

DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN

# ESPECTROMETRO PULSADO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Por: Ing. Fernando Cancino  
Profesor Ingeniería Electrónica

## RESUMEN

Se presentan los detalles del diseño y de la construcción de un aparato de resonancia magnética nuclear pulsado, realizado exclusivamente en base a tecnología de estado sólido. El espectrómetro trabaja a una frecuencia de 90 MHz, es controlado por medio de un programador de dos pulsos y produce pulsos coherentes de RF de 350 W de potencia pico, con detección sensitiva a la fase de la señal nuclear. La temperatura del portamuestras puede ser variada en el rango entre 77 y 600 Kelvin. El equipo es adecuado para la medición de tiempos de relajación nuclear sobre una gran variedad de muestras en estado sólido, desde sustancias biológicas hasta inorgánicas.

## INTRODUCCION

La resonancia Magnética Nuclear de Pulsos (RMNP) se ha consolidado, con el transcurrir del tiempo, como una poderosa herra-

mienta experimental en diferentes áreas de investigación, tanto en las Ciencias Básicas como en Medicina. A pesar de ello, su amplia difusión se ve entorpecida por lo elevado de los costos que estos equipos poseen en el mercado comercial. Este hecho imposibilita el que grupos de investigación con modesto apoyo económico puedan tener a su alcance esta importante técnica experimental. En razón de lo anterior se considera de fundamental importancia la tarea de desarrollar localmente este instrumental, adaptándolo adecuadamente a los requerimientos y las

disponibilidades pertinentes en nuestro medio. Esta convicción constituyó la motivación esencial para el trabajo aquí presentado en el cual se discute el diseño y la construcción de un espectrómetro de RMNP para el estudio de muestras en estado sólido, con características de funcionamiento comparables a las de los equipos comerciales pero con un costo considerablemente menor. Es pertinente aclarar, que el trabajo se refiere al diseño y construcción de la electrónica del espectrómetro sin considerar lo relativo al electroimán y su fuente de alimentación.

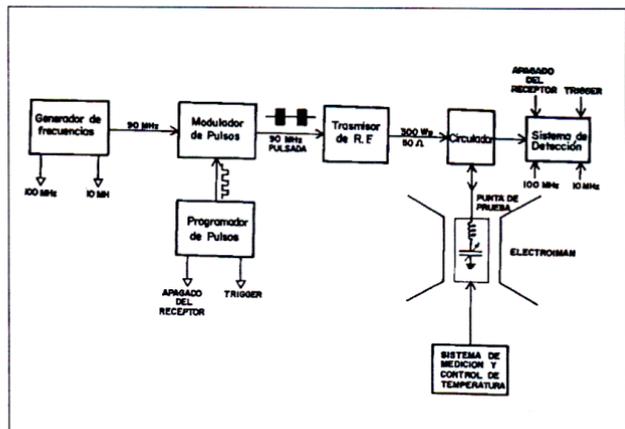


FIGURA 1. Diagrama en bloques del espectrómetro pulsado de RMN

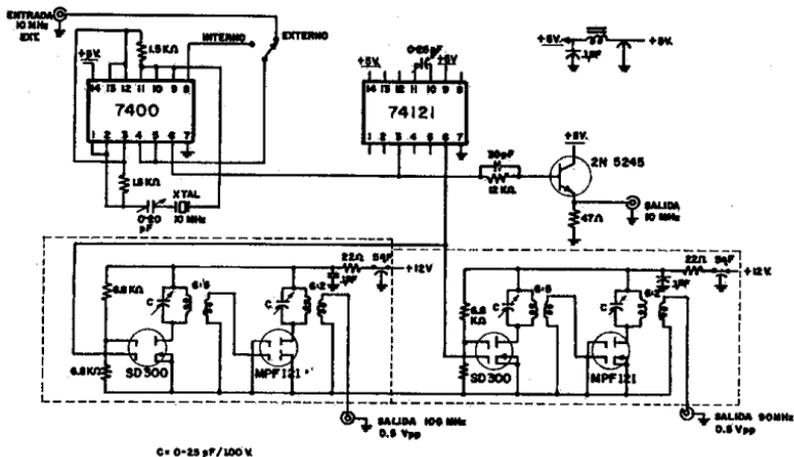


FIGURA 2. Circuito esquemático del generador de frecuencias

El diseño de este tipo de equipo ha sido tema de numerosas publicaciones (1,2,4,6,8-13), sin embargo, este desarrollo está acotado necesariamente por una serie de condiciones impuestas tanto por la disponibilidad de medios, así como por los objetivos perseguidos en los experimentos para los cuales se destinaría el equipo.

