

# **TESE DE DOUTORADO**

## **Desenvolvimento de um sistema de medidas a SQUID de indução magnética pulsada: aplicações a metais e Perclorato de Amônio.**

Victor Montero Del Aguila

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS /MCT

Rio de Janeiro, maio de 2008.

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**A mi tío Ildfonso Cardenas Ruiz y a mi abuelita Milena Ruiz, que em paz  
descansa.**

## **Agradecimentos**

Aos meus orientadores Geraldo Cernicchiaro e Alberto Passos Guimarães, pela orientação, compreensão nas horas de dificuldades, pela liberdade dada na realização deste trabalho e principalmente, pela amizade. Ao Roberto Sarthur pela grande ajuda com suas sugestões.

Ao professor A. O. Caride, João dos Anjos e Myriam da CFC; Gil da APL; ao pessoal da biblioteca, da Dinâmica pela atenção e boa vontade a mim dispensada.

A minha família, em especial a Marclis e à minhas mães (Carlota, Milena e Alicia), meu tio Yldefonso, Edwin, Augusto e Sra. Nena, que não mediram esforço em me proporcionar os estudos necessários a minha formação. A meu pai, meus irmãos e irmãs Zoila, Rosa, Jessica, J. Carlos, Koki e Karina, por seu constante apoio.

Aos grandes amigos Erick Ortiz, Zâmylla e Liziane pelo incentivo e Ricardo Herbert, pela colaboração e Edivaldo Santos Filho, pela ajuda metódica e metódica.

Aos amigos e colegas de toda hora: V. Kumareza, G.F. Janampa, R. Casana, L. Peche, R. Pujada, J. Dias Bulnez, B. Sandoval, P. Uceda, H. Chavez, G. Cuba, L. Orsaria, G. Flores, Walker, F. Toscano, I. Gewehr e quem em vida foi Fernando Vizcarra,

Ao pessoal da oficina mecânica, em especial ao Fernando.

Ao CBPF pelos recursos e infra-estrutura necessários a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudos.

A CNPq pelo suporte financeiro.

## Resumo

Este trabalho descreve o desenvolvimento e construção do arranjo experimental: hardware, software, interface de controle e análise dos resultados para dois sistemas de medida. Um sistema de medida para resistividade elétrica sem contato e outro para medir a resposta da variação do momento magnético de amostras não metálicas à aplicação de pulsos magnéticos oscilantes com intuito de observar fenômenos de ressonância magnética. Ambos utilizam um SQUID (do inglês *Superconducting QUantum Interference Device*) como detector de sinal.

Como aplicação do primeiro arranjo experimental descrevemos experimentos para realização de medidas de resistividade elétrica em platina Pt e prata Ag à temperatura de Hélio líquido (4,2 K). Estes resultados se encontram em concordância com os valores já conhecidos na literatura. Uma vantagem deste método é que a intensidade do sinal observada pelo SQUID é independente da resistividade da amostra, em comparação com os métodos convencionais de correntes de Foucault.

Como resultado da aplicação do segundo arranjo experimental, descrevemos o experimento que foi realizado com perclorato de amônio, à temperatura de Hélio líquido e campo magnético aplicado zero. Foram observadas oscilações do momento magnético de frequência de 1,5 kHz. Nossos cálculos e simulações sugerem que este sinal, de frequência tão baixa, pode ser explicado pelo efeito de ressonância magnética dos núcleos de hidrogênio do íon de amônio.

O modelo proposto se baseia em dois efeitos, peculiares à estrutura molecular do perclorato de amônio: o campo magnético dipolar inter-molecular dos prótons e o tunelamento dos prótons. Nas simulações numéricas realizadas é calculado o campo dipolar nos quatro sítios dos prótons no íon de amônio e introduzido o efeito do tunelamento dos prótons.

## Abstract

In this work we present the design and implementation of the experimental setup, hardware, software, control interface and analysis of results for two measurement systems. One system is conceived to measure the electrical resistivity without contact in metal samples. The second one is conceived to measure the magnetic moment variation due to pulsed magnetic induction in non-metallic samples. Both measurement systems use a SQUID DC (Superconducting Quantum Interference Device) as a signal detector.

As a first application of the first setup we present experimental results of resistivity in platinum Pt and silver Ag at helium liquid temperature (4,2 K) and zero magnetic applied field. Results are in agreement with the values found in the literature. An advantage of this method is the fact that the signal strength observed by the SQUID is independent of the sample resistivity, compared with conventional methods of eddy currents.

As a result of the second experimental setup, we present the experimental results in which a DC SQUID is used as free induction decay detector. Measurements of a solid ammonium perchlorate ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) sample were performed, in zero field, at 4,2 K. Unexpected magnetic moment oscillations were detected at 1,5 kHz. Numerical results suggest that so low frequency can be explained by the hydrogen nucleus in the ammonium ion magnetic resonance.

The model is based on two peculiar effects of the ammonium perchlorate molecular structure: quantum tunneling of protons and magnetic proton dipole-dipole intermolecular interaction. The numerical simulation is performed to calculate the dipolar field on four sites of the protons on the ammonium ion and introducing the protons tunneling effect.

## Sumário

Capítulo 1. Introdução e organização da tese.....	1
1.1. Motivação e objetivo deste trabalho .....	1
1.2. Organização da tese.....	7
Capítulo 2. Fundamentação Teórica .....	9
2.1. SQUID .....	9
2.1.1. Introdução .....	9
2.1.2. Supercondutividade num campo magnético .....	10
2.1.3. SQUID DC.....	23
2.2. Ressonância Magnética Nuclear Pulsada .....	27
2.2.1. Introdução .....	27
2.2.2. Teoria da Ressonância Magnética Nuclear .....	29
2.3. Perclorato de Amônio .....	45
Capítulo 3. Metodologia e Técnicas Usadas.....	51
3.1. Introdução.....	51
3.2. SQUID DC como um detector .....	51
3.3. Sistema de medida de resistividade elétrica sem contato .....	57
3.3.1. Introdução .....	57
3.3.2. Blindagem .....	57
3.3.3. Bobina de detecção - gradiômetro de primeira ordem .....	61
3.3.4. Software e hardware .....	63
3.4. Espectrômetro baseado no SQUID DC .....	66
3.4.1. Introdução .....	66
3.4.2. Blindagem .....	67
3.4.3. Circuito de controle .....	71
Capítulo 4. Resultados e Análises .....	79

4.1. Resistividade sem contato.....	79
4.2. Experimento com Perclorato de Amônio .....	85
4.2.1. Medidas de magnetização .....	85
4.2.2. Experimento de excitação magnética pulsada.....	88
Capítulo 5. Conclusão .....	102
Bibliografia .....	105

## Lista de Figuras

Figura 2.1-1.- Dependência do campo Magnético crítico do chumbo em função da temperatura. ....	11
Figura 2.1-2.- Dependência do campo magnético crítico do Nióbio em função da temperatura. ....	12
Figura 2.1-3 Representação da resposta de um metal quando é aplicado um campo magnético. ....	13
Figura 2.1-4.- Dois experimentos hipotéticos de um metal, imaginando que para $T < T_c$ o metal se transforma num condutor perfeito (verde claro). a) Esfriando sem campo magnético e b) esfriando com campo magnético. ....	14
Figura 2.1-5.- Efeito Meissner. A cor verde representa o material acima da temperatura crítica. A cor celeste representa o material abaixo da temperatura crítica. ....	15
Figura 2.1-6 SQUID DC. ....	24
Figura 2.1-7 Curva característica da corrente versus voltagem de um SQUID DC	27
Figura 2.2-1 Representação de dois dipolos magnéticos separados por uma distância $r_{12}$ , interagindo via seus respectivos campos magnéticos. ....	45
Figura 2.3-1 Célula unitária de $NH_4ClO_4$ . ....	47
Figura 2.3-2 Grupo de amônio e os 10 oxigênios mais próximos, numa vista ao longo da direção N...O(2).....	48
Figura 3.2-1 Montagem experimental feita para calibrar a corrente de polarização do SQUID e para otimizar o sistema de retroalimentação em unidades de quantum de fluxo. Isto é obtido maximizando a sensibilidade e a relação fluxo/voltagem.....	52
Figura 3.2-2 Esquema do amplificador baseado num SQUID DC. ....	54
Figura 3.2-3 (a) Sinal aplicado do gerador, com 262mV de voltagem pico a pico. (b) Resposta do SQUID para o sinal aplicado. (c) Linearização da resposta do SQUID pelo sistema de retroalimentação.....	55

Figura 3.2-4 O sinal de resposta da saída do SQUID, para uma variação do nível DC do sinal aplicado, mantendo constante a amplitude de variação pico a pico, com o sistema de retroalimentação ativado.....	56
Figura 3.3-1 Diagrama de blocos da blindagem. ....	58
Figura 3.3-2.- Partes da blindagem e suporte para a blindagem: 2) suporte principal de latão; 4) suporte para o SQUID de PVC; 5) Bucha de acrílico; 6) Blindagem de nióbio; 7) Acoplamento de nióbio; 9) Haste de acrílico; 10) Suporte de acrílico. As unidades das medidas de comprimento estão em milímetros. ....	60
Figura 3.3-3 Diagrama de blocos do experimento para medir resistividade sem contato.....	62
Figura 3.3-4 Seqüência temporal dos pulsos e parâmetros importantes; tempo de aquisição ( $\tau_{aq}=t4-t2$ ); tempo de análise ( $\tau_{an};= t4-t3$ ); tempo de repetição da seqüência ( $T=t6-t0$ ); largura do pulso ( $Tp=t1-t0$ ); amplitude do pulso ( $Bp$ ); Largura de tempo que fica habilitado o “reset” ( $Tr=t2-t0$ , tempo que fica desabilitado o sistema de retroalimentação); Largura de tempo que fica desabilitado o “reset” ( $Tdr=t5,t2$ , que fica habilitado o sistema de retroalimentação).....	65
Figura 3.4-1 Diagrama de blocos do sistema de medida (espectrômetro), para aplicação de um pulso com a opção de que a fase do pulso pode ser mudada. ....	67
Figura 3.4-2 Em A) representamos um tubo para blindagem magnética de raio $a$ . A distância $z$ ao longo do eixo de simetria é medida desde a extremidade do cilindro. Em B) representamos um tubo supercondutor em forma de H (com partição central) de raio $a$ , a distância $z$ é medida desde a partição central.	68
Figura 3.4-3 Os dois gráficos representam a análise no cilindro supercondutor de 96 mm. O gráfico da esquerda mostra a variação do campo magnético no interior do cilindro supercondutor ao longo do eixo do cilindro, supondo que o campo magnético externo ao longo do eixo $z$ é de 2 micro teslas. O gráfico da direita representa o fator de atenuação do campo magnético no interior do cilindro ao longo do eixo do cilindro.....	69

