com os pontos de inflexão da curva de absorção, então os sinais alternados gerados possuem amplitude máxima. Isso ocorre porque, nos pontos de inflexão, a inclinação da curva — ou seja, sua derivada em relação ao campo magnético — é máxima. A diferença entre os sinais

nos pontos C e C' está na fase: ambos têm a mesma amplitude, mas apresentam uma defasagem de  $180^\circ$ , ou seja, estão em oposição de fase.

Por outro lado, no ponto A, que corresponde ao valor máximo da curva de absorção (no topo do pico em forma de sino), a inclinação da curva é nula. Assim, a modulação do campo nesse ponto não gera uma componente alternada na mesma frequência da modulação — o sinal detectado, portanto, tem amplitude praticamente nula. No entanto, há ainda uma pequena resposta em frequência igual ao dobro da frequência de modulação, resultado de termos de ordem superior da expansão em série de Fourier do sinal.

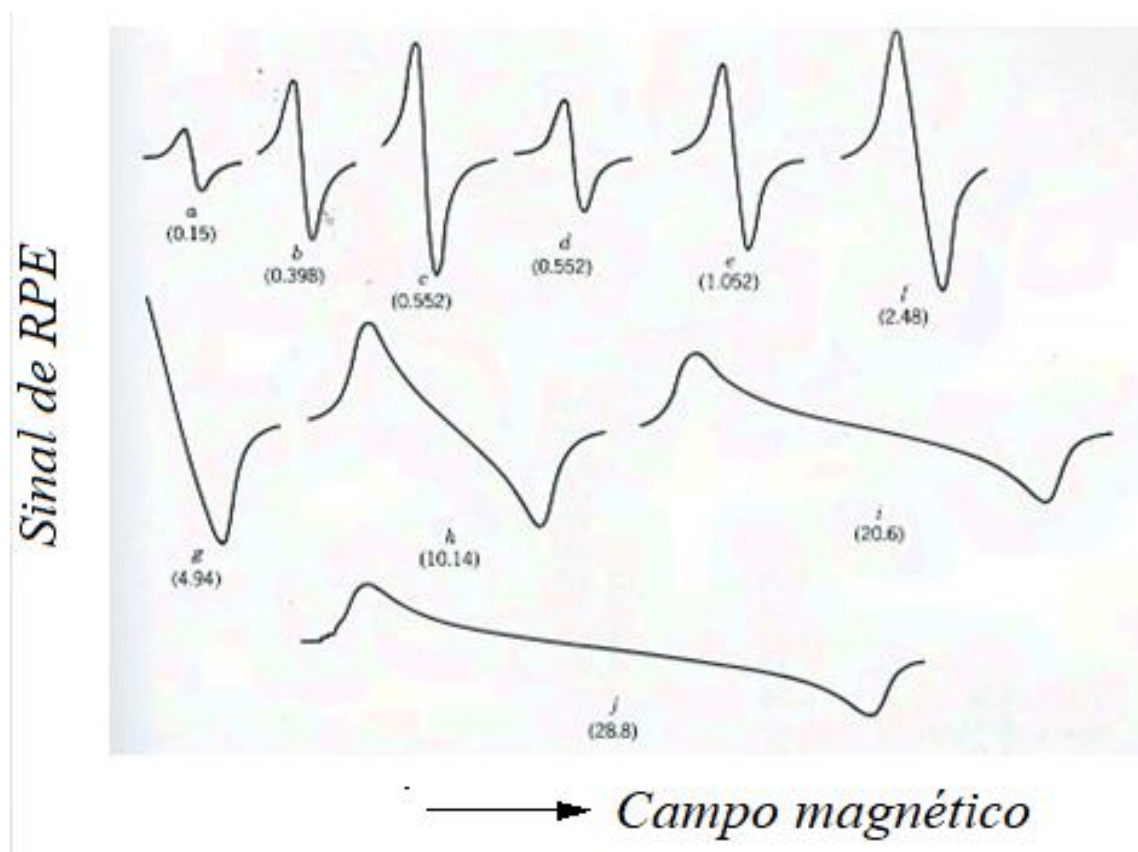


**Figura 4.15** - Sinais alternados de RPE produzidos em vários pontos da linha de ressonância produzidos por modulação de campo. A modulação de campo posicionada verticalmente interage com a curva de absorção produzindo os sinais horizontais. (figura adaptada da referência [3])

A amplitude desse sinal AC é proporcional ao módulo da derivada da curva de absorção original em relação ao campo magnético. Já a sua fase carrega informação sobre a posição relativa do ponto de medição em relação ao pico de ressonância: indica se o sistema está operando antes (lado ascendente) ou depois (lado descendente) do centro da linha de ressonância. No lado ascendente a diferença de fase entre o sinal e a modulação é nula,

enquanto que no lado descendente a diferença de fase é de  $180^\circ$ . Vale observar que, em nenhum ponto da varredura, a diferença de fase assume valores distintos de 0 ou  $180^\circ$ .

De acordo com essa explicação, concluímos que a amplitude do sinal AC, medida em função do campo magnético, resulta em um espectro que corresponde à derivada da curva de absorção, conforme já foi mostrado na introdução desta apostila – figura 1.1.



**Figura 4.16** – Efeito da amplitude da modulação do campo no espectro de RPE. O ganho utilizado na aquisição dos espectros (a), (b) e (c) é o dobro do utilizado nos espectros restantes. Os números mostrados entre parênteses correspondem à razão entre a amplitude da modulação e a distância em campo magnético entre os dois picos do sinal medido em (a), isto é:  $B_m/\Delta B_{pp}$ . (figura adaptada da referência [3])

Esse novo sinal AC, agora centrado em uma frequência elevada e bem definida, pode ser isolado e amplificado com alta sensibilidade por meio de técnicas de detecção síncrona,

como o uso de um amplificador *lock-in*. Isso permite extrair eficientemente a informação desejada, com forte rejeição ao ruído de baixa frequência, especialmente o ruído  $1/f$ .

É importante destacar, neste ponto, que a amplitude do sinal AC resultante da modulação aumenta à medida que se eleva a amplitude da modulação. No entanto, esse crescimento ocorre apenas até um limite. Quando a amplitude da modulação se torna comparável à meia largura do sinal original, passam a ocorrer distorções significativas no espectro. Esse efeito é ilustrado na Figura 4.16.

No experimento ilustrado na Figura 4.16, a amplitude da modulação é aumentada de forma monótona desde o espectro (a) ao (j). Observa-se que, nos estágios iniciais — de (a) a (c) — há um aumento proporcional na intensidade da linha espectral em função do aumento da amplitude de modulação, sem a presença de distorções no espectro. A partir do espectro (d), entretanto, nota-se um alargamento progressivo da linha espectral, caracterizado pelo aumento da separação, em unidades de campo, entre os dois picos. Esse alargamento ocorre sem um acréscimo significativo na intensidade, indicando o início de um regime de distorção induzido por uma modulação excessiva.

Este experimento ilustra claramente o procedimento normalmente adotado para determinar a amplitude de modulação ideal. Essa amplitude corresponde à condição em que o sinal observado apresenta a máxima intensidade possível, sem apresentar distorções significativas. No caso específico do experimento mostrado na Figura 4.16, pode-se considerar que a amplitude de modulação mais adequada é aquela utilizada na aquisição do espectro (c), onde se observa um sinal intenso e ainda livre de deformações.

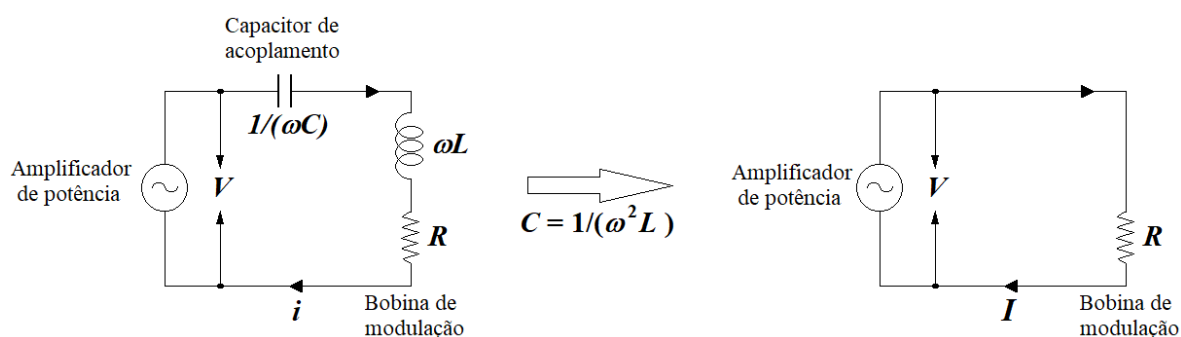
A escolha correta da amplitude da modulação é particularmente relevante ao se registrar sinais de RPE com diferentes larguras de linha. Sinais largos permitem o uso de uma amplitude de modulação maior, o que produz um aumento na relação sinal-a-ruído. Em contrapartida, uma amplitude excessiva pode introduzir distorções e aumento na largura das linhas mais estreitas do espectro.

Uma solução prática para esse problema é registrar o espectro duas vezes: uma com amplitude de modulação maior, priorizando o aumento da relação sinal-a-ruído; e outra com amplitude menor, garantindo a fidelidade na detecção das linhas estreitas.

## 4.2.2 – Capacitor de acoplamento

O diagrama da Figura 4.2 destaca um componente que chama a atenção: o **capacitor de acoplamento**. Considerando que se trata de um simples elemento discreto, com dimensões abaixo de 1 cm, surge a seguinte pergunta: porque ele merece esse destaque?

A resposta é simples: trata-se de um componente fundamental do espectrômetro — sem ele, o aparelho não funciona. Mais especificamente, sem esse capacitor, não é possível fornecer corrente suficiente às bobinas de modulação para gerar um campo magnético com amplitude adequada aos experimentos.



**Figura 4.17** – Efeito ressonante do capacitor de acoplamento.

Para compreender a função desse capacitor tão importante, é necessário analisar o circuito elétrico mostrado na Figura 4.17. Lembramos que as bobinas de modulação consistem em um par de bobinas conectadas em série (ou, em alguns casos, em paralelo). Do ponto de vista elétrico, essas bobinas podem ser representadas como uma única indutância  $L$  associada a uma resistência  $R$  em série, conforme ilustrado na figura (à esquerda). A resistência provém da resistência ôhmica dos fios que compõem as bobinas.

A bobina é alimentada por um amplificador de potência que fornece uma tensão alternada de amplitude  $V$ . Sabemos que, nessas condições, tanto o resistor quanto a bobina impõem uma “resistência” à passagem da corrente, a qual é determinada pelas **impedâncias** desses dois componentes. A impedância da bobina é proporcional à frequência da modulação e é dada por  $\omega L$ , enquanto a impedância do resistor é simplesmente o valor da sua resistência,  $R$ .

Em frequências elevadas — como ocorre neste caso — a impedância da bobina se torna muito alta, o que limita a passagem de correntes intensas. Como o campo magnético

gerado pela bobina é proporcional à corrente que a percorre, isso resulta em um campo de baixa intensidade. Uma possível solução seria aumentar a amplitude tensão  $V$ , mas isso nem sempre é viável.

A solução prática consiste em adicionar um capacitor  $C$  em série com a bobina, formando um circuito  $RLC$  ressonante. Quando o valor do capacitor é escolhido de modo que  $\omega^2 = 1/(LC)$ , o circuito entra em ressonância, e o efeito da indutância é cancelado pelo capacitor — ou seja, o capacitor e a bobina se “aniquilam”. Isto é simplesmente uma “mágica” da Natureza que gerou, por exemplo, a invenção do rádio. Como resultado, a única resistência à passagem da corrente é a resistência ôhmica  $R$ , que, em uma bobina de cobre bem construída, costuma ter um valor relativamente baixo.

Por meio dessa implementação simples, é possível obter correntes elevadas nas bobinas — e, conseqüentemente, campos magnéticos intensos — mesmo com tensões aplicadas relativamente baixas.