En este orden de ideas los requisitos generales impuestos a este diseño se pueden resumir en los siguientes puntos:

- (i). Costo reducido.
- (ii). Utilización de dispositivos electrónicos existentes en el mercado local.
- (iii). Construcción total en base a tecnología de estado sólido.
- (iv). Posibilidad de utilizar el equipo en la determinación de los tiempos de

relajación  $T_1$  y  $T_2$  en muestras tanto sólidas como líquidas.

- (v). Posibilidad de variar la temperatura de la muestra.

El presente trabajo describe la construcción y el funcionamiento de un espectrómetro de RMNP desarrollado para laboratorios de Física Molecular Química Analítica.

## DIAGRAMA EN BLOQUES

En la figura 1 se muestra el diagrama en bloques del espectrómetro de RMNP. El aparato ha sido diseñado para funcionar a una frecuencia fija de 90 MHz en conjunto con un electroimán que produce un campo de aproximadamente 22 KG. Esto permite, con pequeñas variaciones del campo magnético, observar núcleos de  $^1\text{H}$  ó  $^19\text{F}$ .

Las diferentes subunidades del espectrómetro son las siguientes:

- (i). El generador de frecuencias provee todas las señales de RF necesarias en la operación del equipo.

- (ii). El programador de pulsos genera una secuencia de pulsos que sirven para comandar al modulador y otros equipos auxiliares.

- (iii). El modulador de pulsos produce los pulsos de RF.

- (iv). El transmisor de RF, constituido por diferentes etapas de amplificación, suministra la potencia de RF necesaria para la excitación de los momentos magnéticos de la muestra.

- (v). El circulator es un dispositivo que permite el acople de la punta de prueba con el transmisor de RF y con el sistema detector.

- (vi). La punta de prueba es el receptáculo para las muestras, se ubica dentro de un Dewar colocado dentro de los polos de un electroimán.

(vii). El sistema de detección está constituido por las unidades preamplificadoras, los amplificadores de frecuencia intermedia y el detector de fase sensitivo.

(viii). Un sistema de regulación y medición de la temperatura para la punta de prueba.

La totalidad de las subunidades del espectrómetro han sido desarrolladas exclusivamente con dispositivos de estado sólido.

En las secciones siguientes se describen brevemente cada una de estas unidades.

## GENERADOR DE FRECUENCIAS

La figura 2, muestra el diagrama esquemático de esta subunidad. La generación de las diferentes frecuencias se logra fundamentalmente a partir de un oscilador maestro interno basado en un cristal de 10 MHz. Sin embargo, se ha

dejado la posibilidad para utilizar una referencia de frecuencias externa.

El oscilador maestro interno se diseñó utilizando una compuerta 7400 en conjunción con un cristal en serie. La estabilidad, a largo plazo en la frecuencia del cristal es de aproximadamente 10 Hz. El transistor 2N5245 produce una salida de 10 MHz de 5 V pico a pico en onda cuadrada sobre una impedancia de 50 ohmios. Las frecuencias de 100 y 90 MHz se producen por captación de armónicas de la frecuencia fundamental. Esto se logra mediante dos amplificadores analógicos MOSFET SD305 de alta impedancia de entrada. Los transistores MOSFET MPPF121 permiten por su parte una amplificación selectiva de las frecuencias logrando una salida de aproximadamente 0.5 V pico a pico sobre 50 ohmios.

## PROGRAMADOR DE PULSOS

El programador que se desarrolló dispone esencialmente de los siguientes tipos de salida de pulsos:

Dos pulsos independientes, de comando para el modulador de pulsos, que pueden configurarse esencialmente en los tres programas esquematizados en la figura 3. El programa de pulsos en (a) es la disposición básica de dos pulsos de salida con la posibilidad de ajuste individual de los cuatro retardos indicados. El rango de ajuste de estos cuatro tiempos es el siguiente: los anchos de los pulsos se pueden variar en forma analógica en dos rangos, de 5 a 5 m seg. y de 5 a 50 m seg. La dis-