Figura 3.4-4 Os dois gráficos representam a análise no cilindro supercondutor de 365 mm. $h$ representa a altura, desde a base fechada do cilindro. O gráfico da esquerda mostra a variação do campo magnético no interior do cilindro supercondutor ao longo do eixo do cilindro, supondo que o campo magnético externo ao longo do eixo $z$ é de 2 micro tesla. O gráfico da direita representa o fator de atenuação do campo magnético no interior do cilindro ao longo do seu eixo. ....	70
Figura 3.4-5 Partes da nova blindagem e suporte para a blindagem: 2) suporte principal de latão; 3) blindagem de nióbio de 355 mm de comprimento; 4) suporte para o SQUID de acrílico; 5) bucha de acrílico; 6) blindagem de nióbio de 96 mm de comprimento; 7) acoplamento de nióbio; 9) hastes de fibra de vidro; 10) suporte de acrílico. As unidades das medidas de comprimento estão em milímetros. ....	70
Figura 3.4-6 Diagrama dos pulsos para a sincronização do sistema de medida. ..	72
Figura 3.4-7 Variação do nível de offset do sinal de saída, sem o circuito de ajuste de nível de offset. Seis sinais senoidais obtidos aplicando uma excitação senoidal com amplitude equivalente a 76 milésimos de um quantum de fluxo. ....	73
Figura 3.4-8 No lado esquerdo o amplificador de instrumentação INA217. No lado direito a representação do circuito <i>sample and hold</i> LF398. ....	74
Figura 3.4-9 Circuito de controle do nível de offset, módulo “Ajusta-zero”, $V_{cc+} = +12V$ , $V_{cc-} = -12V$ . No lado esquerdo temos: na entrada denominada SQUID é conectada a saída do módulo de condicionamento de sinal do SQUID. No lado direito a saída <i>OUT</i> é conectada ao osciloscópio de digitalização TDS-520A. ....	75
Figura 3.4-10 Demonstração da ação do circuito de controle de nível de offset, a) uma amostragem sem o circuito de controle de nível de offset b) Uma amostragem com o circuito de controle de nível de offset ativo. ....	76
Figura 3.4-11 Diagrama em blocos do espectrômetro. ....	77
Figura 3.4-12. Painel do programa de controle do sistema. ....	78

Figura 4.1-1 Medida com sistema de resistividade sem contato numa amostra de prata. ....	83
Figura 4.1-2 Medida com o sistema de resistividade sem contato numa amostra de platina, com a blindagem magnética aprimorada. ....	84
Figura 4.2-1 Medida da magnetização em função da temperatura do perclorato de amônio. Em azul está representada a medida da magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado de 500 Oe, mas esfriado com campo magnético nulo. Em preto, a medida magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado de 500 Oe, mas esfriado com campo magnético de 500 Oe.....	86
Figura 4.2-2 Medida da magnetização do perclorato de amônio em função do campo magnético aplicado à temperatura de 300 K.....	87
Figura 4.2-3 Medida do momento magnético do perclorato de amônio em função do campo magnético aplicado à temperatura de 4,2 K.....	87
Figura 4.2-4 Sinal depois da aplicação de um pulso eletromagnético (média de 10000 amostragens no tempo). ....	89
Figura 4.2-5 Transformada de Fourier dos sinais da Figura 4.2-4, com amostra de perclorato de amônio e sem amostra. ....	90
Figura 4.2-6 Comportamento da amplitude da linha de 1,5 kHz (Fr.=freqüência de ressonância) em função da largura do pulso, a barra representa uma estimativa do erro. ....	92
Figura 4.2-7 Célula unitária do perclorato de amônio onde se ilustra o grupo de amônio $P$ , que é o grupo sonda, e tem quatro prótons e. Todos os demais grupos de amônio dentro do raio da esfera da vizinhança $r$ (menos o grupo $P$ ) são os $Q$ grupos e dentro de um $Q$ grupo existem $g$ prótons (quatro). ....	93
Figura 4.2-8 Aqui se tenta ilustrar a influência de todos os grupos $Q$ de amônio sobre um próton no grupo sonda (grupo $P$ ) e onde, em cada grupo $Q$ se está produzindo tunelamento de prótons carregando seu spin em forma muito rápida.....	95
Figura 4.2-9 Freqüência de ressonância de quatro grupos de amônio sonda em função do raio da vizinhança que se leva em conta no cálculo. ....	96

Figura 4.2-10 Efeito de mudança da frequência de precessão (o campos magnético é diferente no sítio 1 e no sítio 2) quando; a) o próton vai do sítio 2 para o sítio 1 e b) o próton do sítio 1 vai para o sítio 2. ....	97
Figura 4.2-11 Dependência do espectro em função do tempo de tunelamento...	100
Figura 4.2-1 Versão final do painel de controle do sistema de indução magnética pulsada para a aplicação de um pulso, descrita na seção 3.4.....	1
Figura 4.2-2 Diagrama de blocos e conexões para o sistema de medida para aplicar dois pulsos, com opção de variar as fases e amplitude de qualquer dos dois pulsos independentemente. ....	2
Figura 4.2-3 Painel de controle do sistema de medida para aplicar dois pulsos, com opção de variar as fases e amplitude de qualquer dos dois pulsos independentemente. ....	3
Figura 4.2-4 Parâmetros mais importantes da seqüência temporal e forma dos pulsos para a sincronização de todo o sistema de medida, do sistema de medida para aplicar dois pulsos, com opção de variar as fases e amplitude de qualquer dos dois pulsos independentemente.....	4

## Lista de Tabelas

Tabela 2.3-1 As posições no $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , na célula unitária: $a=8,94 \text{ \AA}$ ; $b=5,89 \text{ \AA}$ ; $c=7,30 \text{ \AA}$ .....	49
Tabela 3.2-1.- Classificação do SQUID por tipo de acoplamento.....	53
Tabela 3.3-1 Parâmetros associados à bobina de detecção. ....	60
Tabela 3.4-1 Atenuação magnética das blindagens ao longo do eixo z em três tipos de blindagens. ....	69

## Lista de siglas e abreviaturas

ADC	<i>Analog to Digital Converter</i> (Conversor Digital-Analógico)
SQUID	<i>Superconductor Quantum Interference Device</i> – Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica.
RMN	Ressonância Magnética Nuclear.
RQN	Ressonância Quadrupolar Nuclear
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
RMI	Ressonância Magnética de Imagens
S/N	<i>Signal/noise</i> (relação sinal ruído)
BCS	Teoria da supercondutividade feita por Barden, Cooper e Schrieffer.
CI	Circuito Integrado
CMRR	<i>Common Mode Rejection Ratio</i>
DAC	<i>Digital to Analog Converter</i> (Conversor Digital-Analógico)
PA	Perclorato de Amônio
PCI	Placa de Circuito Impresso
RFI	<i>Radio Frequency Interference</i> (Interferência por Rádio-freqüência)
THD	<i>Total Harmonic Distortion</i>
TTL	<i>Transistor-Transistor Logic</i>

# Capítulo 1.

## Introdução e organização da tese

### 1.1. Motivação e objetivo deste trabalho

Grande parte dos avanços tecnológicos observados no cotidiano da sociedade foi promovida pela pesquisa fundamental. Tal contribuição vem das suas diversas áreas, tanto teóricas quanto experimentais. Dentre estas diversas áreas, podem-se destacar a Física da Matéria Condensada, cuja investigação incessante tem produzido grandes avanços nos últimos anos. Promovendo o desenvolvimento de sistemas de detecção cada vez mais sofisticados, levando à concepção de novas tecnologias e produtos.

Os componentes básicos de um sistema de detecção são: o detector, a eletrônica de processamento e o sistema de aquisição e tratamento de dados. Os detectores podem ser dos mais variados tipos, dependendo muitas vezes de necessidades específicas para um experimento ou sistema de medida. Alguns experimentos, tais como, detecção de ondas gravitacionais, magnetometria com sinais muito fracos, campos magnéticos produzidas pelas correntes elétricas nos neurônios, Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo, etc. têm uma exigência muito forte sobre a sensibilidade do detector.

Na literatura é sugerido até hoje que o sensor mais adequado a estas investigações é o SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device* – Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica), um transdutor de fluxo magnético que trabalha a temperaturas criogênicas.

Um dos inconvenientes com o uso dos SQUIDs, devido a sua grande sensibilidade, é a interferência devido ao ruído externo. As fontes de ruído presentes em um laboratório são muitas. Desde os sinais oriundos do 60 Hz devido à rede elétrica até todo o espectro de radio frequência associado aos dispositivos de telecomunicações e informática, bem como interferências magnéticas devido ao campo terrestre e de equipamentos e instalações metálicas presentes em qualquer ambiente moderno. Nesta tese, especial atenção e esforço foram dedicados a este aspecto do problema, que serão discutidos em detalhe mais adiante. Um dos primeiros experimentos realizados de modo a verificar a eficiência da blindagem do sistema foi o experimento para medir resistividade elétrica sem contato<sup>1</sup>.

É bem conhecido que um dos maiores problemas reais nos experimentos com a técnica da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é a sensibilidade do sistema de medida, já que o sinal nuclear é muito fraco. Geralmente requer uma amostra contendo por volta de  $10^{21}$  a  $10^{23}$  spins, enquanto a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) requer por volta de  $10^{14}$  a  $10^{17}$  spins, ou seja, um número seis ordens de magnitude inferior. Em tese é possível projetar e construir amplificadores para amplificar qualquer sinal por menor que seja, para qualquer nível de amplificação, é

---

<sup>1</sup> “Sem contato direto” com a amostra. Mais na frente explicitamos melhor este termo.

claro, isto é vantajoso sempre e quando a informação contida não seja mascarada pelo ruído. O problema fundamental não é a amplitude do sinal de RMN, mas sim a relação sinal ruído (S/N). A relação sinal ruído depende da eletrônica do detector, como também do tipo de núcleo e do número de spins nucleares.

De modo geral podemos dizer que existem dois tipos de RMN: a RMN de onda contínua e a RMN pulsada.