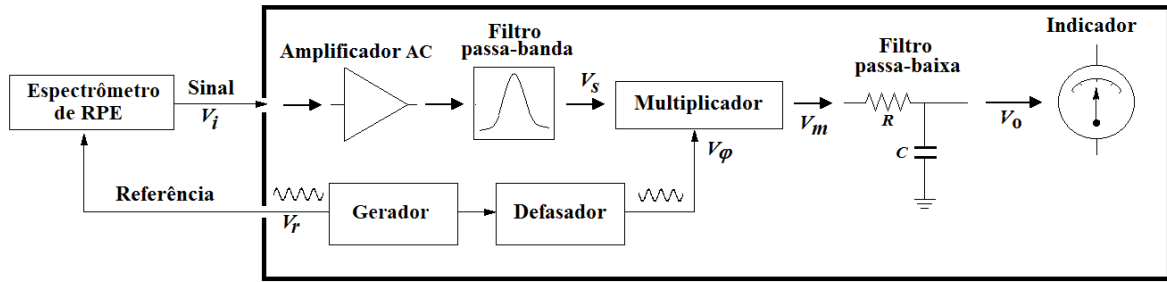
**Exercício:** O valor do capacitor que está sendo utilizado atualmente é de 10 nF. Com base na frequência de ressonância encontrada, determine a indutância das bobinas de modulação.

### 4.2.3 – Amplificador sensível à fase

O amplificador sensível à fase, popularmente conhecido como **amplificador *lock-in***, é, essencialmente, um voltímetro AC especializado. Ele é capaz de aferir a amplitude de um sinal alternado, desde que este sinal seja síncrono com um outro sinal de referência. Em termos simples, o *lock-in* extrai a componente do sinal de interesse que possui **a mesma frequência** e uma **diferença de fase constante** em relação à referência, gerando uma saída proporcional à **amplitude dessa componente**. Em suma, o *lock-in* extrai do sinal de interesse apenas a componente que está em **síncronia** com o sinal de referência.

Como os sinais espúrios, interferências e ruídos não são síncronos com a referência, eles podem ser praticamente eliminados. Um bom amplificador *lock-in*, quando operado corretamente, é capaz de extrair a componente de interesse mesmo quando esta está imersa em um ruído cuja intensidade é milhares de vezes superior.

O esquema básico do *lock-in* está mostrado na figura 4.18.



**Figura 4.18** – Diagrama de blocos do amplificador *lock-in*.

É muito comum que o *lock-in* possua um gerador de sinal interno que produz o sinal de referência  $V_r$ , que consiste de um sinal senoidal, cuja frequência já denotamos anteriormente por  $f_m$ . Pode ser que o seu *lock-in* não possua este gerador interno – caso em que seria necessário incorporar ao circuito um gerador externo.

Se você cursou a disciplina “Eletrônica Básica”, já deve ter um conhecimento prévio e bem abrangente a respeito do funcionamento do *lock-in*. Caso contrário, aconselhamos que você estude a apostila desse curso, no que diz respeito a esse assunto.

Por convenção, dizemos que a fase do sinal de referência é nula:

$$V_r = V_r^o \cos(\omega_m t) \quad (4.6)$$

O sinal de referência é fornecido ao espectrômetro, onde ele passa por um amplificador de potência antes de ser aplicado às bobinas de modulação de campo. Como resposta, o espectrômetro responde com um sinal também alternado, síncrono com a modulação de campo. Sendo que podem ocorrer alterações na fase da modulação de campo, com relação ao sinal de referência  $V_r$ , o *lock-in* incorpora também um defasador para compensar esta diferença. Assim, o sinal da referência que atinge o multiplicador fica dado por

$$V_\phi = V_r^o \cos(\omega_m t + \varphi) \quad (4.7)$$

O sinal que entra no *lock-in* é composto pela componente de interesse — que é síncrona com a modulação de campo — além de sinais espúrios, provenientes de interferências externas e ruídos intrínsecos, os quais não podem ser descritos por uma expressão analítica.

Esse sinal composto é inicialmente submetido a um amplificador linear, que simplesmente aumenta sua amplitude, e, em seguida, a um filtro passa-banda centrado na frequência da referência. Através deste filtro, grande parte dos sinais espúrios são eliminados – mas não totalmente. Normalmente, esses dois estágios – amplificador e filtro – estão integrados em um único componente, conhecido como **amplificador sintonizado**.

O efeito combinado do amplificador e do filtro pode introduzir uma defasagem adicional no sinal de interesse, a qual deve ser também compensada pelo defasador. Assim, o sinal de entrada, já amplificado e filtrado, é submetido ao multiplicador e denotado por

$$V_s(t) = V_n(t) + V_s^o \cos(\omega_m t + \theta) \quad (4.8)$$

onde  $V_n(t)$  representa todos os sinais espúrios.

O multiplicador produz uma saída que corresponde ao produto entre  $V_\varphi(t)$  e  $V_s(t)$ :

$$V_m(t) = V_\varphi(t) V_s(t) = V_r^o \cos(\omega_m t + \varphi) [V_n(t) + V_s^o \cos(\omega_m t + \theta)] \quad (4.9)$$

Rearranjando os termos:

$$\begin{aligned} V_m(t) = & V_n(t) V_r^o \cos(\omega_m t + \varphi) \\ & + V_r^o V_s^o [ \cos^2(\omega_m t) \cos \theta \cos \varphi \\ & + \sin^2(\omega_m t) \sin \theta \sin \varphi \\ & - \cos(\omega_m t) \sin(\omega_m t) \sin(\theta + \varphi) ] \end{aligned} \quad (4.10)$$

Logo após o multiplicador, o sinal é encaminhado a um filtro passa-baixa. Esse filtro possui uma constante de tempo  $\tau_c$ , que determina sua frequência de corte, dada por  $f_c = 1/(2\pi \tau_c)$ .

Quando a frequência de corte é suficientemente baixa, apenas as componentes espectrais do sinal com frequências próximas de zero são transmitidas à saída do filtro. Em outras palavras, componentes com frequências muito superiores a  $f_c$  são fortemente atenuadas; aquelas próximas a  $f_c$  sofrem atraso e distorção; e apenas as componentes com frequências muito inferiores a  $f_c$  passam sem alterações significativas. Vale destacar que, se a frequência de corte for extremamente baixa, o filtro transmitirá apenas a componente DC do sinal — isto é, seu valor médio.

Ao examinarmos a equação 4.10, observamos que o último termo possui valor médio nulo, associado a componentes espectrais de altas frequências. Por essa razão, esse sinal não é transmitido pelo filtro passa-baixa. O primeiro termo, por outro lado, é mais complexo, pois incorpora sinais espúrios que, em geral, não podem ser descritos por expressões analíticas. Ainda assim, pode-se afirmar que grande parte dessas componentes será suprimida, já que grande parte de suas componentes espectrais estão bem acima da frequência de corte do filtro. No entanto, componentes com frequências comparáveis a  $f_c$  podem ser parcialmente transmitidas, gerando um ruído residual na saída do filtro.

Por outro lado, com relação ao segundo e terceiro termos da equação 4.10, lembramos que o valor médio do quadrado das funções trigonométricas é igual a 1/2. Sendo assim, podemos dizer que o sinal resultante na saída do filtro deve ser:

$$V_0(t) = \frac{1}{2} V_r^o V_s^o \cos(\theta - \varphi) + \tilde{V}_n(t) \quad (4.11)$$

onde o termo  $\tilde{V}_n(t)$  representa o ruído residual na saída do *lock-in*.

O ajuste da fase do *lock-in* pode garantir  $\theta = \varphi$ . Se desprezarmos o ruído na saída do *lock-in*, e lembrando que  $V_r^o$  é constante, concluímos que o sinal de saída do *lock-in* é um sinal DC proporcional à amplitude do sinal de interesse  $V_s^o$ .

Entretanto, é importante fazer uma ressalva. Durante a varredura do campo magnético e, conseqüentemente, ao atravessar a região de ressonância magnética, a fase do sinal de interesse sofre uma inversão de 180°, ao passar de uma região ascendente para uma

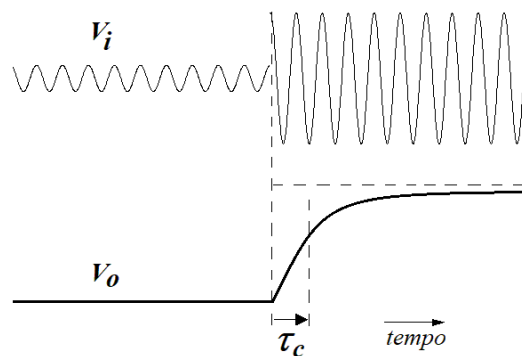
descendente da linha de ressonância — ou vice-versa. Isto causa uma inversão do sinal de saída — de positivo para negativo, ou vice-versa.

Esse recurso oferece ao usuário uma forma prática de ajustar a fase do *lock-in*. O ajuste deve ser feito de modo a maximizar o sinal detectado ou, de forma mais precisa, anulá-lo completamente. Este último método é preferível, pois, ao se anular o sinal, basta alterar a fase em  $90^\circ$  para obter sua máxima intensidade.

Em alguns casos raros, ao se procurar pelo sinal de RPE, o aluno pode não detectar nada. Isso pode ocorrer, por simples acaso, se a fase escolhida for justamente aquela em que o sinal se anula. No entanto, essa dúvida pode ser facilmente esclarecida realizando-se uma nova varredura do campo com a fase alterada em  $90^\circ$ . Se o sinal surgir — ótimo. Caso contrário, o problema está em outro fator que não a fase do *lock-in*.

Até este ponto, pode-se ter a impressão de que o esquema de detecção oferecido pelo *lock-in* é simples, extraordinário e até mesmo “mágico”. No entanto, vale lembrar o conhecido ditado em inglês — “*No pain, no gain*” — frequentemente utilizado para motivar atletas de alto desempenho. De fato, nenhum benefício vem sem custo. E qual seria, então, o preço a pagar pela alta sensibilidade proporcionada pelo *lock-in*?

Esse custo está diretamente relacionado à constante de tempo,  $\tau_c$ .



**Figura 4.19** – Resposta do *lock-in* a uma excitação do tipo “degrau”.

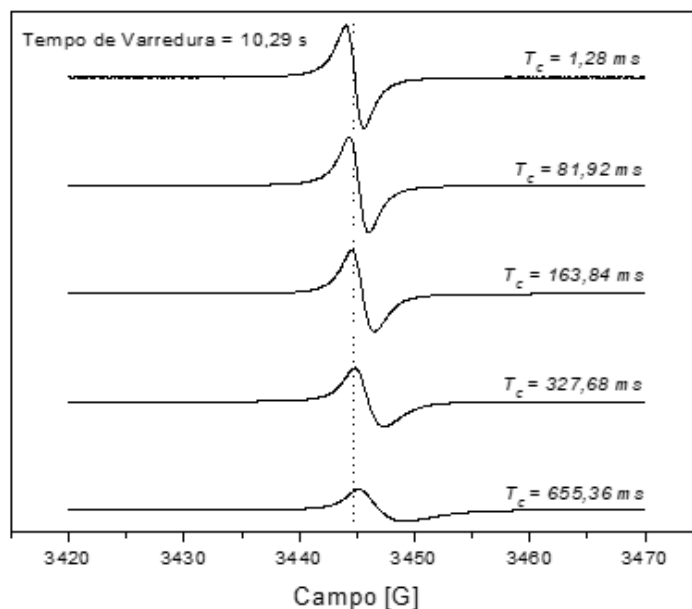
Conforme ilustrado na figura 4.19, imagine que o sinal de entrada no *lock-in* esteja inicialmente estacionário. Em determinado instante, ocorre uma descontinuidade: a amplitude do sinal aumenta abruptamente.

Como consequência, o sinal de saída do *lock-in* — que também estava estacionário em um valor correspondente à amplitude anterior do sinal de entrada — responde a essa mudança. No entanto, essa resposta não é imediata: a saída do *lock-in* aumenta de forma exponencial em direção ao novo valor, com uma constante de tempo  $\tau_c$ .

Para que o *lock-in* responda mais rapidamente às variações do sinal de entrada, é necessário reduzir a constante de tempo do filtro passa-baixa. Contudo, essa redução tem um custo: o aumento do ruído residual na saída. Assim, há um compromisso inevitável entre rapidez de resposta e qualidade da relação sinal-ruído.

Esse dilema é particularmente relevante ao se registrar sinais de RPE com diferentes larguras de linha. Sinais largos permitem o uso de uma constante de tempo maior, o que reduz significativamente o ruído. Em contrapartida, uma constante de tempo elevada pode introduzir atraso e distorções indesejadas nas linhas mais estreitas do espectro.