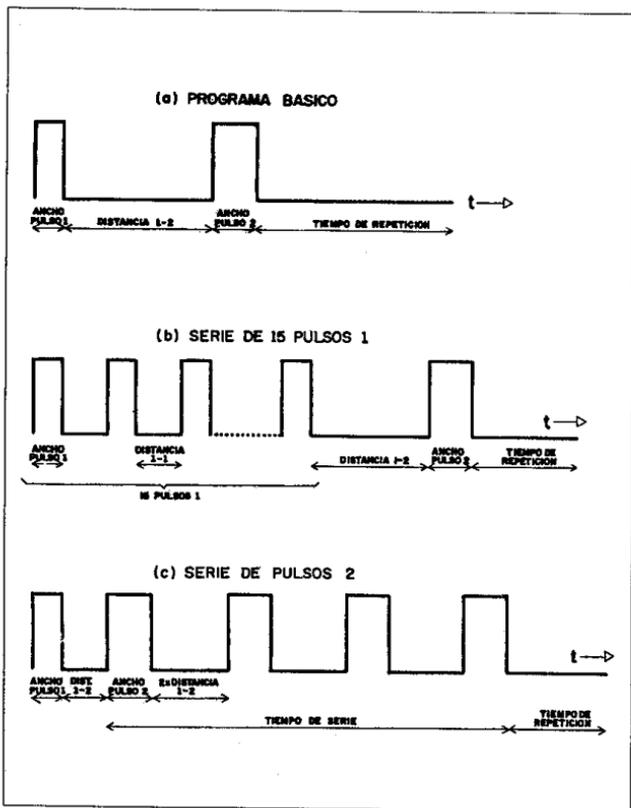


FIGURA 3. Diagramas de los tres programas de pulsos básicos generados por el programador de pulsos

tancia 1-2 y el tiempo de repetición poseen dos rangos de variación discreta, de .3 a 999.9 m seg en pasos de .1 mseg y de 30 m seg a 99.99 seg en pasos de 10 m seg. Cada pulso puede también apagarse independientemente de los retardos de tiempo ajustados. Por otra parte, se puede seleccionar que la fase de la portadora de RF correspondientes al pulso 2 esté en cuadratura con respecto a la portadora del pulso 1. El programa mostrado en (b) consiste en la incorporación al programa básico de un lazo de repetición (15 veces) del pulso 1 con el retardo correspondiente a la distancia 1-1. El nuevo rango de tiempo 1-1 se puede ajustar de dos maneras continuas, de 10 a 100 m seg y de 100 m seg a 1 m seg. La secuencia de pulsos en (c) consiste en la incorporación al programa básico de un lazo de repetición del pulso 2 con un retardo de tiempo el doble de la distancia 1-2. La duración del tiempo en que se repiten los pulsos del tipo 2 puede ajustarse en forma analógica en el rango de 1 m seg hasta 15 seg.

Dos salidas adicionales, por una de las cuales podemos obtener cualquiera de los dos pulsos con el fin de comandar dispositivos externos, mientras que por la otra obtenemos todos los pulsos programados con la finalidad de bloquear el sistema de detección durante el período de encendido del transmisor de RF.

El aparato puede funcionar, a voluntad del operador, bien en modo repetitivo o en modo individual.

En la figura 4 se muestra el diagrama en bloques del programador de pulsos. El divisor de fre-

cuencias toma la señal de 10 MHz, sincronizada con la portadora principal de 90 MHz y proveniente del generador de frecuencias, para producir trenes de pulsos de 1 MHz, 10 KHz y 100 Hz. Estas señales servirán de bases de tiempo para comandar los contadores con los cuales se producen los retardos de tiempo respectivos. Cada contador se programa externamente por medio de cuatro ruedas decádicas. Transcurridos los retardos programados, los generadores de pulso producirán los pulsos correspondientes con una duración temporal controlable analógicamente. La etapa de salida se encarga de direccionar los pulsos hacia diferentes unidades conformando el patrón de salida de pulsos ya descrito. Las figuras 5, 6 y 7 muestran los esquemas detallados de los circuitos de esta unidad.

## MODULADOR DE PULSOS

La figura 8, muestra el circuito esquemático del modulador con el

cuál se generan los pulsos de RF. Este dispositivo opera como dos moduladores en paralelo basados en sendos transistores MOSFET SD300 utilizados como compuerta. La entrada al modulador de pulsos la constituyen la señal de 90 MHz, proveniente del generador de frecuencias en onda continua y el tren de pulsos proveniente del programador. Los pulsos destinados a la portadora en cuadratura entran por el canal denominado MOD 90°, mientras que los restantes lo hacen por el canal MOD 0°. El desfasaje de la portadora se consigue mediante una línea de retardo de longitud eléctrica  $\lambda/2$  en conjunción con un ajuste fino de fase que se realiza con un condensador variable colocado al extremo de la línea de transmisión. El cociente de supresión de portadora a la salida del SD300 se determinó como mayor de 60 dB. La señal modulada, en el transformador de salida sintonizado posee una amplitud de 1 mV pico a pico sobre 50 ohmios.