Os fenômenos de excitação magnética pulsada são utilizados em áreas ricas e amplas, tanto do ponto de vista do conhecimento científico fundamental, quanto do ponto de vista das aplicações tecnológicas [1][2][3]. Tal como o fenômeno da RMN, o qual é provavelmente uma das ferramentas ou técnica de medida de maior potencial utilizada nas análises espectroscópicas a nível atômico [4]. Particularmente a RMN em campos altos é considerada uma técnica padrão de grande importância para diversos ramos da pesquisa em Física, assim como em outras áreas da ciência. Por exemplo, baseado na interação dipolar magnética nuclear e na interação quadrupolar nuclear elétrica, com a técnica de espectroscopia por RMN podem-se obter importantíssimas informações sobre distâncias interatômicas e gradientes de campos elétricos. É claro, existem limitações, uma delas é que, devido à orientação aleatória das moléculas em relação ao campo aplicado em amostras policristalinas, ou materiais desordenados, dando origem a alargamentos de linhas muito grandes, muitas vezes a análise se torna muito difícil, ou mesmo impossível. Entretanto, é bem conhecido que na ausência de um campo magnético aplicado (o qual impõe uma direção preferencial no espaço e não coincide com a orientação das

moléculas), como ocorre na espectroscopia de Ressonância Quadrupolar Nuclear (RQN) ou na RMN de campo zero, todos os sítios equivalentes têm a mesma frequência de ressonância, permitindo um espectro mais fino. Deste modo, uma possível alternativa para contornar o alargamento de linha seria trabalhar com campo magnético aplicado nulo.

Em muitos casos, tais como a RMN de campo zero, em presença só da interação magnética dipolar nuclear, ou a RQN com acoplamento quadrupolar fraco, os espectros ocorrem a frequências baixas, tendo como consequência sinais de resposta muito fracos. Isto é consequência do fato de que num sistema de RMN convencional o detectado é a diferença de potencial, a qual é induzida na bobina de detecção pela precessão à frequência  $\omega/2\pi$ , de uma coleção de spins dos núcleos dos átomos excitados pelo sinal de radiofrequência aplicada à amostra, a uma determinada temperatura  $T$ . A diferença de potencial induzida pela precessão dos núcleos dos átomos é proporcional a  $\omega M$ , onde  $M$  é a magnetização, e a magnetização é proporcional a  $\omega/T$ , de modo que a diferença de potencial induzida (que é o sinal de interesse) é proporcional a

$$\omega M = \frac{\omega^2}{T}. \text{ Portanto, o sinal na primeira etapa de detecção é proporcional}$$

ao quadrado da frequência (supondo temperatura e número de spins nucleares constantes). E, se levarmos em conta esta relação, torna-se fácil estimar a redução do sinal. Por exemplo, se detectamos dois sinais induzidos pela precessão dos núcleos dos átomos, um da ordem de 100 MHz e o outro da ordem de 10 kHz, comparando-os, estimaremos a

redução do sinal, que é da ordem de  $10^8$ . Isto é uma das causas que faz com que seja difícil detectar sinais de baixa frequência com sistemas RMN ou RQN baseados em pré-amplificadores convencionais de semicondutores acoplados a um circuito ressonante. Sendo assim, no passado alguns métodos alternativos foram desenvolvidos. Um dos métodos usa campo magnético cíclico [5][6], com o decaimento de indução livre medido ponto por ponto. O que faz com que a medida do decaimento de indução livre leve muito tempo. Outro método usa a rotação da amostra em um campo magnético alto, aplicando-se pulsos de rádio frequência [7]. Um terceiro método emprega o oscilador de Robinson [8] em um espectrômetro de RQN de onda contínua [9]. Trabalhando-se em baixas frequências ou campos magnéticos baixos em RMN existem outras vantagens, na Física [10] e na engenharia [11]. Contudo, no estudo da física de estado sólido existem problemas específicos que fazem necessário o desenvolvimento de novas técnicas [12][13][14][15][16][17][18].

Trabalhar em campos magnéticos baixos (da ordem de  $10^{-3}$  T) ou ultra-baixos (da ordem de  $10^{-6}$  T a  $10^{-9}$  T) em RMN interessa também para a obtenção de imagens médicas. Que é talvez a aplicação mais conhecida da RMN. Ressonância Magnética de Imagens (RMI) fornece uma forma não-agressiva para visualizar danos e doenças em tecidos humanos sem o uso de radiações ionizantes. Mesmo assim, com todas estas vantagens, a RMN sofre de algumas aparentemente inescapáveis limitações, isto é, a dependência de campos magnéticos altos. Uma das razões que encarece o equipamento, dificulta sua manutenção e tornam seu uso potencialmente perigoso. Na atualidade, os eletroímãs de um sistema RMN podem pesar

até várias toneladas, e o custo para sua construção e manutenção é da ordem de milhões de dólares [19].

As técnicas ou experimentos para a observação direta das oscilações do momento magnético, em campo magnético aplicado zero e em baixas frequências, impõem duas exigências básicas ao sistema utilizado: alta sensibilidade e detecção de sinais de baixa frequência [20]. Dentro desta linha de pesquisa, muitos trabalhos indicam que o sensor mais adequado a estas investigações é o SQUID [21]. Ele não apenas é o detector de fluxo magnético mais sensível desenvolvido até hoje, como também apresenta menor ruído de temperatura do que o de um pré-amplificador convencional. Além de apresentar excelente desempenho em baixas frequências e baixa impedância. A principal característica do SQUID é que este detecta diretamente a variação do fluxo magnético e não a derivada do fluxo com respeito ao tempo, de modo que para uma determinada temperatura, o sinal no SQUID é proporcional à  $\omega$ , o qual num sistema convencional é proporcional a  $\omega^2$ . Portanto, a combinação de dois fatores: a observação direta do fluxo magnético e a alta sensibilidade fazem de um sistema baseado no SQUID uma boa alternativa.

Um inconveniente para o desenvolvimento de sistemas de RMN baseados em SQUID, ou experimentos com excitação magnética pulsada baseados em SQUIDs é que são exigidas técnicas de medida e interface eletrônica próprias, as quais não são disponíveis comercialmente. Os grupos que utilizam RMN com SQUIDs fabricam sua própria instrumentação [22][23][24].

O objetivo desta tese, além do desenvolvimento e construção do sistema de medida de excitação magnética pulsada baseada em um SQUID DC, é o de tentar explicar a origem do sinal no espectro do perclorato de amônio, que foi obtida com este sistema de medida.

## **1.2. Organização da tese**

Nesta tese apresentamos a descrição do desenvolvimento de um sistema de detecção no qual utilizamos um SQUID DC como detector, e os respectivos resultados obtidos.

Basicamente construímos dois sistemas de medidas que foram aplicados para dois tipos diferentes de experimentos. O primeiro experimento foi dedicado às medidas de resistividade sem contato em metais. Este sistema permite medir resistividade sem contacto à temperatura de Hélio líquido. Já o segundo experimento foi dedicado às medidas com perclorato de amônio à temperatura de Hélio líquido, no qual detectamos oscilações do momento magnético a 1,5 kHz. Oscilações a baixa frequência neste tipo de amostra são sugeridas na literatura [25]. Realizamos também cálculos e simulações que sugerem que a origem do sinal pode ser explicada pelo efeito de ressonância magnética dos prótons. O modelo de explicação proposto neste trabalho e os cálculos se baseiam em dois efeitos, peculiares à estrutura molecular do perclorato de amônio: o campo magnético dipolar inter-molecular dos prótons e o tunelamento dos prótons.

Esta tese está organizada em 5 capítulos. Segue uma descrição breve do que o leitor encontrará em cada um deles.

O Capítulo 2 refere-se à fundamentação teórica da excitação magnética pulsada, da espectrometria por RMN, do funcionamento do SQUID DC e a revisão da literatura das características peculiares da amostra de perclorato de amônio. No Capítulo 3 serão expostos os métodos e técnicas usadas, ou seja, descrevendo e discutindo a construção e desenvolvimento dos dois experimentos. No Capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais e as análises correspondentes aos dois tipos de experimentos. Os resultados do experimento de resistividade sem contato em metais Pt e Ag e os resultados do experimento de excitação magnética pulsada em perclorato de amônio. Na análise dos resultados apresentamos o modelo proposto e simulações numéricas para explicar o sinal de 1,5 kHz detectado. Finalmente no Capítulo 5 apresentamos as conclusões e sugestões.

# Capítulo 2.

## Fundamentação Teórica

### 2.1. SQUID

#### 2.1.1. Introdução

Em 1911 Kammerlingh Onnes descobre o primeiro supercondutor enquanto pesquisava a resistividade dos materiais a baixa temperatura. Ele encontrou que à temperatura de 4,2 K ocorre uma queda abrupta na resistividade do mercúrio [27]. Este resultado inesperado se repetiu com diversos outros metais elementais, sendo que o de temperatura crítica mais alta encontrada foi a do nióbio, de 9,3 K. Deste modo, se pode dizer que o trabalho de Kammerlingh Onnes dá início ao estudo da supercondutividade.

Em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer [26] formulam a teoria (BCS) que consegue explicar a supercondutividade da maioria dos supercondutores de baixa temperatura crítica. Esta é descrita pela atração efetiva entre dois elétrons acoplados por um fônon. Em uma rede cristalina, os elétrons interagem com os íons. Esta interação provoca um pequeno deslocamento dos íons em relação às suas posições de equilíbrio na direção do elétron, criando uma deformação local na estrutura periódica do cristal. Isto cria um aumento local na densidade de cargas positivas, que por conseqüência atrai outro elétron. Como este é um processo dinâmico, a deformação local se transforma em uma vibração da rede: *fônon*. Deste modo, dois elétrons “efetivamente” acabam por se atrair mutuamente, por meio da interação do elétron com a vibração da rede, ou seja, a interação *elétron-fônon*. O fônon cria uma espécie de estado ligado entre os dois elétrons. Este conjunto composto por dois elétrons e um fônon é o que se chama *par de*

*Cooper*. Neste estado, os pares de Cooper são análogos aos Bósons, e portanto todos os pares de Cooper podem ser representados pela mesma função de onda. A teoria BCS explica de forma satisfatória muitas das propriedades dos supercondutores, mas é inadequada para muitos materiais supercondutores, tais como os supercondutores de alta temperatura crítica ( $T_c$ ) e supercondutores orgânicos. Cabe destacar que nesta tese os materiais supercondutores que utilizaremos estão de acordo com a teoria BCS.