Uma solução prática para esse problema é registrar o espectro duas vezes: uma com constante de tempo maior, priorizando a redução de ruído nas linhas largas; e outra com constante de tempo menor, garantindo a fidelidade na detecção das linhas estreitas.



**Figura 4.20** – Espectros de DPPH obtidos para diferentes valores da constante de tempo. Sentido da varredura: de campo baixo a campo alto (esquerda para direita).

A figura 4.20 mostra com maiores detalhes o deslocamento e deformação da linha de ressonância causada pelo tempo de resposta do receptor em uma situação prática. Observa-se que o deslocamento é mais intenso quanto maior for o valor da constante de tempo e quanto mais rápida for a varredura de campo.

É importante observar que, mesmo para constantes de tempo pequenas, bem menores do que  $1/10$  do tempo de passagem entre os dois picos da linha, o deslocamento é mensurável. Este comportamento caracteriza o atraso da resposta do espectrômetro e este fato pode ser reconhecido, em uma situação prática, através de varreduras de campo nos dois sentidos, verificando-se como a assimetria da linha inverte de fase.

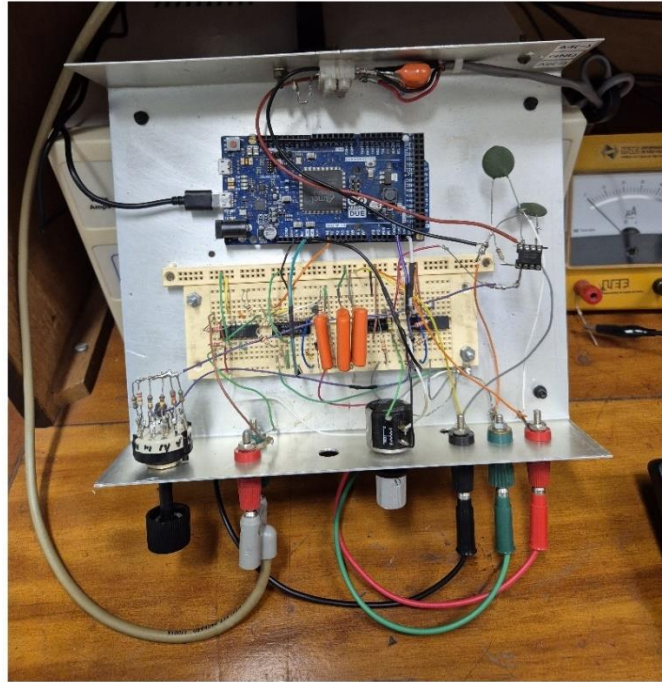
Assimetrias reais das linhas de RPE (por exemplo, anisotropia do fator-g) são independentes do sentido da varredura enquanto que assimetrias causadas por atraso de resposta são sempre mais acentuadas no lado da linha que foi medido por último. Para medidas de fator-g, pode-se calcular o valor médio entre os valores obtidos nas duas varreduras, se não for possível reduzir a constante de tempo.

#### **4.2.4 – O “cérebro” do espectrômetro**

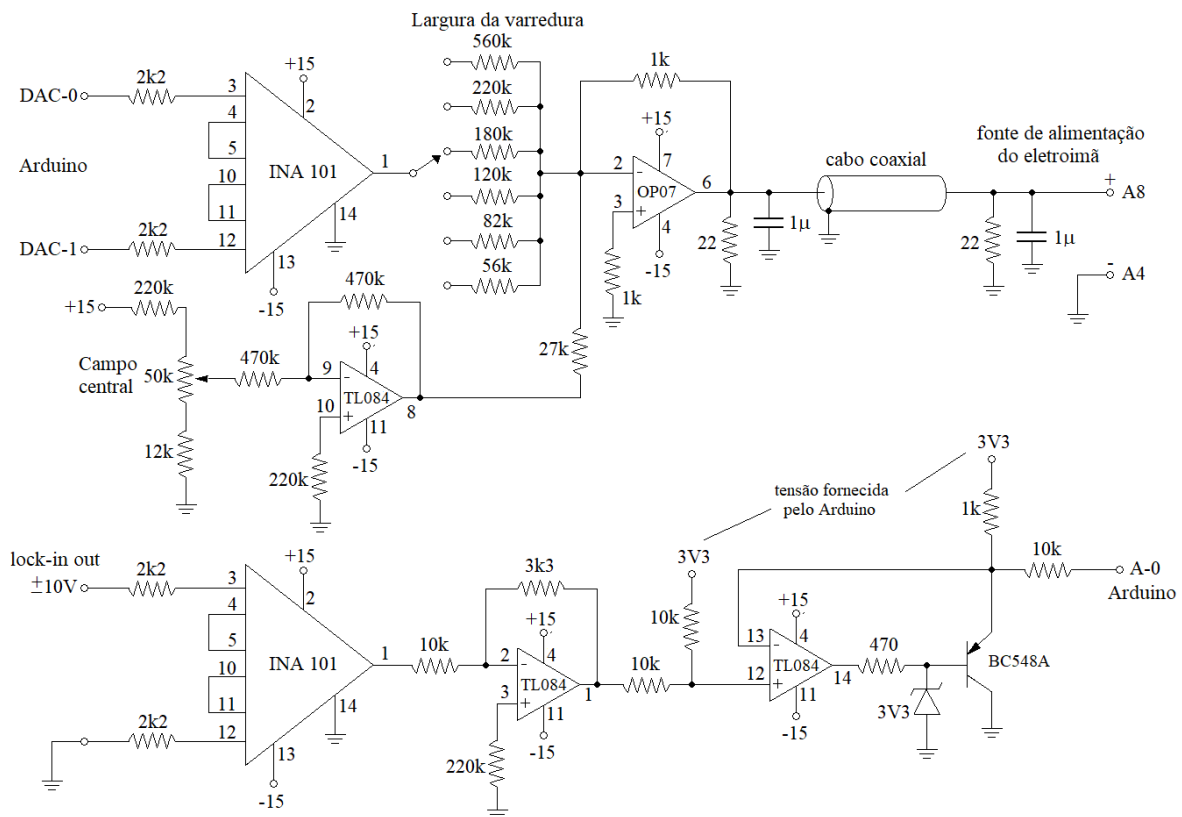
O "cérebro" do espectrômetro é um pequeno circuito eletrônico acoplado a um Arduino Due, responsável pela aquisição de dados e pelo controle da varredura do campo magnético. Uma foto desse equipamento pode ser vista na figura 4.21, enquanto a figura 4.22 apresenta o esquema do circuito eletrônico.

O Arduino, identificado como a placa azul na parte superior, comanda todo o processo. Observa-se que o circuito eletrônico mostrado na figura 4.22 foi montado em uma placa de ensaio, em caráter provisório. Dependendo dos resultados obtidos nas próximas edições do curso, poderá ser necessário realizar modificações nesse circuito. Uma vez definidas, tais alterações permitirão a montagem final do sistema em sua versão definitiva.

Na foto da Figura 4.21, é possível observar os controles do campo magnético. O botão preto, conectado a uma chave seletora de resistores, permite selecionar a faixa de campo da varredura. Já o botão cinza, ligado a um potenciômetro multivoltas (de cor preta), controla o valor do campo central da varredura.



**Figura 4.21** – Foto do controle eletrônico do espectrômetro



**Figura 4.22** – Circuito eletrônico do controlador do espectrômetro

Os três conectores do tipo banana, localizados à direita, estão ligados a uma fonte de alimentação. Os conectores preto, verde e vermelho correspondem, respectivamente, às tensões de -15 V, terra e +15 V. Já o conector banana duplo, de cor cinza, acoplado a um cabo coaxial da mesma cor, transmite o sinal de saída do amplificador *lock-in* (DC,  $\pm 10$  V) para o circuito na placa de ensaio.

Conforme mostrado na Figura 4.22, o sinal de saída do *lock-in* é recebido pelo circuito por meio de um amplificador de instrumentação (INA101), que apresenta alta rejeição de sinais em modo comum. Em seguida, o sinal é processado por dois amplificadores operacionais (TL084), diodos Zener e um transistor (BC548), e condicionado para operar entre os níveis de 0 a 3.3 V, compatíveis com as entradas analógicas do Arduino. Das 12 entradas disponíveis, apenas a A0 é utilizada. O Arduino digitaliza esse sinal com resolução de 12 bits e transfere os dados ao computador, quando solicitado.

O Arduino possui também duas saídas analógicas, designadas por DAC0 e DAC1. Essas saídas provem de conversores digital-analógico de 12 bits e ficam compreendidas na faixa de 0.55V a 2.75V, correspondendo aos valores digitais 0 e 4095, respectivamente.

As saídas analógicas são utilizadas no circuito para realizar a varredura do campo magnético, a qual é feita por meio do controle da corrente fornecida pela fonte ao eletroímã. No painel traseiro da fonte há uma série de conectores que podem ser configurados para habilitar o modo de controle externo da corrente. Não entraremos em detalhes neste ponto, pois o manual da fonte contém todas as informações necessárias.

O controle da corrente é realizado por meio de uma tensão aplicada aos terminais A4 e A8 da fonte, conforme designado no circuito da Figura 4.22. De acordo com as especificações técnicas do fabricante, o ajuste da corrente deve ocorrer na proporção de 5 mV/A. No entanto, no nosso circuito, o valor obtido foi de 2.4 mV/A.

Para obter uma varredura simétrica em torno de um valor central, utiliza-se as duas saídas analógicas do Arduino. A saída DAC1 é programada para permanecer fixa no valor médio da escala, ou seja,  $(0,55 \text{ V} + 2,75 \text{ V})/2 = 1,65 \text{ V}$ , correspondente ao valor digital 2048. Já a saída DAC0 realiza a varredura no intervalo de 0,55 V a 2,75 V. Um segundo amplificador diferencial (INA101) subtrai essas duas tensões, resultando em uma varredura na faixa de -1,1 V a +1,1 V.

Essa tensão de varredura é então amplificada e somada a uma tensão de referência, gerada pelo ajuste de um potenciômetro de 50 k $\Omega$ , identificado na figura como "**campo central**", e ponderada pelo seletor de resistores denominado "**largura da varredura**", por meio dos amplificadores operacionais TL084 e OP07.

Para minimizar interferências, o sinal de saída do OP07 é conduzido até a fonte do eletroímã por meio de um cabo coaxial com cerca de 2-3 metros de comprimento.

## 5 – Instruções para operar o espectrômetro

### 5.1 – Parâmetros iniciais do espectrômetro:

| Fonte do Klystron              | Lock-in                    | Amplificador |
|--------------------------------|----------------------------|--------------|
| Voltagem do <i>Beam</i> : 250V | Sensibilidade: 500 $\mu$ V | Ganho: x2    |
| Voltagem do refletor: 145V     | Constante de tempo: 300 ms |              |
| Function: dente de serra       | Mode: Int.                 |              |
|                                | Ref. Atten.: 1.0           |              |

### ATENÇÃO

1. O *klystron* **VAI se destruir** se a voltagem do *beam* ultrapassar 250 V ou a do refletor ultrapassar 200 V.
2. Muito cuidado ao manusear os tubinhos de amostra. Eles **NÃO** são feitos de vidro comum. Eles são importados, custam caro (20 dólares cada), são feitos de quartzo ultrapuro (sem impurezas paramagnéticas), são muito frágeis e, portanto, se quebram com facilidade.
3. Informar aos técnicos ou professores qualquer mau funcionamento de equipamentos.

### 5.2 – Instruções para ligar o espectrômetro

#### Início

1. Ligar os disjuntores principais da sala.

2. Ligar o computador. Acionar o MatLab. Clique na aba superior “Apps”, depois “Design App”. No lado esquerdo em “Recent Apps” clique em “EPRapp”. Caso ele não esteja disponível, busque-o em C:\Users\EPR-Magon. Enquanto o computador não termina o seu *boot* e, depois, o MatLab não entra em operação, vai seguindo os outros passos.
3. Ligar o osciloscópio, o *lock-in* e o amplificador de potência. Coloque o *lock-in* no modo interno. A saída de referência do *lock-in* deve estar ligada às bobinas de modulação na cavidade, através do amplificador e capacitor de acoplamento. Coloque o amplificador de potência na posição x10.

### Ajuste da frequência de modulação

Normalmente esta parte pode ser efetuada somente quando for iniciar os trabalhos desta prática; pois a frequência do *lock-in* não deve se alterar durante seus experimentos.