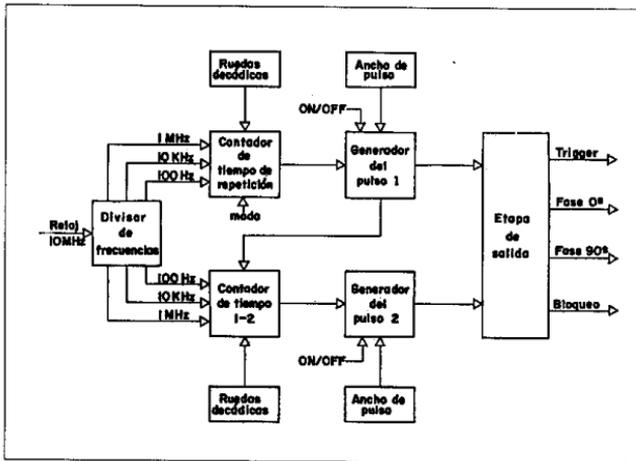


FIGURA 4. Diagrama en bloques del programador

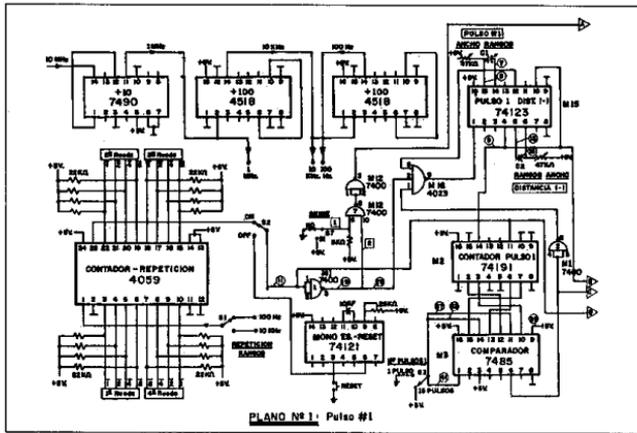


FIGURA 5. Circuito esquemático parcial del Programador de Pulsos. Este plano incluye la circuitería correspondiente al pulso 1, a la distancia 1 - 1, a la serie de 15 pulsos y al tiempo de repetición.

## TRASMISOR DE RADIO FRECUENCIA

La finalidad del trasmisor de RF es amplificar la señal de RF pulsada de bajo nivel (1mV pico a pico), proveniente del modulador de pulsos, hasta obtener una potencia de salida de 350 Vatios pico sobre 50 ohmios. Esta potencia resulta suficiente para la realización de experimentos sobre protones o núcleos de fluor en sólidos. La figura 9-a muestra en un diagrama de bloques, la disposición de las diferentes etapas de amplificación que configuran al trasmisor. Esta unidad está constituida por dos secciones, un preamplificador de potencia con una salida en RF de 120 Vatios pico sobre 50 ohmios y otra sección compuesta por cuatro amplificadores, actuando en paralelo que logran el nivel de potencia final.

El preamplificador de potencia está constituido por seis etapas

amplificadoras en cascada (ver figura 10). Las cuatro primeras etapas se diseñaron en base a transistores NPN del tipo 2N4427 acopladas inductivamente a 50 ohmios. La quinta y sexta etapa se constituyeron respectivamente con transistores BLX67 y BLY93A polarizados en clase C. La señal de

120 Vatios pico proveniente del amplificador de entrada es alimentada a un divisor de potencia ENI modelo PM 100-4, el cual nos permite obtener cuatro salidas de igual amplitud y fase con alto grado de aislamiento entre sí. Cada uno de estos canales es amplificado en forma independiente por medio de los amplificadores denominados A en el diagrama de bloques de la figura 9-a. El circuito esquemático para estos amplificadores se muestra en la figura 9-b, su diseño fue hecho en base al transistor BLY93A polarizado en clase C. Los cuatro canales finalmente se recombinan utilizando un divisor de potencia ENI modelo PM 400-4. Los tiempos de subida y de bajada de los pulsos de RF son 0.1 y 0.15 ms respectivamente. El ancho de banda total del dispositivo es aproximadamente 3 MHz centrado en los 90 MHz. El filtraje de RF a la salida del trasmisor, durante los periodos de apagado de los pulsos, es menor