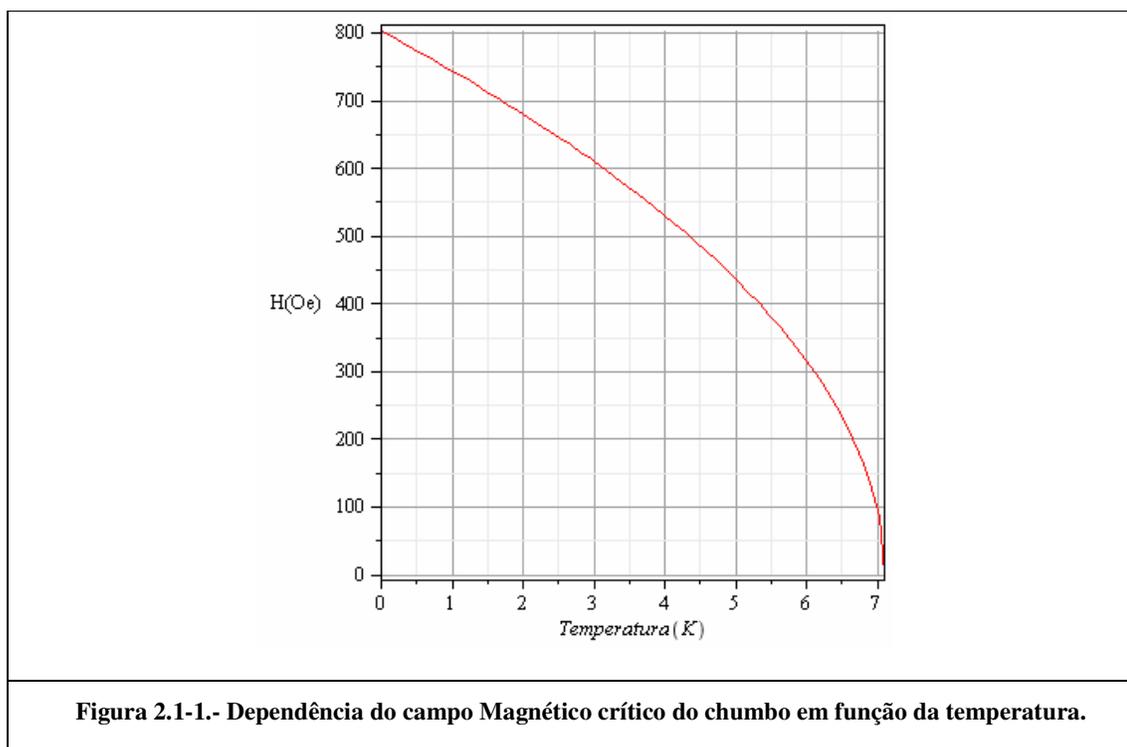
### 2.1.2. Supercondutividade num campo magnético

A supercondutividade pode ser destruída não só pelo aquecimento de uma amostra, mas também ao se aplicar sobre a amostra um campo magnético relativamente baixo. Este campo é chamado de campo magnético crítico  $H_c$ . A dependência do campo magnético com a temperatura é bem descrita pela fórmula empírica [28][29]:

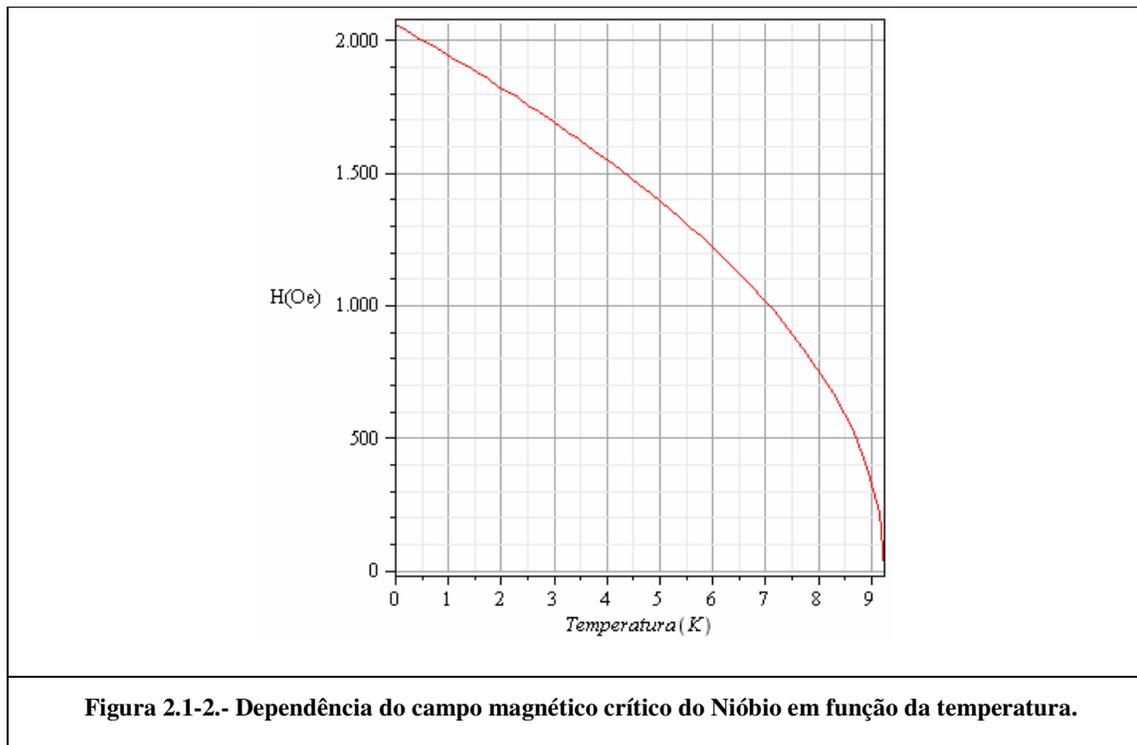
$$H_c(T) = H_c(0) \left( 1 - (T/T_c)^2 \right) \quad (2.1)$$

Onde  $H_c(0)$  é o campo crítico à temperatura  $T=0$  K.

Quando supercondutores são colocados em um campo magnético, estes podem ser classificados, de acordo as suas propriedades magnéticas, em dois tipos [27]. Os supercondutores Tipo I são aqueles que permanecem no estado supercondutor sempre que estiverem abaixo de um determinado valor crítico (de campo magnético e temperatura), e acima deste valor crítico a supercondutividade é destruída. Já os supercondutores Tipo II se caracterizam por apresentarem dois campos críticos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  ( $H_{c1} < H_{c2}$ ). Abaixo de  $H_{c1}$ , o supercondutor é análogo ao supercondutor Tipo I. Entre os dois campos críticos ( $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ ) o material se encontra em estado supercondutor, porém existem partes do material que se encontram no estado não-supercondutor. A quantidade de material supercondutor varia linearmente com o campo magnético aplicado na região entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , o que ocorre até que se atinja o valor de (acima de)  $H_{c2}$  e a partir deste valor, toda a amostra fica no estado não-supercondutor.



A maioria dos valores dos campos críticos dos supercondutores está abaixo dos campos magnéticos considerados de intensidade moderada. Por exemplo, os campos críticos do Chumbo e do Nióbio são, respectivamente, 803 Oe e 2001 Oe à temperatura de zero absoluto. Porém, os experimentos nesta tese foram realizados à temperatura de Hélio líquido (4,2 K), na qual os campos críticos do Chumbo e do Nióbio são aproximadamente de 510 Oe e 1510 Oe, respectivamente. A estimativa dos campos críticos foi feita utilizando a equação empírica (2.1). Todas as intensidades dos campos magnéticos aplicados nesta tese estão bem abaixo destes valores (510 Oe e 1510 Oe).

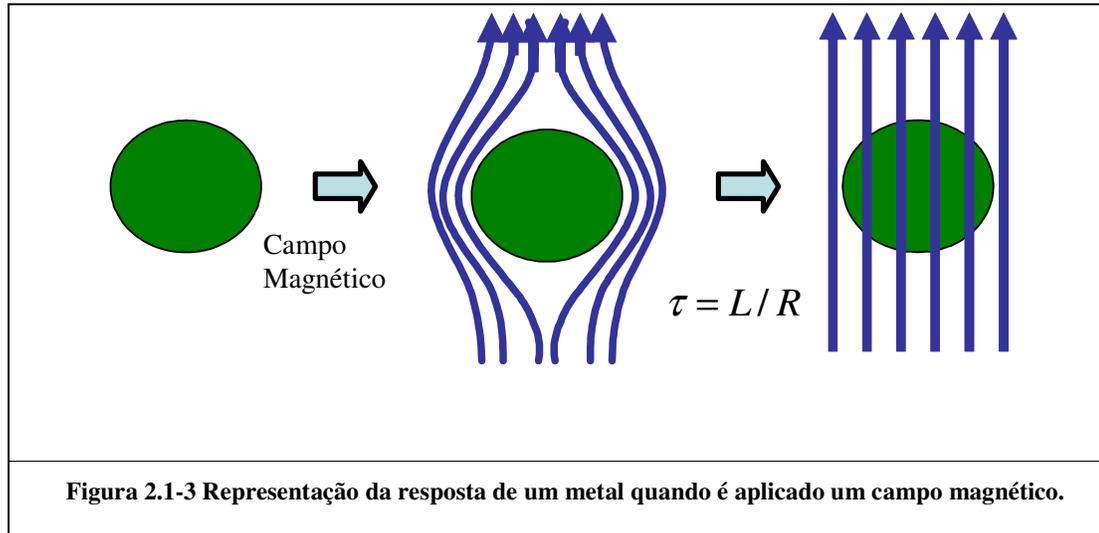


### Efeito Meissner

Este efeito foi descoberto por Walther Meissner e Robert Ochsenfeld 22 anos após a descoberta da supercondutividade [28][29]. Durante todo esse tempo se acreditava que o supercondutor era um condutor perfeito. Quando um supercondutor é resfriado abaixo de  $T_c$  em um campo magnético menor do que  $B_c(T)$ , o fluxo magnético é expelido de seu interior. Este fenômeno é chamado de *efeito Meissner*, e é ilustrado na Figura 2.1-5.

Para compreender melhor este efeito, é interessante notar que quando aplicamos um campo magnético a um metal comum, o campo magnético não penetra imediatamente no metal (Figura 2.1-3). O campo magnético penetra totalmente o metal após um tempo  $\tau = L/R$  [30], onde  $L$  e  $R$  são, respectivamente, a indutância e a resistência do metal. Podemos entender isto da seguinte forma: o campo magnético produz uma variação de fluxo magnético, que

por sua vez faz surgir uma corrente, a qual produz um campo magnético que se opõe ao campo magnético aplicado, de acordo com lei de Lenz [31].