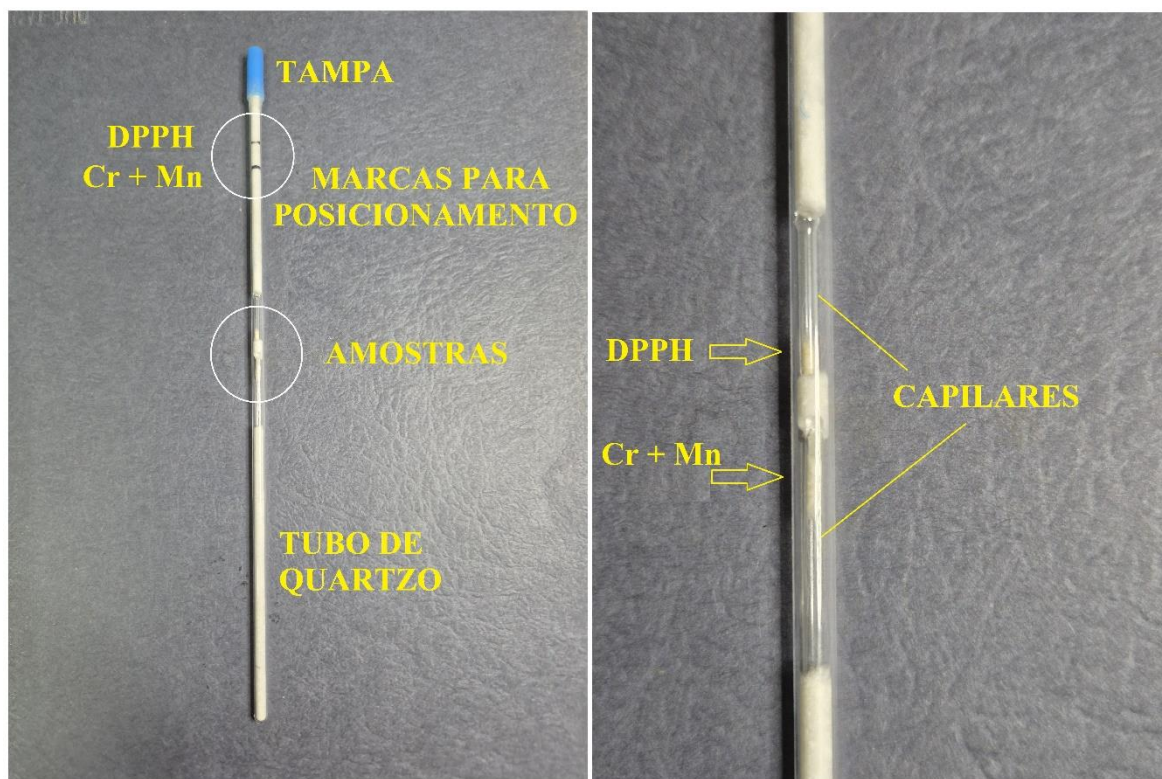
Caso você já tenha executado o item 4 recentemente e se, desde então, o controle de frequência do *lock-in* não foi alterado, pode passar diretamente ao item 5.

4. Conecte o cabo da bobina sonda na entrada 1 do osciloscópio, no modo y-t. Ajuste a base de tempo e a sensibilidade do osciloscópio até visualizar uma senoide de frequência aproximada de 26 kHz. Ajuste a frequência do *lock-in* para que a amplitude da senoide seja máxima. Verifique a resposta quando se varia a saída “Ref Atten” do *lock-in* e o ganho do amplificador de potência. Depois recoloca ambos em 1.0 e x2, respectivamente. Remova do osciloscópio o cabo da bobina sonda.

### Colocando e posicionando o tubo de amostras

As duas amostras são extremamente pequenas, quase invisíveis a olho nu e estão posicionadas próximo do centro do tubo, embrulhadas com algodão e dentro de capilares. A seção 6.6 detalha a composição de cada amostra e a figura 5.1 as mostra em uma foto. O que se vê em branco é algodão, cuja função é somente de preenchimento (já que ele não produz sinal de RPE). A foto da direita é uma ampliação que mostra com mais detalhes onde as amostras estão posicionadas. Elas estão distantes entre si por cerca de 1 cm, sendo que a

superior é o DPPH e a inferior a  $\text{MgO:Cr+Mn}$ . As duas marcas pretas na parte superior do tubo servem como guia para o posicionamento do tubo na cavidade.



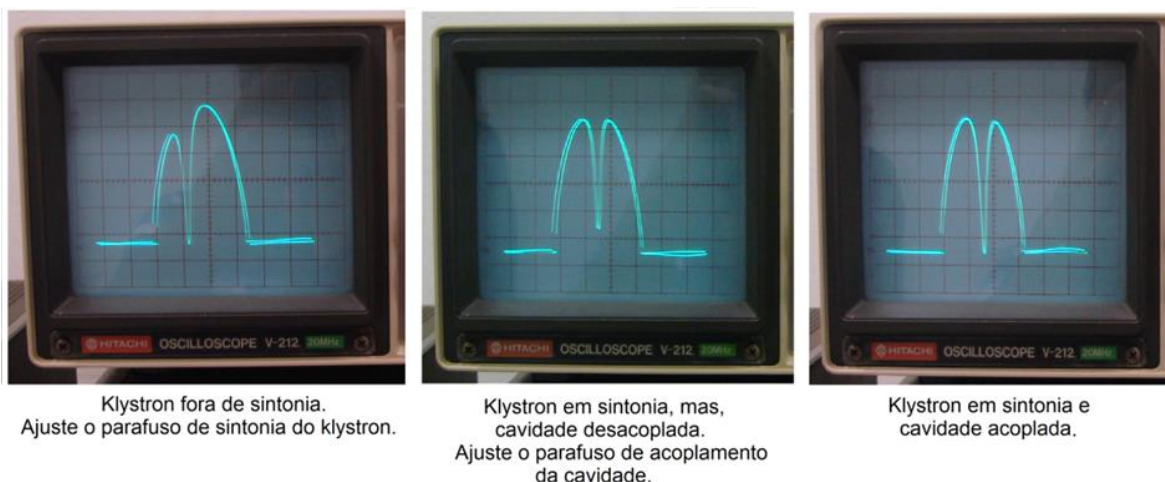
**Figura 5.1** – Foto do tubo de amostras.

5. Inserir o tubo de amostras na cavidade, na posição correspondente ao DPPH. Insira o tubo até que a amostra de DPPH fique posicionada no centro da cavidade (centro da placa de cobre quadrada com os 4 parafusos). Para facilitar, utilize a marca preta superior no topo do tubo, fazendo-a coincidir com a tampa superior da cavidade.

### **Ligando o *klystron***

6. Conecte a saída “Sync Out” da fonte do *klystron* na entrada 1 do osciloscópio. Conecte a saída do diodo detector de micro-ondas na entrada 2 do osciloscópio e também na entrada “Sig In” do *lock-in* e no circuito de controle do Arduino. Coloque o osciloscópio no modo x-y.

7. Verificar os controles da fonte do *klystron* HP716B: Beam = 250 V, Reflector = 145 V, Function = dente de serra. **A voltagem do beam NÃO pode ultrapassar 250 V - NUNCA. Também, a voltagem do refletor NUNCA pode ultrapassar a voltagem do beam.**
8. Ligar a água que refrigera o *klystron* em série com o eletroímã. Basta um filete de água saindo para o esgoto. Ajuste o fluxo de água para que o medidor digital “Tenorzão” indique aproximadamente 3.5 L/min.
9. O defasador de microondas consiste de um pino metálico que penetra no guia e a sua profundidade, assim como a posição ao longo do guia, pode ser ajustada (ver a seção 4.1.4). Desparafuse o pino girando-o no sentido anti-horário até que não haja reflexão de microondas. Logo você saberá que ele não está mais refletindo a microonda quando não houver mudança na forma do modo de oscilação do *klystron* quando você deslocar a posição do pino ao longo do guia. Basta desparafusar algumas voltas – não retire o parafuso que controla a profundidade do pino.
10. Ligar a fonte na primeira posição (FIL.), aguardar dois minutos e passar para HV-FIL. Este atraso é importante para dar tempo ao filamento do *klystron* se aquecer. Imediatamente, após ligar HV-FIL, verificar se a “beam current” indica próximo de 30 mA. Se indicar muito abaixo ou muito acima deste valor desligue a fonte e chame o técnico.
11. De tempos em tempos verifique com os dedos da mão a temperatura do *klystron* e das bobinas do eletroímã (depois que ele for ligado). O *klystron* deve estar morno, isto é, o contato com os seus dedos não deve ser desconfortável demais. A temperatura das bobinas do eletroímã deve estar próxima da temperatura ambiente.
12. Ligar o osciloscópio no modo x-y e ajustar “Amplitude de modulação” na fonte do *klystron* e os controles do osciloscópio para observar o “modo” de oscilação do *klystron* e absorção da cavidade, que deve estar próxima do centro do modo.
13. Talvez seja necessário ajustar o parafuso do *klystron* para centralizar a absorção da cavidade no centro do modo (ver a figura 5.2). Ajustar ligeiramente a voltagem do refletor do *klystron* para centralizar o modo na tela do osciloscópio.



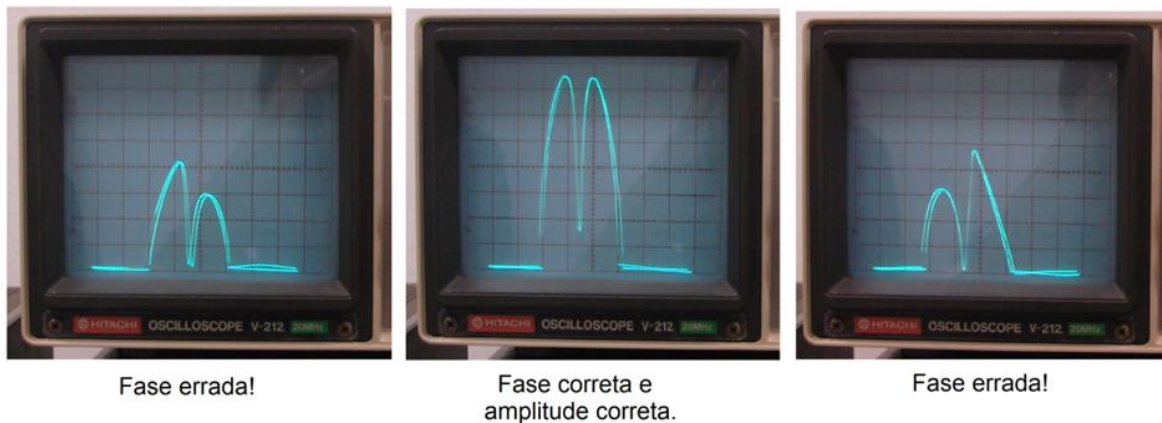
**Figura 5.2** – Ajuste da sintonia do *klystron*: ajuste do parafuso do *klystron* e do acoplamento da cavidade.

### Ajuste do acoplamento da cavidade

14. Se os itens anteriores foram executados corretamente, a única microonda que agora atinge o detetor é aquela refletida pela cavidade – esta reflexão deve ser nula quando a frequência do *klystron* for igual à de ressonância da cavidade. Observando a absorção da cavidade no osciloscópio ajuste o parafuso de acoplamento da cavidade para máximo acoplamento (ver a figura 4.11). Para isso, utilize uma chave de fenda não-magnética, de latão, cobre, alumínio ou plástico. O processo fica mais fácil de visualizar aumentando-se a sensibilidade vertical do osciloscópio. Após otimizar o acoplamento, reduza a amplificação vertical do osciloscópio para visualizar o modo todo na tela. **NOTA:** normalmente esta parte pode ser efetuada somente quando for iniciar os trabalhos desta prática ou quando trocar de amostra; pois a sintonia da cavidade não deve se alterar durante seus experimentos.
15. **EXERCÍCIO OPCIONAL:** Observe o funcionamento do frequencímetro e meça a frequência da micro-onda no ponto de máxima absorção da cavidade e nos pontos de meia altura. Estime o fator de qualidade da cavidade.