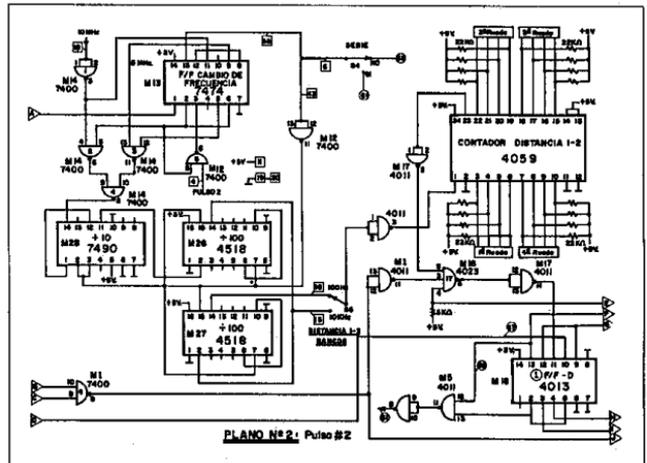


FIGURA 6. Circuito esquemático parcial del Programador de Pulsos. Este plano muestra los circuitos que controlan la distancia 1-2 y parte de los correspondientes al pulso 2.

de 1 mV o sea que la razón de preñado/apagado es aproximadamente  $1.3 \times 10^6$ .

## CIRCULADOR

Esta unidad debe acoplar efectivamente tanto la potencia proveniente del transmisor con la punta de prueba así como la señal nuclear, originada por la muestra con la entrada del preamplificador. En la literatura (4,6,7,9,10) se describen una serie de circuitos denominados duplexers que cumplen este delicado papel. Luego de probar y evaluar varios de estos montajes, tanto del tipo activo como pasivo, se decide utilizar, con ligeras modificaciones, el dispositivo pasivo descrito por Lowe y Tarr (7) y Heberlen (6).

## SISTEMA DE PUNTA DE PRUEBA

El sistema de la punta de prueba consiste fundamentalmente de un circuito LRC en serie, resonante a la frecuencia de trabajo, dentro de cuya bobina, funcionando tanto

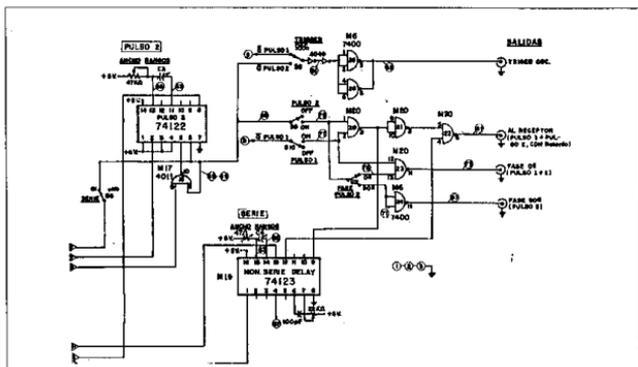


FIGURA 7. Circuito esquemático parcial del programador de Pulsos. Se muestran los circuitos para los controles del ancho de pulso 2, para la serie de pulsos 2 y la sección de salida de pulsos.

como transmisora o como receptora, se coloca la muestra. El dispositivo portador del circuito resonante se introduce dentro de una cámara hermética evacuable, colocada a su vez dentro de un Dewar (ver figura 11). Esta construcción es hecha totalmente en acero inoxidable con dimensiones ajustadas al entrepolo del electroimán de que dispone en el laboratorio. La capacidad del Dewar es aproximadamente de 8 lts de líquido criogénico.

La bobina del circuito resonante está formada por nueve vueltas de alambre de cobre de 0.6 mm de diámetro abarcando 12 mm de altura, enrollada sobre zurdos previamente tallados en un tubo de vidrio pyrex de 10 mm de diámetro interno y 1 mm de pared. La placa "viva" del condensador de sintonía lo forma una lámina de cobre enrollada en forma cilíndrica sobre el mismo tubo de pyrex que soporta la bobina. La longitud de este cilindro de cobre se escoge por ensayo y error de manera de lograr la sintonía adecuada. El dieléctrico de este condensador es un tubo de vidrio pyrex de 20 mm de longitud, 13 mm de diámetro interno y 2 mm de pared, este dieléctrico puede manipularse desde una perilla en la parte superior del porta-muestra permitiendo una variación de la frecuencia de sintonía de aproximadamente  $\pm 5$  MHz alrededor de 90 MHz. La placa de tierra del condensador es un cilindro de cobre que sirve simultáneamente tanto de pantalla isotérmica como de aislamiento eléctrico para la muestra. El circuito resonante se conecta con el ex-

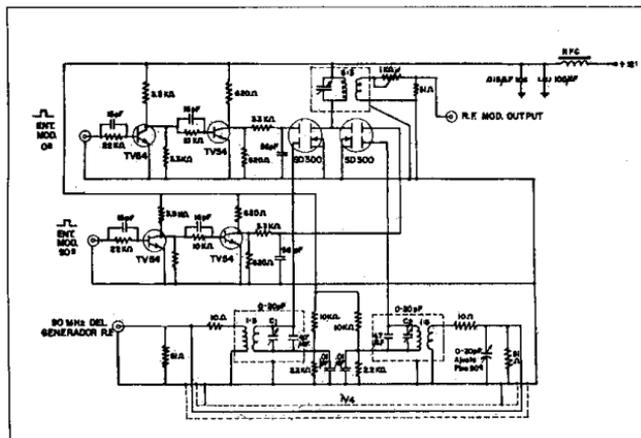


FIGURA 8. Esquema del circuito para el modulador de pulsos.