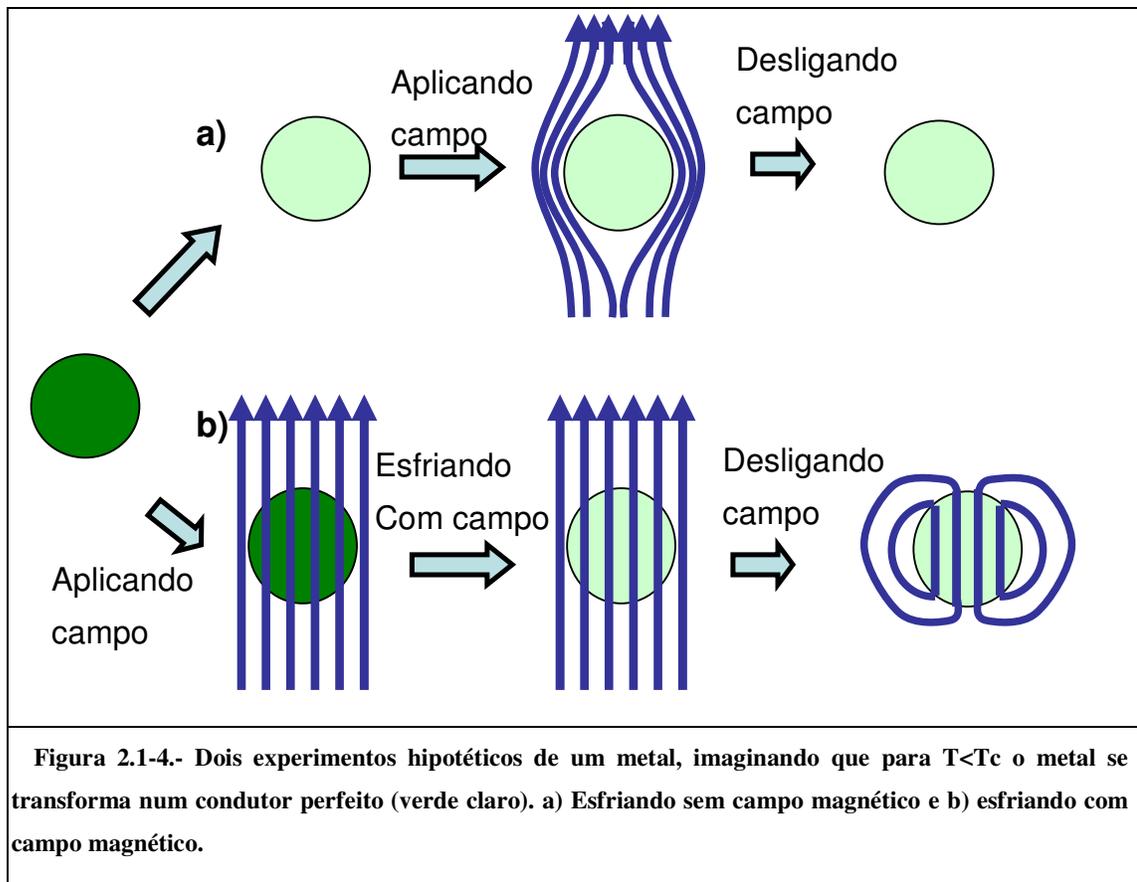
Nesta tese algumas amostras que estudamos são metálicas e os efeitos de relaxação das correntes induzidas no metal quando o campo magnético se liga ou desliga, serão analisadas posteriormente nos experimentos da técnica de resistividade sem contato, apresentadas na seção 4.1.

Também é interessante notar que um supercondutor difere de um condutor perfeito (condutividade infinita) (Figura 2.1-4). Para isto, escreveremos as equações para um metal puro, logo faremos tender a condutividade a infinito, ou a resistividade a zero. Por exemplo, num determinado metal, supondo que seja válida a lei de Ohm, o campo elétrico  $\vec{E}$  pode ser expresso por:

$$\vec{E} = \vec{J}\rho \quad (2.2)$$

Onde  $\vec{J}$  é a densidade de corrente e  $\rho$  a resistividade elétrica. Este campo  $\vec{E}$  deve satisfazer as equações de Maxwell (lei de Faraday) [31]:

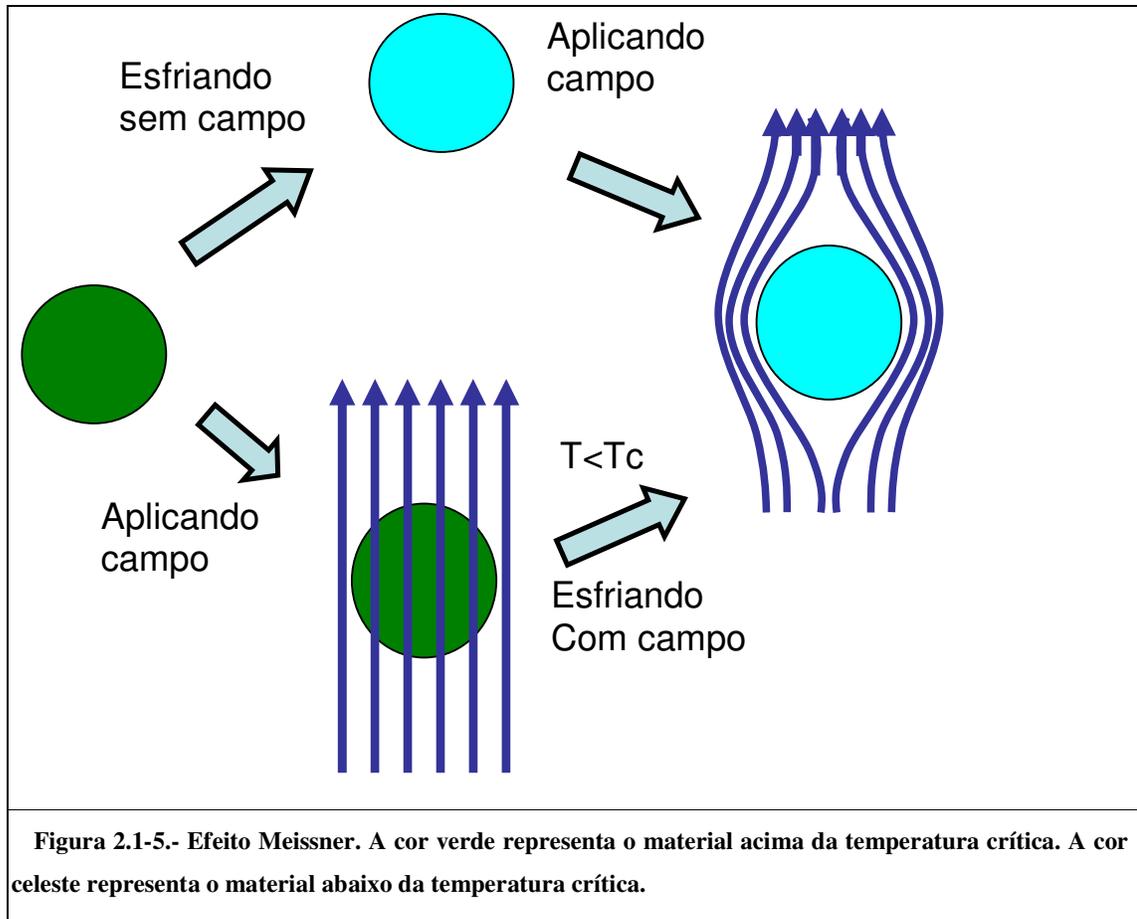
$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$



Para um condutor perfeito substituímos  $\rho = 0$  na equação (2.2), e com ajuda da lei de Faraday (2.2-3), é fácil ver que  $\vec{B} = cte$  no interior do condutor. Isto representa o fato de que o fluxo magnético em um material com resistência elétrica nula se conserva. O fluxo magnético em um condutor perfeito pode ser nulo ou não-nulo no seu interior, isto dependerá do processo de resfriamento escolhido, ou seja, resfriamento com campo ou sem campo magnético. Estas situações podem ser observadas na figura (2.2-4), no caso **a** da figura (2.2-4) temos o resfriamento do condutor perfeito sem campo aplicado, já no caso **b**, o campo é aplicado antes do resfriamento.

Diferindo-se do condutor perfeito, um material no estado supercondutor tem a resistividade também igual a zero ( $\rho = 0$ ) e o campo magnético sempre igual a zero no seu interior ( $\vec{B} = 0$ ), independentemente do processo de resfriamento ser com campo ou sem campo magnético, como é mostrado em forma representativa na figura (2.2-5). Sendo assim, podemos notar que um supercondutor difere de um

condutor perfeito (hipotético) com condutividade infinita; em outras palavras, supercondutividade não é a mesma coisa que condutividade perfeita.



Retomando o que foi falado sobre o efeito Meissner no início desta seção, o campo magnético é expelido do interior do supercondutor tipo I. Veremos que este fato é verdadeiro só para uma determinada região do supercondutor. A explicação deste resultado é feita de maneira simplificada pela teoria BCS. Para isso a teoria BCS mostra que no estado fundamental de um supercondutor todos os pares de Cooper ocupam o mesmo estado de energia. Portanto, é razoável e útil para a maioria dos fins práticos o modelo quântico macroscópico (MQM) pela sua simplicidade. Como também já foi demonstrado por Ginzburg-Landau que o MQM é o caso limite do modelo microscópico da supercondutividade (BCS). Se assumirmos a hipótese tomada por London; onde as correntes macroscópicas em um supercondutor podem ser analisadas de modo similar às correntes

microscópicas geradas por elétrons no átomo, escreveremos a função de onda macroscópica de um ensemble de superelétrons ou pares de Cooper na forma:

$$\Psi = (n_s^*)^{1/2} e^{i\theta(r)} \quad (2.4)$$

Sendo  $n_s^*$  a densidade de pares de Cooper, onde se assume que é relativamente constante por toda a amostra, e  $\theta(r)$  é a fase da função de onda. Como conseqüência de tomar  $n_s^*$  como densidade de pares de Cooper em  $\Psi$ , quando calculamos o “fluxo de probabilidade” este já não terá o mesmo significado e assumirá outro sentido denominado de “fluxo de partículas”, que é dado por:

$$\Psi^* V \Psi \quad (2.5)$$

Onde  $V$  é o operador velocidade de uma partícula. E, o  $V$  na presença de um campo magnético é:

$$V = \frac{1}{m^*} (p - q^* \vec{A}) = \frac{1}{m^*} (-i\hbar \nabla - q^* \vec{A}) \quad (2.6)$$

Onde  $m^*$  é a massa do par de Cooper,  $p$  é o operador momento que é substituído por  $-i\hbar \nabla$ . Deste modo, a densidade de corrente elétrica associada a esta função de onda na presença de um campo magnético será:

$$J_s = q^* \Psi^* V \Psi = \frac{q^*}{m^*} \Psi^* (-i\hbar \nabla - q^* \vec{A}) \Psi = \frac{n_s^* q^*}{m^*} (\hbar \nabla \theta - q^* \vec{A}) \quad (2.7)$$