### Ajuste do defasador

16. Introduza reflexão no defasador parafusando o pino (no sentido horário). Você deverá observar uma mudança no formato ou um aumento da amplitude do modo de oscilação do *klystron*. Observe a mudança na forma do sinal no osciloscópio quando você altera a fase do braço de referência (ver a figura 5.3). Ajuste a fase da reflexão para que o mínimo de absorção (na frequência de ressonância da cavidade) tenha um valor máximo. O processo fica mais fácil de visualizar aumentando-se a sensibilidade do osciloscópio. Depois de feito o ajuste da fase da microonda, retorne a sensibilidade do osciloscópio ao valor inicial, no qual se observa na tela todo o modo do *klystron* e da absorção da cavidade. Agora é necessário ajustar a amplitude da microonda refletida pelo braço de referência, através do posicionamento do pino do defasador. Ajuste o parafuso para posicionar verticalmente o mínimo da absorção da cavidade, em aproximadamente uma divisão do osciloscópio (cerca de 1 divisão).



**Figura 5.3** – Sintonia do defasador: ajuste da fase e da amplitude da microonda refletida.

### Colocando o *klystron* para oscilar na frequência da cavidade

17. Diminua a amplitude de modulação do refletor para que *klystron* oscile na frequência de máxima absorção da cavidade, que corresponde ao mínimo central na figura 5.3(centro). Ajuste a voltagem do refletor para coincidir com o mínimo da cavidade no centro da tela do osciloscópio.
18. Na fonte do *klystron*, passe “Function” para “CW” e, observando o ponto na tela, reajuste ligeiramente a voltagem do refletor para que o ponto fique no mínimo vertical, isto é, na

frequência de máxima absorção da cavidade. Para referência posterior, centralize este ponto no centro da tela. Agora, o sinal medido pelo osciloscópio é um sinal DC, **o qual pode também ser medido pelo galvanômetro disponível na montagem.** É mais fácil posicionar a voltagem do refletor na frequência da cavidade através da visualização do galvanômetro.

### **Ligando o “cérebro” e a fonte do eletroímã.**

19. Verifique se o Arduino está conectado na USB do micro. Coloque o EPRapp no modo Run. Clique no botão “Center” para posicionar o campo magnético no centro da varredura.
20. Desconecte os cabos que estão ligados na fonte de alimentação do “cérebro” e verifique se as tensões estão corretas:  $\pm 15$  V. Reconecte os cabos e ligue a fonte de alimentação. NOTA: SE NINGUEM ALTERAR os controles da fonte esta verificação não precisa ser feita novamente nos dias subsequentes.
21. Ligue a fonte do eletroímã e verifique se a corrente e tensão crescem para cerca de 33 A e 5.5 V, respectivamente. Caso esteja diferente disso, faça a correção com o ajuste de campo central no circuito de controle. Verifique periodicamente se as bobinas do eletroímã estão na temperatura ambiente ou poucos graus acima. Se esquentar demais chame o técnico.
22. Agora o espectrômetro está operacional.

### **Observando o sinal de ressonância do DPPH**

23. Coloque o “Ref Atten” do *lock-in* em 1.0 e o ganho do amplificador de potência em x2. Coloque a sensibilidade do *lock-in* em 200  $\mu$ V e constante de tempo em 300 ms. Se a agulha do *lock-in* estiver fora da tela, ajuste o *offset* (*Zero Supress*) para trazê-la para próximo do centro da tela.
24. Coloque o seletor de largura da varredura do campo (no circuito do Arduino) na terceira posição, girando o seletor no sentido horário desde o início.

25. Varie o controle do campo central (no circuito do Arduino) lentamente, para cima e para baixo, observando se ocorre algum movimento na agulha do *lock-in*. Se ocorrer, ajuste o campo para o centro da variação da agulha. Se nada ocorrer mude a fase do *lock-in* por 90°.e verifique novamente.
26. No programa EPRapp, clique no botão “Left”, ajuste “Sweep time” para 1.0 min e depois “UP”. A varredura deve iniciar e você deverá observar o sinal de EPR na tela.

### **5.3 – Instruções para trocar de amostra, quando for necessário**

Se o espectrômetro estiver funcionando normalmente e você deseja trocar a amostra por uma outra, não é necessário desligar os equipamentos.

1. Na fonte do *klystron*, colocar “Function” em dente de serra, ajustar a amplitude da modulação e observar o modo do *klystron* e cavidade na tela do osciloscópio.
2. No defasador, desparafuse o pino até que não haja mais reflexão de microondas.
3. A partir de agora, siga os passos descritos nos itens 14 a 18 da seção anterior. Depois, os itens 23 a 26.

### **5.4 – Instruções para desligar o espectrômetro.**

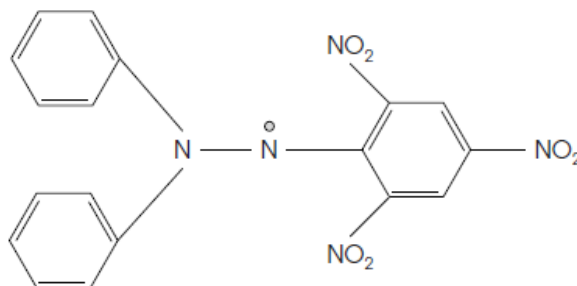
4. Na fonte do *klystron*, colocar “Function” em dente de serra, ajustar a amplitude da modulação e observar o modo do *klystron* e cavidade na tela do osciloscópio.
5. No defasador, desparafuse o pino até que não haja mais reflexão de microondas.
6. . Desligar a fonte do Klystron para “Fil.” e depois “Off”.
7. No controlador do campo, trazer  $B_0$  para zero e DEPOIS desligar a fonte de corrente.
8. Desligar a fonte do controlador do Arduino.
9. Fechar o registro da água.
10. Desligar todos os outros equipamentos.
11. Desligar os disjuntores principais.
12. Bom descanso.

## 6 – Práticas

### 6.1 – Prática 1: Observar o sinal do DPPH

Nesta prática vamos utilizar uma amostra que é comumente empregada para procedimentos de calibração dos espectrômetros de RPE. Trata-se do DPPH, ou, diphenyl picryl hydrazyl (ver ref. 1 e figura 6.1). Na forma sólida (como a que vamos usar) o espectro de EPR do DPPH consiste de uma única linha muito intensa, relativamente estreita (largura de aproximadamente 2 G), centralizada em  $g = 2.0038$ , e ligeiramente assimétrica.

Os átomos de Nitrogênio presentes na molécula do DPPH possuem spin nuclear  $I = 1$ . Embora o elétron desemparelhado do DPPH esteja próximo de dois Nitrogênios a interação hiperfina não é observável nos espectros da amostra aqui utilizada. Isso ocorre porque o elétron desemparelhado é extremamente não-localizado e sua função de onda se expande para além dos domínios da molécula. Isso faz com que a interação elétron-elétron (interação de troca) intermolecular promova o colapso do desdobramento hiperfino. Assim, o desdobramento só pode ser observado quando o DPPH é diluído em um solvente apropriado. Portanto, em amostras sólidas como a nossa, o desdobramento hiperfino não acontece e observa-se uma única linha de absorção intensa.



**Figura 6.1** – Molécula do DPPH:  $(C_6H_5)_2N - N\overset{\circ}{C}_6H_2(NO_2)_3$ . O pequeno círculo sobre um dos Nitrogênios representa o elétron desemparelhado.

Você deve colocar o tubo de amostras centralizando o DPPH na cavidade, como foi ensinado anteriormente. Ajustar o *lock-in* para sensibilidade de 200  $\mu V$  e constante de tempo de 300 ms. Procurar o sinal de ressonância da maneira que foi explicado anteriormente.

Dispare varreduras do campo de 1 minuto para centralizar o sinal na janela gráfica do MatLab, com o seletor de largura de varredura de campo na primeira posição (sentido anti-horário). Você deverá notar que a forma do sinal (em função do campo magnético) tem a forma da primeira derivada de um pico de absorção. Explique este fato com base nas informações deste texto e das referências 3 e 4.

Para familiarizar-se com o programa, faça várias varreduras de campo, no sentido crescente e decrescente. Utilize os vários comandos do programa para entender como eles atuam. Como exemplo, observe a figura 7.1. Ela foi obtida com 4 varreduras, sendo duas crescentes (em azul) e duas decrescentes (em vermelho).

Observe também, na figura 7.1, que os sinais obtidos nas 4 varreduras não coincidem na mesma posição de campo. Por coincidência, as duas varreduras decrescentes coincidiram, mas isso foi pura coincidência e não representam uma situação geral. A instabilidade de campo tende a ficar menor após o aquecimento do *klystron* e magneto, cerca de 1/2 hora após serem ligados.

Em um espectrômetro mais bem elaborado, destinado à pesquisa, isso não deveria acontecer. Para eliminar este “defeito” seria necessário introduzir neste espectrômetro implementações adicionais que tornariam a sua operação mais complexa. Decidimos não nos aventurar nesta direção, pois, acreditamos que conhecer os defeitos de um equipamento nos leva a valorizar melhor os outros equipamentos “sem defeitos”.

Esta instabilidade de campo tem três origens. Primeiro é a instabilidade na frequência do *klystron*, que depende da sua temperatura. A segunda provem da histerese do núcleo de ferro do eletromagneto, que faz com que varreduras crescentes não coincidam com as decrescentes. A terceira é a instabilidade da fonte de corrente que alimenta o eletromagneto. Essa última não quer dizer que a fonte não seja boa, muito pelo contrário, ela é excelente. Veja bem, estamos falando de um campo magnético da ordem de 3500 Gauss e uma instabilidade de campo de alguns Gauss: o que resulta em uma instabilidade da ordem de 1 parte em 3500. Nada mal!

## **6.2 – Prática 2: A fase do *lock-in***

Utilizando o sinal do DPPH você deve agora ajustar a fase do *lock-in*. Determine a fase correta, isto é, a fase em que o sinal tem a máxima amplitude. Para fazer isso é mais fácil, primeiro, determinar a fase em que o sinal é nulo. Denomine esta fase de  $90^\circ$ . Para documentar, registre o sinal de absorção para valores da fase separados por  $90^\circ$ , isto é, para:  $-180^\circ$ ,  $-90^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $+90^\circ$ ,  $+180^\circ$ .

### 6.3 – Prática 3: Amplitude de modulação

Nesta prática você vai registrar o sinal do DPPH para diversos valores da amplitude da modulação do campo magnético. Para isso, observe que a amplitude da modulação pode ser variada ( $\times 1$ ,  $\times 2$ ,  $\times 5$  e  $\times 10$ ) no amplificador de potência e também no *lock-in*, para valores abaixo de 1.0. Registre o sinal de RPE para os diversos valores da modulação, em ordem crescente. Explique os resultados com base nas informações deste texto e das referências 3 e 4.

### 6.4 – Prática 4: Constante de tempo e velocidade da varredura

Nesta prática você vai verificar o efeito conjunto da constante de tempo do *lock-in* e do tempo de varredura do campo magnético. Varie a constante de tempo entre os valores de 10 ms a 10 s, registrando os sinais com varreduras de 0.5 min, 1 min e 3 min. Explique os resultados com base nas informações deste texto e das referências 3 e 4.

**Pergunta fundamental a ser “cobrada”:** Para esta amostra de DPPH, qual deve ser a melhor configuração dos parâmetros – amplitude da modulação, constante de tempo, amplitude de varredura e tempo da varredura - para que o espectro represente corretamente a derivada do sinal de absorção?

### 6.5 – Prática 5: Fator g do DPPH

Meça o valor do campo magnético no centro da linha do DPPH com uma sonda Hall e a frequência da microonda com o frequencímetro e, a partir destes dados, calcule o fator  $g$  do DPPH. Compare com o valor tabelado:  $g = 2.0038$ .

## 6.6 – Prática 6: $\text{MgO} + \text{Cr}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ - Calibração do campo

Esta é uma amostra de um cristal  $\text{MgO}$  dopado com  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Apesar de ser uma amostra cristalina, seu espectro é isotrópico e consiste de duas componentes: um sexteto resultante da interação hiperfina do elétron com o núcleo do Manganês,  $I = 5/2$ , e uma linha intensa (com transições proibidas laterais) proveniente do íon  $\text{Cr}^{3+}$ . A linha intensa é proveniente do Cromo com fator  $g = 1.9797$ . Esta amostra também é muito pequena e está envolta em algodão no fundo de um capilar, inserido no mesmo tubo de amostras, a cerca de 1 cm da amostra do DPPH.