terior por medio de un cable coaxial de longitud  $\lambda/2$  con aislante de teflón en cuyo extremo inferior se suelda una resistencia de carbón de 5 ohmios  $1/4$  de vatio. El Q medido del circuito resonante aislado es de 25, sin embargo, en operación este circuito se encuentra acoplado, a través del circulador, bien con el transmisor o con el preamplificador por lo que su Q efectivo es menor. Utilizando las ecuaciones de Lowe y Tarr<sup>(7)</sup> y Clark<sup>(2)</sup> podemos estimar un Q operacional de aproximadamente 18.

El suficiente aislamiento térmico de la punta de prueba permite que una resistencia calefactora de 50 vatios, alimentada por un sencillo regulador, baste para estabilizar la temperatura en cualquier valor preestablecido. El rango de variación de temperatura está comprendido entre 600 y 77 Kelvin.

## SISTEMA DE DETECCION

Las características fundamentales del sistema de detección son ganancia alta y estable así como una baja distorsión en una banda de aproximadamente 2 MHz alrededor de la frecuencia de trabajo de 90 MHz. Este sistema es del tipo

superheterodino, en el cual, luego de hacer pasar la señal nuclear por una etapa preamplificadora de alta ganancia y bajo ruido, la frecuencia de la portadora es reducida a 10 MHz para ser de nuevo amplificada a frecuencia intermedia. Finalmente, se utiliza detección fase coherente para sustraer la portadora y recuperar la señal de interés. Las diferentes sub-unidades componentes de este sistema son:

### Preamplificador

Este dispositivo consta de dos etapas amplificadoras sintonizadas a la frecuencia de trabajo del espectrómetro. Cada una de estas secciones se construye en base a transistores MOSFET SD305 que poseen una figura de ruido del orden de 2 dB y una ganancia aproximada de 50 en voltaje. La conexión entre la etapas se realiza con circuitos sintonizados acoplados inductivamente lográndose de esta manera un mejor tiempo de recuperación. Con la finalidad de reducir al mínimo la sobrecarga de la unidad, la señal de entrada a cada etapa se alimenta a través de pares de diodos cruzados IN4151 lo que limita la amplitud de los pulsos de RF aproximadamente a

0.5 V. Por otra parte, a los transistores MOSFET se les suministra, durante el período de encendido de los pulsos de RF, sendos pulsos de "apagado" provenientes del programador de pulsos. Estos pulsos reducen la ganancia de cada etapa preamplificadora a cero, evitando de esta forma la saturación de las unidades posteriores del sistema de detección. En la práctica, esta unidad es capaz de amplificar señales del orden de mV a una frecuencia de 90 MHz con un ancho de banda de 2 MHz y una ganancia en voltaje de aproximadamente 200, sobre 50 ohmios. El tiempo de recuperación es de 2 m seg.

### Mezclador

La señal nuclear es mezclada con una portadora de frecuencia fija a 100 MHz y 0.5 V. pico a pico. El batido de frecuencias se logra mediante el CI MC1496 dispuesto como mezclador doblemente balanceado con circuito de salida sintonizado a la frecuencia intermedia deseada de 10 MHz. Este circuito logra una supresión de la portadora en el orden de 50 dB.

### Amplificador de Frecuencia Intermedia

El circuito de amplificación intermedia, está basado en el amplifi-

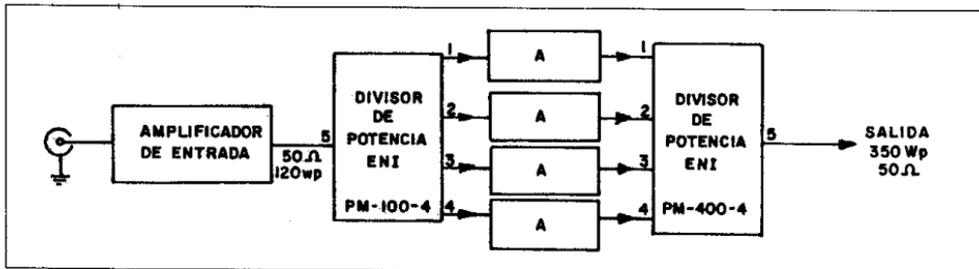


FIGURA 9a. Diagrama de bloques del transmisor de Radiofrecuencia



se obtiene por medio de un microvoltímetro marca Keithley modelo 117. El dispositivo de regulación de temperaturas permite fijar cualquier temperatura en el rango de 600 a 77 Kelvin dentro de un margen de error de  $\pm 0.5$  K. Como el gradiente de temperatura sobre la muestra es muy pequeño, estimamos que la precisión en la lectura de la misma es de  $\pm 2$  K.