Tomando o rotacional em ambos os lados, e tendo em conta que  $\nabla \times \nabla \theta = 0$ , obtemos a equação de London:

$$\nabla \times J_s = -\frac{n_s^* (q^*)^2}{m^*} (\nabla \times \vec{A}) = -\frac{n_s^* (q^*)^2}{m^*} \vec{B}$$

Usando a equação de Maxwell

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 J_s \quad (2.8)$$

Tomando o rotacional a ambos os lados da equação (2.8) e utilizando  $\nabla \times \nabla \times \vec{B} = -\nabla^2 \vec{B}$  temos;

$$-\nabla^2 B = \mu_0 \nabla \times J_s = -\frac{\mu_0 n_s^* (q^*)^2}{m^*} B \quad (2.9)$$

A equação (2.9) pode ser expressa como:

$$\nabla^2 B = \frac{1}{\lambda_L^2} B \quad (2.10)$$

Onde:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s^* (q^*)^2}} \quad (2.11)$$

é um comprimento característico, chamado comprimento de penetração de London. Se um campo magnético for aplicado na direção z ao longo da superfície de um supercondutor, as soluções são:

$$B_z = B_z(0) e^{-x/\lambda_L} \quad (2.12)$$

Então, o campo magnético é atenuado e cai assintoticamente a zero, dependendo do tipo de supercondutor. Este comprimento de penetração de London também varia com temperatura, que é dada pela relação empírica [28][29]:

$$\lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{\left( \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \right] \right)^{1/2}} \quad (2.13)$$

Nesta tese o material que utilizamos como blindagem supercondutora é o Nióbio. Podemos ter uma estimativa do comprimento de penetração de London utilizando a relação empírica (2.13) para o Nióbio à temperatura do Hélio líquido com  $\lambda(0) \cong 470 \overset{\circ}{\text{A}}$ , temos  $\lambda(4,2) \cong 480 \overset{\circ}{\text{A}}$ .

### Quantização de fluxo

Quando se aplica um campo magnético a um anel supercondutor acima da temperatura crítica (estado normal) e, logo, esfriando abaixo da temperatura crítica,

observamos, deste modo, que o fluxo no interior do anel permanece constante e quantizado, nisto consiste o efeito de quantização do fluxo.

Este fato é explicado devido aos pares de Cooper não sofrerem espalhamento, ou seja, a fase  $\theta(r)$  de sua função de onda não muda aleatoriamente como no estado normal, pois neste estado cada vez que o elétron é espalhado no metal, sua função de onda muda de fase. No estado supercondutor a diferença de fase de um par de Cooper entre os pontos  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$  será simplesmente  $\vec{K} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ . Quando isto acontece se diz que a função de onda mantém uma coerência de fase. A consequência mais importante desse fato é a quantização do fluxo magnético em um anel supercondutor.

Agora imaginemos um anel no estado supercondutor no qual flui uma corrente supercondutora. O par de Cooper (Macroscópico) ao circular no anel deve manter a coerência de fase da sua função de onda (Macroscópica), mas por outro lado, ao dar a volta completa no anel, a função de onda deve recuperar seu valor inicial, devido ao fato de que a função de onda deve satisfazer a condição de unicidade ou unicidade do estado quântico. Consequentemente, a mudança de fase deve ser um múltiplo de  $2\pi$ . Por conseguinte, ao se deslocar  $d\vec{l}$ , a mudança de fase da função de onda do condensado de pares de Cooper é  $\vec{K} \cdot d\vec{l}$ , então:

$$\int_{r_a}^{r_b} \nabla \theta \cdot d\vec{l} = \theta(r_b, t) - \theta(r_a, t) \quad (2.14)$$

E pela unicidade temos:

$$\oint \vec{K} \cdot d\vec{l} = 2\pi n \quad (2.15)$$

Sendo  $n$  um número inteiro, e note que  $\nabla \theta(r) = \vec{K}$ .

Por outro lado, sabemos que a corrente  $J_s$  sob ação de um campo magnético é dada pela equação (2.7):

$$J_s = \frac{n_s q^*}{m^*} (\hbar \nabla \theta - q^* A) \quad (2.16)$$

A partir da equação de London, sabemos que a corrente supercondutora se localiza na superfície do supercondutor. Portanto, a corrente supercondutora no meio do anel (interior) é  $J_s = 0$ . Por conseguinte, temos  $\hbar \nabla \theta = q^* A$ , e se tomarmos a integral de caminho desta relação e utilizarmos a relação (2.15), teremos:

$$\begin{aligned} \hbar \oint \vec{\nabla} \theta \cdot d\vec{l} &= \hbar \oint \vec{K} \cdot d\vec{l} = q^* \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} \\ &= q^* \int_s (\nabla \times \vec{A}) \cdot d\vec{s} = q^* \int_s (\vec{B}) \cdot d\vec{s} \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\hbar 2\pi n = q^* \varphi \Rightarrow \varphi = \frac{\hbar \pi}{e} n \quad (2.18)$$

onde substituímos  $q^* = 2e$ . Deste modo, o fluxo magnético através do anel é quantizado e pode ser reescrito na seguinte forma:

$$\varphi = n \Phi_0 \quad (2.19)$$

Onde  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$  é o quantum de fluxo magnético, e o valor numérico aceito é

$$\Phi_0 = 2,06783461(61) \times 10^{-15} \text{ Wb.}$$

A quantização de fluxo tem uma importância prática muito grande. Esta informação será particularmente muito útil em outra seção quando discutiremos o SQUID (do inglês Superconducting QUantum Inteference Device).

### Junção Josephson

Um dos efeitos mais interessantes que ocorrem nos supercondutores é o chamado efeito Josephson. Trata-se do aparecimento de uma supercorrente de tunelamento através de uma Junção isolante que separa dois supercondutores. Um dos fatos relevantes a respeito deste efeito é que tal corrente existe mesmo na ausência da aplicação de uma diferença de potencial elétrico. Outro fato

importante é que ao aplicarmos uma diferença de potencial elétrico constante na junção, este produz uma corrente que oscila a alta frequência no tempo.

Consideremos uma Junção Josephson formada por dois supercondutores idênticos S1 e S2 separados por uma fina camada de material isolante como mostrado na Figura 2.1-6. Tal estrutura é chamada de uma junção Supercondutor-Isolante-Supercondutor (SIS) ou junção SIS. Cada supercondutor é descrito por uma função de onda macroscópica, como vimos na seção anterior,  $\Psi_1 = \sqrt{n_1^*} \exp(i\theta_1(r))$  para o supercondutor S1 e  $\Psi_2 = \sqrt{n_2^*} \exp(i\theta_2(r))$  para o supercondutor S2. Onde  $n_1^*$  e  $n_2^*$  são as densidade dos pares de Cooper em S1 e S2, respectivamente. Sendo que  $\theta_1(r)$  e  $\theta_2(r)$  são as fases de S1 e S2, respectivamente. Se a camada do isolante é suficientemente fina, acontecerá a superposição das funções de onda de ambos supercondutores, conseqüentemente ocorre o tunelamento de pares de Cooper, o que pode acontecer mesmo se a junção não estiver polarizada. As fases dos dois supercondutores permanecem correlacionadas quando a espessura do isolante é de ordem de 10Å a 100Å. Como mencionamos na introdução deste capítulo, este problema foi analisado teoricamente por Josephson. Aqui uma simples derivação fenomenológica ao estilo originalmente dada por Feynman [32] é apresentada. O sistema SIS é tratado como um sistema de dois níveis acoplados, onde  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  é o autoestado do supercondutor S1 e S2, respectivamente. No sistema acoplado de dois supercondutores, as transições entre S1 e S2 são expressas como apresentado abaixo. A evolução temporal da função de onda  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  é descrita pela equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \hbar T \Psi_2 + E_1 \Psi_1 \quad (2.20)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \hbar T \Psi_1 + E_2 \Psi_2 \quad (2.21)$$

Onde  $E_1$  e  $E_2$  são as energias de cada supercondutor e  $\hbar T$  é a constante de acoplamento da interação entre  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , que depende da estrutura da junção SIS. O sistema é conectado a uma fonte de voltagem constante; isto leva a uma

diferença de potencial DC  $V$  através da junção SIS e, conseqüentemente, a diferença de energia entre os dois supercondutores é  $E_1 - E_2 = 2eV$ . Escolhendo o zero de energia, por conveniência, como a metade desta quantidade, as duas equações convertem-se em

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \hbar T \Psi_2 + eV \Psi_1 \quad (2.22)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \hbar T \Psi_1 - eV \Psi_2 \quad (2.23)$$

Substituindo as expressões de  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  dadas anteriormente nas equações (2.22) e (2.23) temos;

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \frac{1}{2\sqrt{n_1^*}} \exp(i\theta_1) \frac{\partial n_1^*}{\partial t} + i\Psi_1 \frac{\partial n_1^*}{\partial t} = -iT\Psi_2 - \frac{ieV\Psi_1}{\hbar} \quad (2.24)$$

Cabe ressaltar que também teremos uma equação similar para  $\Psi_2$ .