Devido ao fato de que a linha do Cromo é intensa e relativamente estreita e ter um fator  $g$  menor que 2, esta amostra é também muitas vezes utilizada como marcador para finalidades de calibração. Em adição a esta linha central mais intensa, você deverá observar também seis linhas menos intensas, separadas por cerca de 80-100 Gauss devido ao  $\text{Mn}^{2+}$ . Como o espectro é largo, faça a medida utilizando uma varredura lenta e larga.

O primeiro experimento é registrar o espectro desta amostra.

Para isso, não é necessário remover o tubo de amostras. Apenas puxe o tubo para cima, até que a segunda marca coincida com o topo da tampa da cavidade. Provavelmente você vai ter que reajustar a voltagem do refletor do *klystron* para posicionar o sinal do detetor no mínimo.

Nesta situação a amostra  $\text{MgO}:\text{Cr}+\text{Mn}$  estará centralizada na cavidade. Como o espectro do DPPH é o mais intenso, mesmo estando longe do centro da cavidade, ele também deverá ser observado, porem com uma intensidade similar à da linha do Cromo. Resumindo, você deverá observar: uma linha devido ao DPPH, uma outra linha devido ao Cr e mais 6 linhas devido ao Mn.

A segunda parte deste experimento é realizar a calibração das varreduras nas diversas posições da varredura no controlador de campo. Como os fatores  $g$  das duas amostras são

conhecidos, e também a frequência da microonda, pode-se determinar com precisão a distância em campo entre as duas linhas e a partir daí fazer a calibração da varredura.

## 7 – Software

### 7.1 – Arduino

O Arduino se comunica com o computador por meio da interface serial USB, enviando e recebendo dados e informações.

Os dados enviados pelo Arduino ao computador são *strings* que podem assumir apenas dois formatos:

1 - XxxxYyyyZzzz

2 – S

onde X, Y, Z e S são caracteres e os demais também são caracteres, mas representam números que possuem os seguintes significados:

xxx – É um número inteiro que representa o valor atual da variável *isweep*, que varia de 0 a 4095. Essa variável indica a posição corrente da varredura de campo.

yyy – É um número inteiro que mapeia a voltagem na entrada analógica A0, ou seja, o sinal de saída do *lock-in*, comprimida entre 0 e +3,3 V pelo circuito eletrônico. Esse valor é representado como um inteiro entre 0 e 4095.

zzz – É um inteiro que pode assumir apenas os valores 1 ou 2. O valor 1 indica que os dados XY foram adquiridos durante uma varredura crescente (de campo baixo para campo alto), enquanto o valor 2 indica uma varredura decrescente.

O caractere ‘S’ é enviado ao computador quando a varredura é finalizada, o que pode ocorrer em duas situações:

1 – Quando a varredura chega ao fim — no caso de varredura crescente, isso ocorre quando isweep atinge o valor 4095; em varredura decrescente, quando isweep se torna zero.

2 – Quando o programa de controle no computador envia um caractere não reconhecido pelo Arduino. Nesse caso, a varredura é abortada.

O funcionamento do Arduino é controlado por meio do valor do caractere *c*, que define a ação a ser executada. O valor inicial é *c* = 'S', o que indica **Stop**: a varredura de campo é interrompida e a aquisição de dados do *lock-in* é desativada.

A cada ciclo do Arduino, o valor de *c* pode ser atualizado, tanto pelo computador quando pelo próprio Arduino.

Os possíveis valores de *c* são:

*c* = 'U' – **Up** – Inicia ou continua uma varredura crescente a partir do valor atual de isweep. O valor de isweep é enviado à entrada DAC0 para atualizar o campo magnético. Em seguida, os valores de A0, isweep e Z são enviados para a interface, e isweep é incrementado. Se isweep atingir 4096, *c* passa a ser 'S' e a varredura é encerrada no próximo ciclo do *loop*.

*c* = 'D' – **Down** – Inicia ou continua uma varredura decrescente, de forma análoga à varredura crescente.

*c* = 'L' – **Left** – Define isweep = 0 e aborta a varredura, atribuindo *c* = 'S'.

*c* = 'R' – **Right** – Define isweep = 4095 e aborta a varredura, atribuindo *c* = 'S'.

*c* = 'C' – **Center** – Define isweep = 2048 e aborta a varredura, atribuindo *c* = 'S'.

*c* = '1' a '5' – Correspondem a valores inteiros usados para ajustar o atraso *d2* entre os passos da varredura, conforme as opções para a duração da varredura, pré-definidas pelo programa do computador.

Se for atribuído a *c* qualquer valor diferente dos mencionados acima, ele automaticamente se torna 'S' e a varredura é interrompida.

Acredito que as demais variáveis do programa, não explicadas neste texto, podem ser facilmente compreendidas por meio de uma análise cuidadosa do código que segue abaixo.

```
int isweep = 0;
char c = 'S';
int cold = 0;
```

```

int cnew = 0;
int d1=1, d2 = 0; // sweep time delay

void setup()
{
  Serial.begin(38400);
  analogReadResolution(12); //12 bits resolution for A0
  analogWriteResolution(12);
  analogWrite(DAC0,isweep); // set field
  analogWrite(DAC1,2048); // set central field reference
  while (Serial.available() > 0) Serial.read();
}

void loop()
{ int V;
  unsigned long field;
  int i;

  if (Serial.available() > 0)
  { if (c == 'U') cold = 1; // save old sweep status
    else if (c == 'D') cold = -1;
    else cold = 0;

    c = Serial.read();

    if (c == 'U') cnew = 1; // save new sweep status
    else if (c == 'D') cnew = -1;
    else cnew = 0;

    if ( cold == 1 && cnew == -1) // adjust counter
    { isweep = isweep - 2;
      if ( isweep < 0 ) isweep = 0; }
    else if ( cold == -1 && cnew == 1)
    { isweep = isweep + 2;
      if ( isweep > 4095 ) isweep = 4095; }

    delay(100);
    // erase buffer to read only one char each cycle
    while (Serial.available() > 0) Serial.read();
  }

  // send stop character if sweep is finished or aborted
  if ( abs(cold) == 1 && cnew == 0 ) Serial.print('S');

  switch(c)
  {

```

```

case 'U':
    if ( isweep > 4095)
    { c = 'S'; cold = 1; cnew = 0; isweep = 4095; }
    else
    { if ( isweep < 0 ) isweep = 0;
      analogWrite(DAC0,isweep);
      V = analogRead(A0); // read lock-in
      Serial.print('X');
      Serial.print(isweep);
      Serial.print('Y');
      Serial.print(V);
      Serial.print('Z');
      Serial.print('1');
      isweep = isweep+1;
      delay(d2); }
    break;
case 'D':
    if ( isweep < 0 )
    { c = 'S'; cold = -1; cnew = 0; isweep = 0; }
    else
    { if ( isweep > 4095 ) isweep = 4095;
      analogWrite(DAC0,isweep);
      V = analogRead(A0); // read lock-in
      Serial.print('X');
      Serial.print(isweep);
      Serial.print('Y');
      Serial.print(V);
      Serial.print('Z');
      Serial.print('2');
      isweep = isweep-1;
      delay(d2); }
    break;
case 'L':
    for(i=isweep;i>=0;i--)
    { analogWrite(DAC0,i);
      delay(d1); }
    isweep = 0; c = 'S'; break;
case 'C':
    if (isweep>2048)
    { for(i=isweep;i>=2048;i--)
      { analogWrite(DAC0,i);
        delay(d1); } }
    else if (isweep<2048)
    { for(i=isweep;i<=2048;i++)
      { analogWrite(DAC0,i);
        delay(d1); } }

```

```

        c = 'S'; isweep = 2048; break;
    case 'R':
        for(i=isweep;i<4096;i++)
        { analogWrite(DAC0,i);
          delay(d1); }
        isweep = 4095; c = 'S'; break;
    case '1':
        d2 = 0; break;
    case '2':
        d2 = 15; break;
    case '3':
        d2 = 37; break;
    case '4':
        d2 = 73; break;
    case '5':
        d2 = 140; break;
    default:
        c = 'S'; cold = 0; cnew = 0; break;
}
}

```

## 7.2 – MatLab

Agora vamos falar um pouco sobre a interface gráfica entre o usuário e o espectrômetro de RPE, utilizando apenas um computador com sistema operacional Windows, sem a necessidade de recursos sofisticados adicionais.

Quando assumi a responsabilidade de desenvolver esta interface, minha primeira opção foi utilizar o ambiente LabView, pois já o havia utilizado anteriormente em outros projetos similares e, portanto, possuía alguma experiência prévia. Isto se justificava porque, como não sou especialista em computação, não tinha familiaridade com outros ambientes de desenvolvimento.

Contudo, o LavFis não possuía licença para o uso do LabView, o que me levou a buscar alternativas. Fui informado sobre o MatLab e o Excel e sobre suas vantagens para esse tipo de aplicação, ambos com licenças vigentes. Escolhi o MatLab por razões pessoais e não técnicas — já havia utilizado o MatLab extensivamente em programação matemática, embora nunca para o desenvolvimento de interfaces gráficas.

Assim, iniciei o desenvolvimento da interface gráfica no MatLab, enfrentando diversas dificuldades ao longo do processo, típicas de um iniciante, mas consegui alcançar

um resultado funcional, ainda que não profissional. Caso alguém com maior conhecimento, interesse e tempo disponível deseje contribuir neste trabalho, ficarei extremamente grato e oferecerei todo o apoio possível.

O programa de interface foi desenvolvido no ambiente App Designer do MatLab. Esse ambiente permite programar tanto a aparência quanto a funcionalidade da interface gráfica por meio de um conjunto de componentes iterativos, como gráficos, botões, *sliders* e muitos outros.

O programa que utilizaremos está apresentado abaixo, e agora explicarei suas funcionalidades mais relevantes.

Em azul, estão os trechos de código gerados automaticamente pelo App Designer. Essa parte do código não pode ser editada diretamente. Alterações nos componentes e em suas propriedades devem ser feitas por meio do *Component Browser*.

Em preto, estão as linhas de programação escritas por mim e, em verde, encontram-se os comentários inseridos no código, com o objetivo de facilitar sua compreensão.

A figura 7.1 mostra a tela do programa *EPRapp.mlapp*. Os controles principais são os de varredura de campo, Down, Stop e Up, cujas funções são óbvias. Quando o campo varia no sentido crescente (Up) o espectro é traçado em azul e quando no sentido decrescente (Down), em vermelho. No topo da janela gráfica tem um cursor que mostra a posição do campo na escala 0 a 4095. Abaixo da janela gráfica tem os controles para posicionar o campo em valores pré-estabelecidos, Left, Center e Right, cujas funções também são óbvias. Ainda no topo, tem o controle do tempo de varredura.

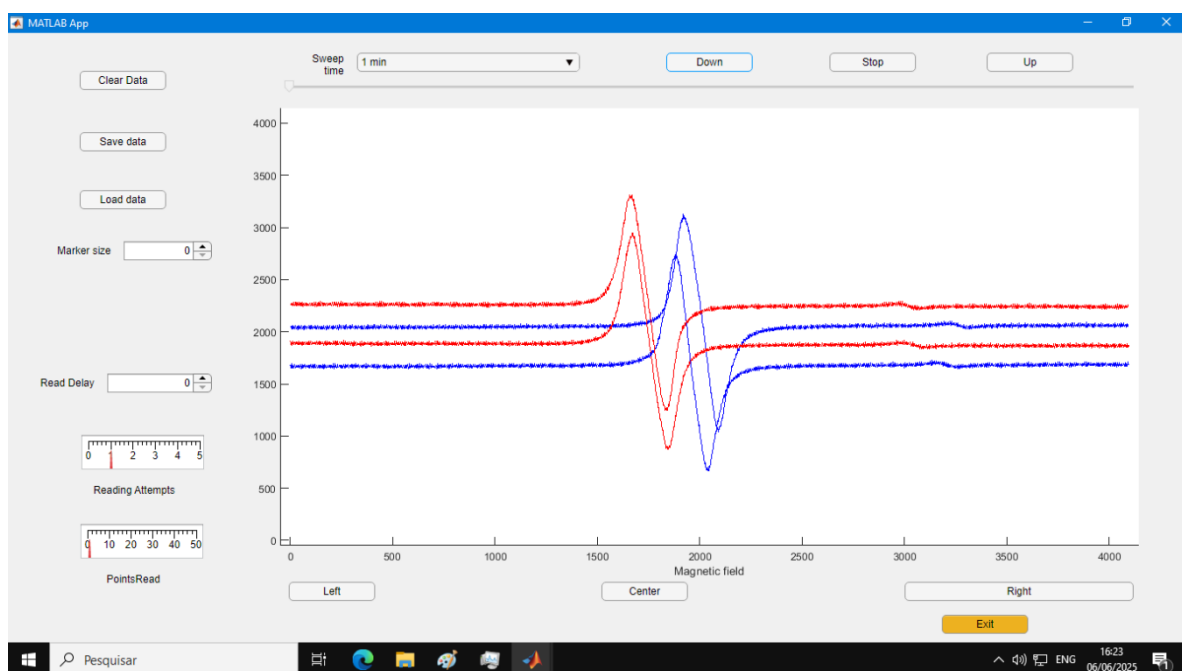
À esquerda da janela gráfica tem os controles para salvar os dados que estão na tela gráfica para arquivos ASCII e também para abrir dados que foram salvos anteriormente. Você também pode salvar uma imagem da tela através do comando Print Screen do teclado. O controle Clear Data apaga todos os dados adquiridos e limpa a tela gráfica.