## CONCLUSIONES

El espectrómetro arriba descrito, puede ser utilizado en la observación, tanto de núcleos de  $H^1$  como de  $F^{19}$ . En ambos casos un giro de  $90^\circ$  en la magnetización nuclear corresponde a un ancho de pulso de 4 m seg. Esto equivale a una intensidad aproximada de 15 Gauss para el campo magnético de RF sobre la muestra.

El sistema es capaz de recuperarse, a la irradiación de alta potencia de RF en 6 m seg, posibilitándose la detección de una señal nuclear de intensidad 0.5 m V, en un tiempo de 10 m seg luego del inicio del pulso.

El aparato puede generar las secuencias de pulsos más empleadas en la determinación de los tiempos de relajación  $T_1$  y  $T_2$ . El tiempo de relajación longitudinal se puede medir con una precisión mejor que el 5% en un rango comprendido entre 0.1 m seg y 20 seg. En realidad, el límite superior en el rango de medición de  $T_1$  estará determinado por el tiempo de repetición, el cual debe ser al menos 5 veces  $T_1$ . Por su parte el tiempo de relajación transversal

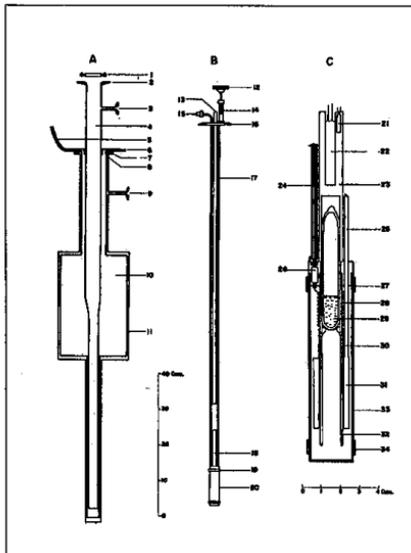


FIGURA 11. Esquema del sistema de la punta de prueba. El significado de los números es el siguiente: 1. Arosello, 2. Brida, 3. Entrada para evacuar Cámara de portamuestras 4. Cámara del portamuestras 5. Salida para el vapor del líquido criogénico 6. Entrada para el líquido criogénico, 7. Tapa del Dewar 8. Arosello 9. Entrada para evacuar el Dewar, 10. Interior del Dewar, 11. Dewar, 12. Perilla de sintonía, 13. Tubo de entrada de cables, 14. Sello de vacío, 15. Cable coaxial, 16. Brida, 17. Tubo de acero, 18. Soporte del calefactor, 19. Aro de teflón, 20. Cubierta de la punta de prueba, 21. Sensor de platino, 22. Resistencia calefactora, 23. Soporte del calefactor, 24. Cable coaxial, 25. Varilla para desplazar el dieléctrico del condensador cilíndrico, 26. Resistencia del circuito RLC, 27. Aro de teflón, 28 Bobina del circuito resonante, 29. Muestra, 30. Placa "viva" del condensador de circuito RCL, 31. Dieléctrico de vidrio pyrex, 32. Tubo de vidrio pyrex que soporta la bobina y la placa "viva" del condensador, 33. Cubierta de la punta de prueba y placa "tierra" del condensador, 34. Aro de teflón.

puede ser medido, también con una precisión dentro del 5% en un rango comprendido entre 20 m seg y varios segundos. El límite superior en la medición de  $T_2$  estará determinado por el grado de homogeneidad del electroimán polarizante. La influencia de la difusión, que se pone de manifiesto para  $T_2$  largos, puede suprimirse por medio del uso del programa de Carr-Purcell-Meiboom-Gil<sup>(3,5)</sup>

Las características anteriores dotan al espectrómetro de una gran flexibilidad, en cuanto a su campo de aplicación, dentro de un margen de costos considerablemente menor que el correspondiente a un instrumento comercial equivalente.

Este equipo ha sido utilizado en la determinación de los tiempos de relajación spin-red y spin-spin

para sistemas de protones en una gran variedad de muestras que van desde hidróxidos metálicos, moléculas absorbidas sobre superficies sólidas, grupos moleculares sustituidos en zeolitas hasta muestras biológicas.