Multiplicando a equação (2.24) por  $\sqrt{n_1^*} \exp(-i\theta_1)$  e substituindo  $\Delta = \theta_2 - \theta_1$ , teremos:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1^*}{\partial t} + in_1^* \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -\frac{ieVn_1^*}{\hbar} - iT\sqrt{n_1^*n_2^*} \exp(i\Delta) \quad (2.25)$$

Similarmente, a equação correspondente a  $\Psi_2$  será multiplicada por  $\sqrt{n_2^*} \exp(-i\theta_2)$ , que dá:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2^*}{\partial t} + in_2^* \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = +\frac{ieVn_2^*}{\hbar} - iT\sqrt{n_1^*n_2^*} \exp(-i\Delta) \quad (2.26)$$

Utilizando a identidade  $\exp(i\Delta) = \cos(\Delta) + i\sin(\Delta)$ , e igualando a parte real e a parte imaginária, são obtidas as seguintes equações:

$$\frac{\partial n_1^*}{\partial t} = 2T\sqrt{n_1^*n_2^*} \sin(\Delta) = -\frac{\partial n_2^*}{\partial t} \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -\frac{eV}{\hbar} - T \sqrt{\frac{n_2^*}{n_1^*}} \cos(\Delta) \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = \frac{eV}{\hbar} - T \sqrt{\frac{n_1^*}{n_2^*}} \cos(\Delta) \quad (2.29)$$

A densidade de corrente do par de Cooper é definida como:

$$J = \frac{\partial n_1^*}{\partial t} = -\frac{\partial n_2^*}{\partial t} \quad (2.30)$$

Desta maneira temos que:

$$J = 2T \sqrt{n_1^* n_2^*} \sin(\Delta) \quad (2.31)$$

Para o par de equações (2.28) e (2.29), temos  $\theta_2 - \theta_1$  e considerando supercondutores idênticos teremos  $n_1^* = n_2^* = n_0^*$ , temos como resultado:

$$\frac{\partial(\theta_2 - \theta_1)}{\partial t} = \frac{\partial \Delta}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (2.32)$$

Após a integração da equação acima, obteremos,

$$\Delta(t) = \Delta(0) + \frac{2eVt}{\hbar} \quad (2.33)$$

Então a densidade de fluxo da supercorrente é:

$$J_s = J_{s0} \sin(\Delta(t)) = J_{s0} \sin\left(\Delta(0) + \frac{2eVt}{\hbar}\right) \quad (2.34)$$

De onde podemos ver que quando  $V = 0$ , a corrente  $J_s = J_{s0} \sin(\Delta(t))$  na junção Josephson é  $J_s = J_{s0} \sin(\Delta(0))$ , este efeito é conhecido como efeito Josephson DC. Por outro lado, quando na junção Josephson  $V \neq 0$  a corrente oscila à frequência:

$$\omega = \frac{2eV}{\hbar}$$

Este efeito é conhecido como efeito *Josephson AC* e a *freqüência Josephson* é dada por

$$f_J = \frac{2eV}{2\pi\hbar} = \frac{V}{\Phi_0} = 483,6 \times 10^{12} V(\text{Hz}) \quad (2.35)$$

Por exemplo, para uma diferença de potencial de 1  $\mu\text{V}$ , a corrente oscila à freqüência de 483,6 MHz. Para o SQUID DC que utilizamos nesta tese, a junção Josephson é polarizada com uma diferença de potencial da ordem de 10  $\mu\text{V}$ , portanto, esta oscila na ordem de gigahertz, mas estas oscilações nestas freqüências são eliminadas pela largura de banda do sistema de detecção, só se observa o valor médio temporal da supercorrente.

### 2.1.3. SQUID DC

A quantização do fluxo, o efeito Josephson DC e o efeito Josephson AC têm uma grande importância prática. A utilização dessas três propriedades fundamentais dos supercondutores resultou em instrumentos de medição de fluxos magnéticos extremamente sensíveis, chamados de SQUIDs. Se tomarmos um anel de “material supercondutor”, e inserirmos nele duas interrupções utilizando um isolante suficientemente fino, essas junções (S-I-S), exibem o efeito Josephson. A este arranjo chama-se de SQUID DC ou SQUID de corrente contínua (pela forma de polarização), como se mostra na figura (Figura 2.1-6). Estas junções têm uma corrente crítica muito inferior à do material supercondutor do anel. Agora, ao ter duas Junções Josephson, aparece outro efeito interessante: a interferência quântica entre as duas “supercorrentes” fluindo através de cada lado do SQUID.

#### Fundamentos e descrição

Considerando o SQUID DC como mostrado na Figura 2.1-6, com duas junções Josephson **a** e **b** em paralelo, com diferença de potencial **V**, fluxo magnético  $\Phi_m$  e corrente de polarização  $I_p$ .

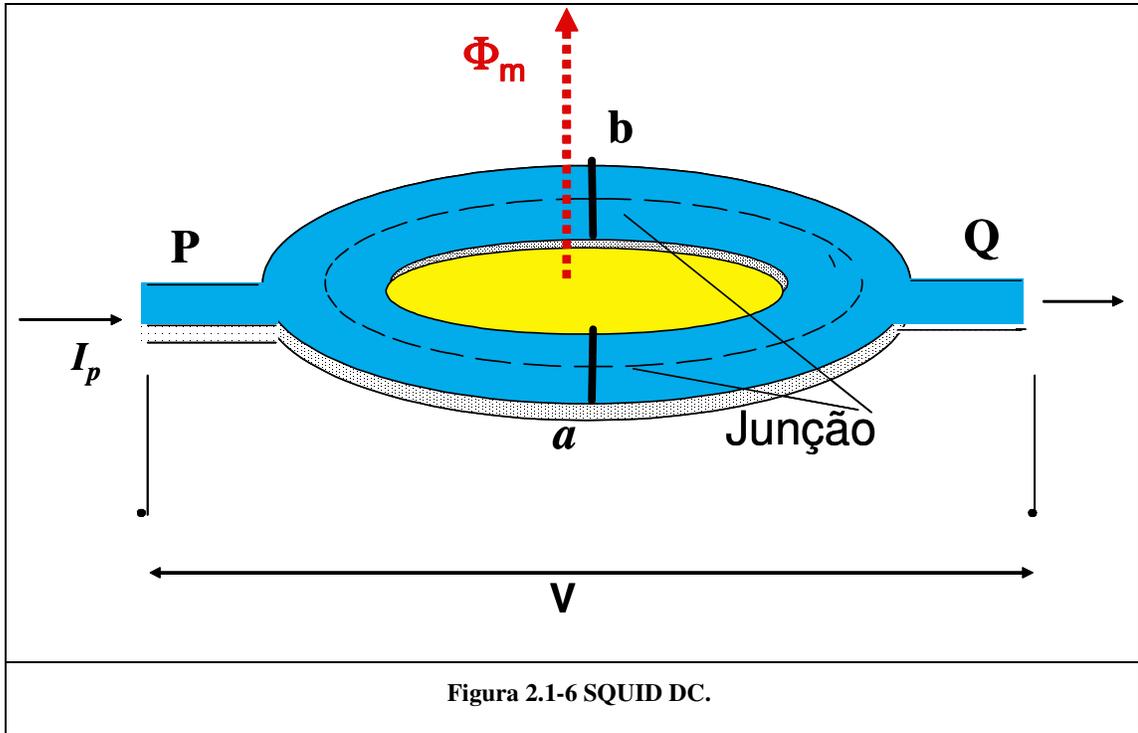


Figura 2.1-6 SQUID DC.

A corrente através das junções Josephson é descrita em duas partes, uma através do caminho **PaQ** passando pela junção **a** e a outra através do caminho **PbQ** passando pela junção **b**. Em cada caminho temos uma mudança de fase devido à junção Josephson e ao potencial vetor do campo magnético  $\vec{A}$ , deste modo, podemos escrever a variação de fase da seguinte forma:

$$\Delta\varphi_a(t) = \Delta_a(t) + \frac{2e}{\hbar} \int_P^Q A ds \quad (2.36)$$

$$\Delta\varphi_b(t) = \Delta_b(t) + \frac{2e}{\hbar} \int_P^Q A ds \quad (2.37)$$

Como sabemos que  $\oint_c \nabla\theta \cdot dl = 2\pi n$ , podemos dizer que:

$$\Delta\varphi_b(t) - \Delta\varphi_a(t) = 2\pi n \quad (2.38)$$

Também podemos ter

$$2\pi n = \Delta_b(t) - \Delta_a(t) + \frac{2e}{\hbar} \Phi_m \quad (2.39)$$

E desta expressão podemos obter:

$$\Delta\phi_a'(t) = \Delta_a(t) - \frac{e}{\hbar}\Phi_m \quad (2.40)$$

$$\Delta\phi_b'(t) = \Delta_b(t) + \frac{e}{\hbar}\Phi_m \quad (2.41)$$

Então, a corrente total é

$$j_s = j_{sa} \sin(\Delta\phi_a'(t)) + j_{sb} \sin(\Delta\phi_b'(t)) \quad (2.42)$$

Onde  $j_{sa}$  e  $j_{sb}$  são as correntes críticas ou supercorrentes máximas que podem percorrer cada junção Josephson

Para simplificar suporemos que as junções Josephson são equivalentes de modo que teremos  $j_{sa} = j_{sb} = I_{s0}$  e  $\Delta_a(t) = \Delta_b(t) = \Delta(t)$ . Então:

$$\begin{aligned} I_s &= I_{s0} \sin\left(\Delta(t) - \frac{e}{\hbar}\Phi_m\right) + I_{s0} \sin\left(\Delta(t) + \frac{e}{\hbar}\Phi_m\right) \\ &= 2I_{s0} \sin(\Delta(t)) \cos\left(\frac{e}{\hbar}\Phi_m\right) = 2I_{s0} \sin(\Delta(t)) \cos\left(\frac{\pi\Phi_m}{\Phi_0}\right) \end{aligned} \quad (2.43)$$

Onde a corrente máxima sem dissipação é dada por:

$$I_{\max} = 2I_{s0} \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi_m}{\Phi_0}\right) \right| \quad (2.44)$$

Pode-se ver que a corrente máxima é uma função periódica do quantum de fluxo.

A voltagem através do SQUID é proporcional à corrente normal (elétrons e não pares de Cooper). Estes elétrons normais começam a aparecer quando a corrente de polarização é maior que a corrente crítica do SQUID ( $I_p > 2I_{s0}$ ), então, a diferença de potencial no SQUID será:

$$V(t) = \frac{R}{2} \left[ I_p - 2I_{s0} \sin(\Delta(t)) \cos\left(\frac{\pi\Phi_m}{\Phi_0}\right) \right] \quad (2.45)$$

Onde  $\mathbf{R}$  é a resistência elétrica de uma junção e  $\Delta(t)$  é uma função que depende também da diferença de potencial e faz com que  $\sin(\Delta(t))$  oscile a alta freqüência,

porém, como mencionamos anteriormente, o sistema de detecção tem uma largura de banda bem estreita (em relação a Gigahertz ou centenas de Megahertz), e só se observa o valor médio da voltagem.