Menos óbvios são os controles da leitura de dados. O fato é que não há sincronismo entre os programas do Arduino e do MatLab – cada um possui seu próprio temporizador.

Periodicamente o MatLab questiona o Arduino para saber se há dados disponíveis para transferência e cada questionamento é considerado uma “tentativa” de leitura. Caso haja dados disponíveis, pode ser que eles correspondam a apenas um ponto no espectro ou a vários pontos consecutivos. O ideal é que o número de pontos lidos (ou “Points Read”) seja apenas

1 ou não muito maior que 10. Se muitos pontos forem lidos em uma única tentativa, o espectro avança em saltos, o que não é agradável de se ver. Neste caso, aconselha-se a aumentar o valor do “Read Delay”.

Por outro lado, se o Arduino está variando o campo muito lentamente, o MatLab pode não conseguir dados em uma única tentativa de leitura. Se o número de tentativas, “Reading Attempts”, exceder um valor pré-estabelecido, o programa do MatLab acusa um erro, que pode ser sanado aumentando-se o “Read Delay”. O ideal é que “Reading Attempts” se mantenha em 1.



**Figura 7.1** – Tela do programa EPRapp.mlapp.

```
classdef EPRapp < matlab.apps.AppBase
```

```
% Properties that correspond to app components
```

```
properties (Access = public)
```

|                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| UIFigure                  | matlab.ui.Figure              |
| ReadDelaySpinner          | matlab.ui.control.Spinner     |
| ReadDelaySpinnerLabel     | matlab.ui.control.Label       |
| PointsReadGauge           | matlab.ui.control.LinearGauge |
| PointsReadGaugeLabel      | matlab.ui.control.Label       |
| ReadingAttemptsGauge      | matlab.ui.control.LinearGauge |
| ReadingAttemptsGaugeLabel | matlab.ui.control.Label       |
| Slider                    | matlab.ui.control.Slider      |

```

Label                                matlab.ui.control.Label
MarkersizeSpinner                   matlab.ui.control.Spinner
MarkersizeSpinnerLabel              matlab.ui.control.Label
LoaddataButton                       matlab.ui.control.StateButton
SavedataButton                       matlab.ui.control.Button
DownButton                          matlab.ui.control.StateButton
UpButton                            matlab.ui.control.StateButton
ClearDataButton                     matlab.ui.control.StateButton
ExitButton                           matlab.ui.control.Button
SweeptimeDropDown                   matlab.ui.control.DropDown
SweeptimeDropDownLabel              matlab.ui.control.Label
StopButton                           matlab.ui.control.Button
RightButton                          matlab.ui.control.Button
CenterButton                         matlab.ui.control.Button
LeftButton                           matlab.ui.control.Button
UIAxes                              matlab.ui.control.UIAxes
end

properties (Access = public)
    s = serialport("COM3",38400, "FlowControl","none");
    h;
    plotcolor;
    count;
    Ndata;
    data;
    fullpath;
    lastX;
    lastY;
    lastZ;
    Stop;
    trymax;
end

methods (Access = private)

    function ReadAndPlot(app)

        % Initialization
        a = '';
        S = strfind(a,'S');
        itry = 0;
        pause(200/1000); % wait to accumulate data

        % Start main loop. Stop when 'S' is found.

        while isempty(S) % while char 'S' is not sent by Arduino

```

```

% Check if "Clear data" was pressed during sweeps
if app.ClearDataButton.Value == 1 % clear plot area
    cla(app.UIAxes);
    app.ClearDataButton.Value = 0; % reset clear button
    app.count = 0; % initialize data counter
    app.data(1:app.Ndata,1) = -1; % initialize data array
    app.data(1:app.Ndata,2:3) = 0;
end

itry = itry + 1;
app.ReadingAttemptsGauge.Value = itry;
if itry > app.trymax % exceeded max number of tries
    write(app.s,"S","char");
    msgbox(["Acquisition error #2"; ...
           "Increase Read Delay"] ...
           ,"Error","error");
    break; % get out and neglect current data.
end

nb = app.s.NumBytesAvailable; % check available data

if nb > 0 % there is data to be read
    st = strcat(a,read(app.s,nb,'char')); % read string

    % st should have the format:
    % X---Y---Z---X---Y---Z ... etc ... X---Y---Z---S
    % The first character must be 'X'
    % --- are integers
    % The last character in the full sequence must be 'S'.

    % X : field index
    % Y : signal amplitude
    % Z : sweep up Z = 1, sweep down Z = 2.

    S = strfind(st,'S'); % check for end of acquisition
    if isempty(S) == false % if 'S' is found
        st = strrep(st,'S','X'); % replace 'S' by 'X'
    end

    X = strfind(st,'X'); % build array with 'X' positions.
    nX = length(X); % number of appearances of 'X'

    % st will be decodified in b only if there are at
    % least two appearances of 'X'.
    % Otherwise st will be saved to be appended at the

```

```

% beginning of next acquisition.
% It is assumed that the first character of st is
% always equal to 'X'.

% string of data is too small.
% Wait to accumulate more data.
if nX <= 1
    b = '';    % b = string to be evaluated
    a = st;    % a = string to be concatenated
else % process the string
    b = st(1:X(nX)-1);
    a = st(X(nX):end);
    b = strrep(b,'X',' '); % replace 'X' by space
    b = strrep(b,'Y',' '); % replace 'Y' by space
    b = strrep(b,'Z',' '); % replace 'Z' by space

    [A,ni] = sscanf(b,'%d');

    % Now, A is a string with the sequence of integers
    % X, Y and Z, each number separated by space.
    % The total number of integers in the string is ni.
    % ni must be multiple of 3.

    if rem(ni,3) ~= 0
        msgbox(["Acquisition error #1"; ...
            "This should never happen!"; ...
            "Arduino communication ...
            error."], "Error", "error");
        write(app.s,"S","char");
        break;
    else
        % nd : number of data points in the string
        nd = ni/3;
        app.PointsReadGauge.Value = nd;
        x = zeros(nd,1);
        y = zeros(nd,1);
        z = zeros(nd,1);
        for k = 1:nd
            i = 3*k-2;
            x(k) = A(i);
            y(k) = A(i+1);
            z(k) = A(i+2);
        end
    end
end

% Choose the color and plot:

```

```

if app.count == 0 || app.Stop == 1
    % start a new line
    app.lastX = x(1);
    app.lastY = y(1);
    app.Stop = 0;

    if app.UpButton.Value == 1
        app.h = nimatedline(app.UIAxes,x(1),y(1), ...
            'Color','b');
        app.lastZ = 1;
    else
        app.h = animatedline(app.UIAxes,x(1),y(1), ...
            'Color','r');
        app.lastZ = 2;
    end
    set(app.h,'Marker','none'); % remove marker
end

if z(nd) == app.lastZ
    % not necessary to change color
    addpoints(app.h,x,y);
    drawnow;
    app.lastX = x(nd);
    app.lastY = y(nd);
else % it is necessary to change color
    if z(nd) == z(1) % then, change color for all
        if z(nd) == 1 % sweep up data
            app.h = animatedline(app.UIAxes, ...
                app.lastX,app.lastY,'Color','b');
            app.lastZ = 1;
        else % sweep down data
            app.h = animatedline(app.UIAxes, ...
                app.lastX,app.lastY,'Color','r');
            app.lastZ = 2;
        end
        addpoints(app.h,x,y);
        drawnow;
        app.lastX = x(nd);
        app.lastY = y(nd);
    else % divide the buffer in two different colors
        i = 0;
        while z(i+1) == app.lastZ
            i = i+1;
        end
        addpoints(app.h,x(1:i),y(1:i));
    end
end

```

```

        drawnow;
        app.lastX = x(i);
        app.lastY = y(i);
        if z(nd) == 1
            app.h = animatedline(app.UIAxes, ...
                                app.lastX,app.lastY,'Color','b');
            app.lastZ = 1;
        else
            app.h = animatedline(app.UIAxes, ...
                                app.lastX,app.lastY,'Color','r');
            app.lastZ = 2;
        end
        addpoints(app.h,x(i+1:nd),y(i+1:nd));
        drawnow;
        app.lastX = x(nd);
        app.lastY = y(nd);
    end
end

% Save x, Y and Z in array data

if app.count+nd > app.Ndata
    app.count = 0;
end
app.data(app.count+1:app.count+nd,1) = x;
app.data(app.count+1:app.count+nd,2) = y;
app.data(app.count+1:app.count+nd,3) = z;
app.count = app.count + nd;
app.Slider.Value = x(nd);
itry = 0;
end
end

% wait to accumulate data
pause(app.ReadDelaySpinner.Value/1000);

end
app.Stop = 1;
app.DownButton.Value = 0; % reset Down button
app.UpButton.Value = 0; % reset Up button
value = app.MarkersizeSpinner.Value;
if value > 0 % set marker
    set(app.h, 'Marker', '.', 'MarkerSize', value);
end
end
end
end

```

```

% Callbacks that handle component events
methods (Access = private)

% Code that executes after component creation
function startupFcn(app)

    configureTerminator(app.s,"CR/LF")
    flush(app.s); % Flush serialport to remove any old data.
    app.UIAxes.YLim = [-50 4145]; % axes scale
    app.UIAxes.XLim = [-50 4145];
    app.Stop = 0;
    app.count = 0; % data counter
    app.Ndata = 65536; % data array size [Ndata, 3]
    app.data(1:app.Ndata,1) = -1; % initialize data array
    app.data(1:app.Ndata,2:3) = 0;
    % default file extension read/load data
    app.fullpath = '*.dat';
    app.Slider.Value = 0; % current field value
    pan(app.UIAxes,'on'); % or 'off'
    zoom(app.UIAxes,'on'); % or 'off'
    app.MarkersizeSpinner.Value = 0;
    app.Slider.Enable = 'off';
    app.ReadDelaySpinner.Value = 0;
    app.trymax = 10;

    % units = get(groot, 'Units'); % backup Units
    % set(groot, 'Units', 'pixels');
    % app.UIFigure.Position = get(groot, 'ScreenSize');
    % set(groot, 'Units', units); % restore original units

    screenSize = get(groot,'ScreenSize');
    screenWidth = screenSize(3);
    screenHeight = screenSize(4);
    left = screenWidth*0.1;
    bottom = screenHeight*0.1;
    width = screenWidth*0.8;
    height = screenHeight*0.8;
    drawnow;
    app.UIFigure.Position = [left bottom width height];
end

% Button pushed function: LeftButton
function LeftButtonPushed(app, event)
    write(app.s,"L","char");

```

```

    app.Slider.Value = 0;
end

% Button pushed function: RightButton
function RightButtonPushed(app, event)
    write(app.s,"R","char");
    app.Slider.Value = 4095;
end

% Button pushed function: CenterButton
function CenterButtonPushed(app, event)
    write(app.s,"C","char");
    app.Slider.Value = 2048;
end

% Button pushed function: StopButton
function StopButtonPushed(app, event)
    write(app.s,"S","char");
end

% Button pushed function: ExitButton
function ExitButtonPushed(app, event)
    delete(app.s); % disconnect from serial port
    app.delete % Shut down the entire app
end

% Value changed function: SweeptimeDropDown
function SweeptimeDropDownValueChanged(app, event)
    value = app.SweeptimeDropDown.Value;
    write(app.s,value,"char");
end

% Value changed function: UpButton
function UpButtonValueChanged(app, event)
    if app.UpButton.Value == 0 % sweep up is already active
        app.UpButton.Value = 1; % then, do nothing
    elseif app.DownButton.Value == 0
        % sweep down is not active
        n = app.s.NumBytesAvailable;
        while n > 0 % empty Arduino buffer (for safety)
            read(app.s,n,'char');
            n = app.s.NumBytesAvailable;
        end
        write(app.s,"U","char"); % ask Arduino to sweep up
        ReadAndPlot(app);
    elseif app.DownButton.Value == 1