## BIBLIOGRAFIA

1. BUCHTA, J.C., GUTOWSKY, H.S., and Woessner, D.E., "Nuclear re-nance pulse apparatus" Rev. Sci. Instrum. 29:55 - 60, 1958
2. CLARK, W.C.: "Pulsed nuclear resonance apparatus". Rev. Sci. Instrum. 35:316-333, 1964
3. CONTRERAS, O.: "Métodos de pulsos en resonancia magnética nuclear para medir tiempos de relajación". Trabajo de ascenso Central de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Diciembre 1980.

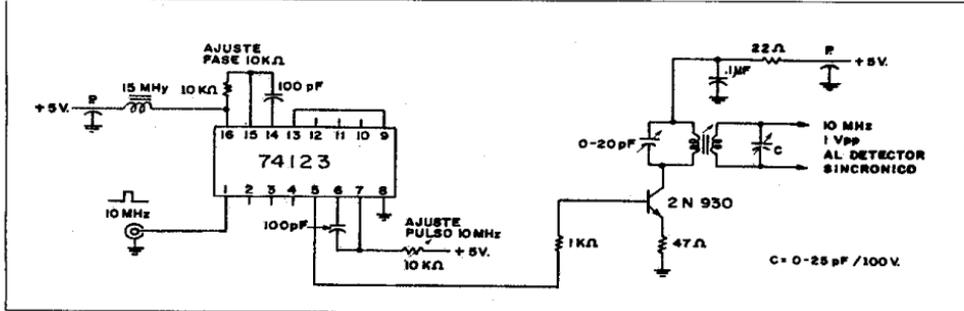


FIGURA 12. Circuito esquemático del desplazador de fase

4. ELLET, J.D., GIBBY, M.C., Haeberlen, U., Huber, L.M., Mehring, M., Pines, A., and Waugh, J.S.: "Advan. Magnetic Resonance". Vol 5, Academic Press, New York, 1971 p. 117-176.

5. FARRAT, T.C., AND BECKER, E.: "Pulse and Fourier Transform MNR" Academic Press, New York, 1971.

6. HAEBERLEN, U.: Die Temperatur und Frequenzabhängigkeit der protonenmagnetischen Spintte-Relaxacion in festem Polyathylen. Tesis de Doctorado, Technischen Hochschule Stuttgart, Diciembre 1966.

7. LOWE, I.J., AND TARR, C.E., "A fast recovery probe and receiver for pulsed nuclear magnetic resonance spectroscopy". J. Phys. E1:320-322, 1968.

8. LUCZYŃSKI, K., AND POWLES, J.G.: "Nuclear spin pulse apparatus". J. Sci. Instrum. 36:57-62, 1959.

9. MANSFIELD, P., AND POWLES, J.G.: "A microsecond nu-

clear resonance pulse apparatus" J. Sci. Instrum. 40: 232-238, 1963.

10. NARASIMHA REDDY, P., AND NAGI REDDY, B.P.: "A phase coherent pulsed nmr spectrometer". J. Phys. E 15:448-455, 1982.

11. REDFIELD, A. G.: "NMR Basic Principles and Progress" Vol. 13, Springer Verlag. Berlin, 1976 p. 137-145.

12. REDFIELD, A. G.: "Nuclear induction spectrometer for use at high rf intensities and low temperatures". Rcv. Sci. Instrum. 27:230-232, 1956

13. SCHWARTZ, J.: "Spin echo apparatus". Rev. Sci. Instrum. 28:780-789, 1957.

14. SÁNCHEZ-BUENO, A.J.: Estudio por medio de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear Pulsada del grupo NH. sustituido en Zeolita del tipo Na-A. Trabajo de grado, Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela. Julio 1980.

15. MEDINA, H.A.: Relajación Nuclear de los protones en Ca (OH)<sub>2</sub> Mn<sup>++</sup> policristalina. Un estudio realizado por R.M.N. de pulsos. Trabajo de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Julio 1982

16. DELGADO, B.: Estudio de los tiempos de Relajación T<sub>1</sub> y PND en los protones de Cobre-Dimetil-Alanina. Trabajo de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Julio 1984.

17. HUNGER, M., MARTÍNEZ, A., Díaz, A., Moronta, D.: "Formation of Paramagnetic Centres on Surfaces of Zeolite Systems". En Lectures on Surface Science. Eds: G. Castro y M. Cardona Springer, Berlin 1987, p. 244.

18. ARAUJO, M.: Estudio del NH<sub>3</sub> adsordido en la Zeolita NaCa-Y mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear Pulsada. Trabajo de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Marzo de 1986. ●