```

```

        % sweep down is already active
        app.DownButton.Value = 0; % reset Down button
        write(app.s,"U","char"); % Change Arduino to sweep Up
    end
end

% Value changed function: DownButton
function DownButtonValueChanged(app, event)
    if app.DownButton.Value == 0
        % sweep down is already active
        app.DownButton.Value = 1; % then, do nothing
    elseif app.UpButton.Value == 0 % sweep up is not active
        n = app.s.NumBytesAvailable;
        while n > 0 % empty Arduino buffer (for safety)
            read(app.s,n,'char');
            n = app.s.NumBytesAvailable;
        end
        write(app.s,"D","char"); % ask Arduino to sweep down
        ReadAndPlot(app);
    elseif app.UpButton.Value == 1
        % sweep up is already active
        app.UpButton.Value = 0; % reset Up button
        write(app.s,"D","char"); % Change Arduino to sweep down
    end
end

% Value changed function: ClearDataButton
function ClearDataButtonValueChanged(app, event)
    if app.UpButton.Value == 0 && app.DownButton.Value == 0
        % if sweep is off just clear plot,
        % data and reset button.
        cla(app.UIAxes);
        app.ClearDataButton.Value = 0;
        app.count = 0; % initialize data counter
        app.data(1:app.Ndata,1) = -1; % initialize data array
        app.data(1:app.Ndata,2:3) = 0;
    end
end

% Button pushed function: SavedataButton
function SavedataButtonPushed(app, event)
    if app.count > 0
        [file,path] = uiputfile(app.fullpath);
        if isequal(file,0) || isequal(path,0)
            disp('User clicked Cancel.')
        else

```

```

        app.fullpath = strcat(path,file);
        writematrix(app.data(1:app.count,1:3), ...
                    app.fullpath,'Delimiter',' ');
    end
else
    disp('There is no available data to be saved.')
end
end

% Value changed function: MarkersizeSpinner
function MarkersizeSpinnerValueChanged(app, event)
    % change marker only if sweep is off and if there
    % is data available
    if app.UpButton.Value == 0 && ...
        app.DownButton.Value == 0 && app.count > 0
        value = app.MarkersizeSpinner.Value;
        if value == 0
            set(app.h,'Marker','none'); % disable marker
        else % set marker
            set(app.h,'Marker','.', 'MarkerSize',value);
        end
    end
end

% Value changed function: ReadDelaySpinner
function ReadDelaySpinnerValueChanged(app, event)
    value = app.ReadDelaySpinner.Value;
end

% Component initialization
methods (Access = private)

% Create UIFigure and components
function createComponents(app)

    % Create UIFigure and hide until
    % all components are created
    app.UIFigure = uifigure('Visible', 'off');
    app.UIFigure.Position = [100 100 1178 757];
    app.UIFigure.Name = 'MATLAB App';

    % Create UIAxes
    app.UIAxes = uiaxes(app.UIFigure);
    xlabel(app.UIAxes, 'Magnetic field')
    zlabel(app.UIAxes, 'Z')

```

```

app.UIAxes.Position = [263 82 864 584];

% Create LeftButton
app.LeftButton = uibutton(app.UIFigure, 'push');
app.LeftButton.ButtonPushedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, @LeftButtonPushed, true);
app.LeftButton.Position = [303 54 100 22];
app.LeftButton.Text = 'Left';

% Create CenterButton
app.CenterButton = uibutton(app.UIFigure, 'push');
app.CenterButton.ButtonPushedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, @CenterButtonPushed, true);
app.CenterButton.Position = [665 54 100 22];
app.CenterButton.Text = 'Center';

% Create RightButton
app.RightButton = uibutton(app.UIFigure, 'push');
app.RightButton.ButtonPushedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, @RightButtonPushed, true);
app.RightButton.Position = [1016 54 100 22];
app.RightButton.Text = 'Right';

% Create StopButton
app.StopButton = uibutton(app.UIFigure, 'push');
app.StopButton.ButtonPushedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, @StopButtonPushed, true);
app.StopButton.Position = [764 710 100 22];
app.StopButton.Text = 'Stop';

% Create SweeptimeDropDownLabel
app.SweeptimeDropDownLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.SweeptimeDropDownLabel.HorizontalAlignment = ...
    'right';
app.SweeptimeDropDownLabel.Position = [325 704 42 28];
app.SweeptimeDropDownLabel.Text = {'Sweep'; ' time'};

% Create SweeptimeDropDown
app.SweeptimeDropDown = uidropdown(app.UIFigure);
app.SweeptimeDropDown.Items = ...
    {'30 sec', '1 min', '2:30 min', '5 min', '10 min'};
app.SweeptimeDropDown.ItemsData = ...
    {'1', '2', '3', '4', '5'};
app.SweeptimeDropDown.ValueChangedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, ...
        @SweeptimeDropDownValueChanged, true);

```

```

app.SweeptimeDropDown.Position = [382 710 93 22];
app.SweeptimeDropDown.Value = '1';

% Create ExitButton
app.ExitButton = uibutton(app.UIFigure, 'push');
app.ExitButton.ButtonPushedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, @ExitButtonPushed, true);
app.ExitButton.BackgroundColor = [0.9294 0.6941 0.1255];
app.ExitButton.Position = [1059 12 100 22];
app.ExitButton.Text = 'Exit';

% Create ClearDataButton
app.ClearDataButton = uibutton(app.UIFigure, 'state');
app.ClearDataButton.ValueChangedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, ...
        @ClearDataButtonValueChanged, true);
app.ClearDataButton.Text = 'Clear Data';
app.ClearDataButton.Position = [84 689 100 22];

% Create UpButton
app.UpButton = uibutton(app.UIFigure, 'state');
app.UpButton.ValueChangedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, @UpButtonValueChanged, true);
app.UpButton.Text = 'Up';
app.UpButton.Position = [946 710 100 22];

% Create DownButton
app.DownButton = uibutton(app.UIFigure, 'state');
app.DownButton.ValueChangedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, @DownButtonValueChanged, true);
app.DownButton.Text = 'Down';
app.DownButton.Position = [575 710 100 22];

% Create SavedataButton
app.SavedataButton = uibutton(app.UIFigure, 'push');
app.SavedataButton.ButtonPushedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, @SavedataButtonPushed, true);
app.SavedataButton.Position = [84 613 100 22];
app.SavedataButton.Text = 'Save data';

% Create LoaddataButton
app.LoaddataButton = uibutton(app.UIFigure, 'state');
app.LoaddataButton.Text = 'Load data';
app.LoaddataButton.Position = [84 541 100 22];

% Create MarkersizeSpinnerLabel

```

```

app.MarkersizeSpinnerLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.MarkersizeSpinnerLabel.HorizontalAlignment = 'right';
app.MarkersizeSpinnerLabel.Position = [52 477 68 22];
app.MarkersizeSpinnerLabel.Text = 'Marker size';

% Create MarkersizeSpinner
app.MarkersizeSpinner = uispinner(app.UIFigure);
app.MarkersizeSpinner.Limits = [0 16];
app.MarkersizeSpinner.ValueChangedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, ...
        @MarkersizeSpinnerValueChanged, true);
app.MarkersizeSpinner.Position = [135 477 81 22];
app.MarkersizeSpinner.Value = 1;

% Create Label
app.Label = uilabel(app.UIFigure);
app.Label.HorizontalAlignment = 'right';
app.Label.Position = [258 682 25 22];
app.Label.Text = '';

% Create Slider
app.Slider = uislider(app.UIFigure);
app.Slider.Limits = [0 4095];
app.Slider.MajorTicks = [];
app.Slider.MinorTicks = [];
app.Slider.Position = [304 691 812 3];

% Create ReadingAttemptsGaugeLabel
app.ReadingAttemptsGaugeLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.ReadingAttemptsGaugeLabel.HorizontalAlignment = ...
    'center';
app.ReadingAttemptsGaugeLabel.Position = [97 176 100 22];
app.ReadingAttemptsGaugeLabel.Text = 'Reading Attempts';

% Create ReadingAttemptsGauge
app.ReadingAttemptsGauge = uigauge(app.UIFigure, 'linear');
app.ReadingAttemptsGauge.Limits = [0 5];
app.ReadingAttemptsGauge.Position = [86 213 119 40];

% Create PointsReadGaugeLabel
app.PointsReadGaugeLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.PointsReadGaugeLabel.HorizontalAlignment = 'center';
app.PointsReadGaugeLabel.Position = [112 67 68 22];
app.PointsReadGaugeLabel.Text = 'PointsRead';

% Create PointsReadGauge

```

```

app.PointsReadGauge = uigauge(app.UIFigure, 'linear');
app.PointsReadGauge.Limits = [0 50];
app.PointsReadGauge.Position = [85 104 119 40];

% Create ReadDelaySpinnerLabel
app.ReadDelaySpinnerLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.ReadDelaySpinnerLabel.HorizontalAlignment = 'right';
app.ReadDelaySpinnerLabel.Position = [33 308 68 22];
app.ReadDelaySpinnerLabel.Text = 'Read Delay';

% Create ReadDelaySpinner
app.ReadDelaySpinner = uispinner(app.UIFigure);
app.ReadDelaySpinner.Step = 10;
app.ReadDelaySpinner.Limits = [0 Inf];
app.ReadDelaySpinner.ValueChangedFcn = ...
    createCallbackFcn(app, ...
        @ReadDelaySpinnerValueChanged, true);
app.ReadDelaySpinner.Position = [116 308 100 22];

% Show the figure after all components are created
app.UIFigure.Visible = 'on';
end
end

% App creation and deletion
methods (Access = public)

% Construct app
function app = EPRapp

% Create UIFigure and components
createComponents(app)

% Register the app with App Designer
registerApp(app, app.UIFigure)

% Execute the startup function
runStartupFcn(app, @startupFcn)

if nargin == 0
    clear app
end
end

% Code that executes before app deletion
function delete(app)

```

```

        % Delete UIFigure when app is deleted
        delete(app.UIFigure)
    end
end
end

```

## 8 – Números úteis

Fator g do elétron livre:  $g_e = 2.0023193$

Fator g do DPPH:  $g_{\text{dpph}} = 2.0038$

Fator g do elétron MgO+Cr:  $g_{\text{Cr}} = 1.9797$

Constante de Plank:  $h = 6.62606896 \times 10^{-27} \text{ erg seg}$

Magneton de Bohr:  $\mu_B = \beta = 9.274\,009\,15 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1}$

Cálculo do fator g a partir da frequência e campo magnético:

$$g = (h/\mu_B) \nu / B = 714.4773 \nu[\text{GHz}] / B[\text{G}]$$

## 9 – Referências

1. “Electron paramagnetic resonance (EPR) and electron-nuclear double resonance (ENDOR) of hyperfine interactions in solutions of  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - diphenyl -  $\beta$  - picryl hydrazyl (DPPH)” ,N. S. Dalal, D. E. Kennedy, C. A. McDowell, J. Chem. Phys 59, 3403-3410 (1973)
2. “The theory of magnetic resonance”, C. P. Poole Jr., H. A. Farach, Wiley Interscience, 1972.
3. “Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques”, C. P. Poole Jr., Interscience Publishers – John Wiley & Sons, 1967.
4. Ronny Rocha Ribeiro, Tese de Mestrado, IFSC, 2001.
5. Claudio José Magon, Tese de Mestrado, IFSC, 1979.

6. Laboratory Physics – Part B – Berkeley Physics Laboratory – Experiment B9 – The microwave klystron, McGraw-Hill Book Company, New York, Biblioteca IFSC: 530.078 B512L pt.B
7. Introdução à Ressonância Paramagnética Eletrônica, Roberto Franco, 2025, disponível grátis na plataforma Zenodo, em <https://doi.org/10.5281/zenodo.15106837> (em inglês) e <https://doi.org/10.5281/zenodo.14687037>. (em português).