Como mencionamos anteriormente que:

$$V(t) = \frac{\hbar}{2e} \frac{\partial \Delta(t)}{\partial t} \quad (2.46)$$

Ordenando e encontrando o período de uma oscilação, temos:

$$\begin{aligned} T &= \int_0^T dt = \frac{\hbar}{2e} \int_0^{2\pi} \frac{d\Delta(t)}{V(t)} \\ &= \frac{\hbar}{2e} \int_0^{2\pi} \frac{d\Delta(t)}{\frac{R}{2} \left[ I_p(t) - 2I_{s0} \sin(\Delta(t)) \cos\left(\frac{\pi\Phi_m}{\Phi_0}\right) \right]} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Calculando o valor médio da voltagem sobre um período:

$$\bar{V} = \frac{1}{T} \int V(t) dt = \frac{\hbar}{2eT} \int \frac{d\Delta(t)}{dt} dt = \frac{\hbar}{2eT} 2\pi \quad (2.48)$$

Juntando as equações acima, obteremos:

$$\bar{V} = \frac{\hbar}{2e} 2\pi \frac{2eR}{\hbar 2} \left( \int \frac{d\Delta(t)}{\left[ I_p(t) - 2I_{s0} \sin(\Delta(t)) \cos\left(\frac{\pi\Phi_m}{\Phi_0}\right) \right]} \right)^{-1} \quad (2.49)$$

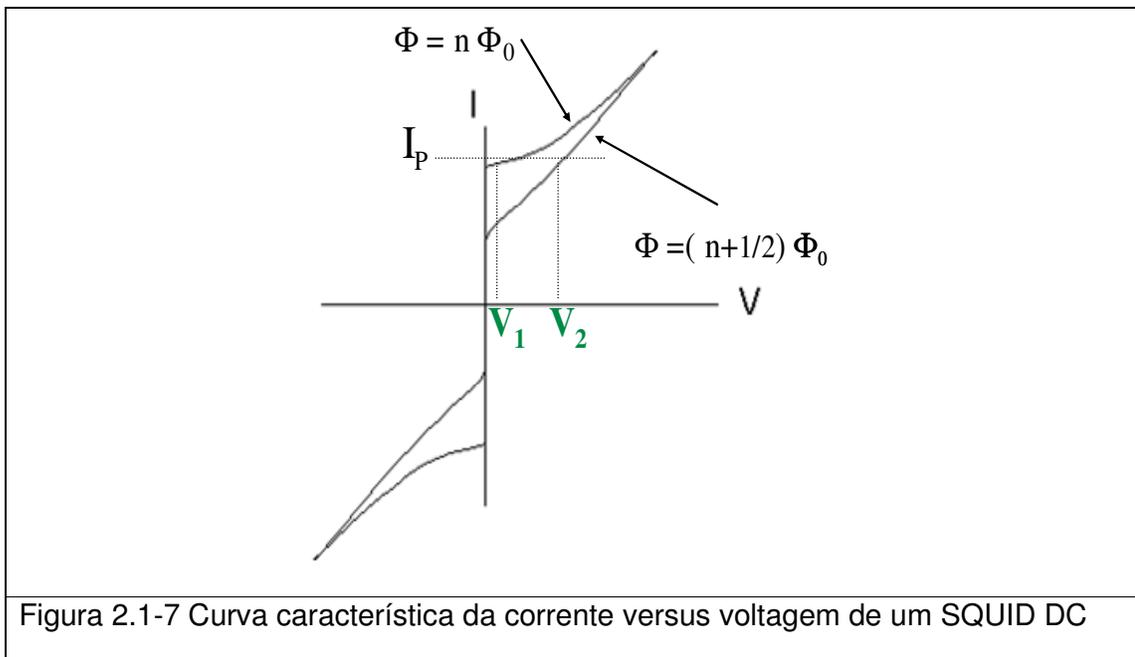
Integramos assumindo que a corrente de polarização seja constante  $I_p(t) = cte = I_p$  e com a condição que  $I_p > 2I_{s0} > 0$ , temos:

$$\bar{V} = 2\pi \frac{R}{2} \left( \frac{\sqrt{I_p^2 - 4I_{s0}^2 \left( \cos\left(\frac{\pi\Phi_m}{\Phi_0}\right) \right)^2}}{2\pi} \right) \quad (2.50)$$

Para obter o seguinte resultado:

$$\bar{V}(\Phi_m, I_p) = \frac{R}{2} \sqrt{I_p^2 - 4I_{s0}^2 \left( \cos\left(\frac{\pi\Phi_m}{\Phi_0}\right) \right)^2} \quad (2.51)$$

Portanto, se a indutância do SQUID não é levada em conta por ser muito pequena, o valor médio da voltagem  $\bar{V}$  em função do fluxo magnético e da corrente de polarização é dado pela equação (2.51). Também vemos que a corrente induzida no anel do SQUID por um fluxo magnético externo  $\Phi_m$  causa uma mudança de voltagem  $\bar{V}$  nos terminais do SQUID. Este fluxo magnético aplicado convertido em voltagem e amplificado forma o sinal de saída do SQUID. O sinal tem uma escala natural; ou seja, voltagem tem uma função periódica em unidades de quantum de fluxo magnético; isto ocorre devido à propriedade fundamental dos supercondutores.



## 2.2. Ressonância Magnética Nuclear Pulsada

### 2.2.1. Introdução

A RMN pulsada certamente é uma das técnicas espectroscópicas mais importantes que existe atualmente. Sabe-se que com a ajuda desta técnica, os

espectroscopistas em RMN têm capacidade de manipular spins nucleares que se encontram num estado quântico específico, de tal modo que possa ser observada a dinâmica do spin nuclear. Observando a dinâmica do spin nuclear podem-se ter informações sobre a estrutura química, movimento molecular, a distribuição da densidade de spin, etc. Este fato coloca a técnica RMN como uma das primeiras técnicas para a determinação da estrutura química. Tendo aplicações na medicina, onde a tomografia por RMN é amplamente usada. Talvez a RMN em medicina seja a aplicação mais conhecida, mas se têm muitas outras aplicações importantes, tais como em testes não destrutivos em amostras biológicas, na indústria de petróleo, etc.

O método de ressonância magnética introduzido por I. I. Rabi (1937) foi aplicado para medir momentos magnéticos dos núcleos (I. I. Rabi -1938). Basicamente este método consiste em submeter um feixe de moléculas, primeiro a um campo magnético não-homogêneo, e depois a um campo magnético homogêneo, ao mesmo tempo em que se aplicava radiação de rádio frequência, onde se observava que o feixe molecular absorve energia para certo valor de frequência, e é ligeiramente desviado. Esta seria a primeira observação de ressonância magnética nuclear com feixes.

No final do primeiro quarto do século passado, Pauli (1924) introduziu o conceito de momento magnético nuclear, onde núcleos comportam-se como micro-ímãs. Duas décadas depois (1945-46), independentemente E. U. Purcell dos laboratórios de física de Harvard, e F. Bloch da Universidade de Stanford, detectaram pela primeira vez a ressonância magnética nuclear em sólidos por efeito eletromagnético (indutivo). Nesse mesmo ano F. Bloch publica seu famoso artigo onde formula as equações que agora levam seu nome [33].

Em 1950 E. L. Hahn, com a aplicação de pulsos de rádio frequência observa pela primeira vez os ecos de spin [34].

Em 1953 é produzido e colocado no mercado o primeiro espectrômetro de RMN (de onda contínua) e só em 1970 houve um salto qualitativo, com a introdução de equipamentos comerciais com a técnica pulsada.

Esta seção tem por objetivo fornecer os conhecimentos básicos necessários à compreensão dos princípios gerais da RMN desde um ponto de vista semi-

clássico (onde todos os campos magnéticos são tratados classicamente), enfatizando suas características que podem ser relacionadas com o uso do SQUID para a detecção de RMN. Para detalhes no assunto abordado neste capítulo, recomendamos a leitura adicional das referências [4][35].

## 2.2.2. Teoria da Ressonância Magnética Nuclear

### Propriedades Magnéticas da matéria

A medida da resposta magnética de uma substância ao aplicar-se um campo  $H$  (intensidade de campo magnético) externo é a magnetização  $M$  (momento magnético por unidade de volume):

$$\mathbf{M} = \mathbf{H}\chi_m \quad (2.52)$$

No vácuo,  $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$  onde a permeabilidade magnética do vácuo  $\mu_0$  é uma constante ( $4\pi \times 10^{-7} \text{H m}^{-1}\text{T}$  no SI) e,  $\chi_m$  é a suscetibilidade magnética (quantidade adimensional). A suscetibilidade magnética  $\chi$  (por volume) de uma amostra é em geral a soma de três termos:

$$\chi_m = \chi_e + \chi_L + \chi_n \quad (2.53)$$

Onde  $\chi_e$  é a suscetibilidade eletrônica,  $\chi_L$  a suscetibilidade diamagnética e  $\chi_n$  é a suscetibilidade paramagnética nuclear. Também podemos mencionar que  $\chi_L$  é uma quantidade negativa e não depende da temperatura,  $\chi_e$  e  $\chi_n$  são positivas e dependem da temperatura. A parte nuclear,  $\chi_n$ , é diversas ordens de magnitude menor que  $\chi_e$  e  $\chi_L$  [36][37].

Em um núcleo, os momentos angulares dos núcleons (prótons e nêutrons) se acoplam de forma a gerar um momento angular total nulo ( $I = 0$ ) quando o número atômico  $Z$  e número  $(A-Z)$  ambos forem pares (onde  $A$  é o número de massa), ou  $I \neq 0$  em qualquer outro caso, podendo ser tanto um número inteiro quanto (em termos de múltiplos de  $\hbar$ ) um semi-inteiro (em termos de  $\hbar / 2$ ). Dessa forma os estados nucleares são caracterizados por um número quântico  $I$ ,

que representa a soma dos momentos angulares, orbital  $l_n$  e de spin  $s_n$  de cada núcleon. O vetor  $\mathbf{I}$  pode ser escrito sob a forma:

$$\mathbf{I} = \sum_{n=1}^A (\mathbf{l}_n + \mathbf{s}_n) \quad (2.54)$$

Um núcleo com momento angular total  $\mathbf{I}$  possui um momento de dipolo magnético  $\boldsymbol{\mu}_I$  associado, que é dada pela expressão:

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad (2.55)$$

Onde  $\gamma$  descreve a razão do momento magnético nuclear com seu momento angular nuclear, também conhecida como fator giromagnético (que representa uma “assinatura magnética” de cada nuclídeo). É comum expressar o momento magnético nuclear em termos do “*magneton nuclear*”

$$\mu_N = \frac{|e| \hbar}{2m_p} = 5,0507866 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1} \text{ [37]:}$$

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_n \mu_N \mathbf{I} \quad (2.56)$$

Onde  $g_n$  é chamado de fator-g nuclear,  $e$  e  $m_p$  são a carga e massa do próton respectivamente e com

$$\gamma_n = \frac{g_n \mu_N}{\hbar} \quad (2.57)$$

Os fatores  $g_n$  (fatores  $g$  do núcleo) são diferentes um em relação a outro núcleo. Analogamente teremos os fatores  $g$  eletrônicos associados a um momento magnético eletrônico. O fator-  $g$  de spin eletrônico ( $g_s$ ) é associado ao momento de dipolo magnético de spin do elétron ( $\boldsymbol{\mu}_s$ ) pela expressão:

$$\boldsymbol{\mu}_s = g_s \mu_B \mathbf{S} \quad (2.58)$$

Sendo que  $\mathbf{S}$  é o spin do elétron e  $\mu_B = \frac{|e| \hbar}{2m_e}$  é o magneton de Bohr. Da mesma

forma o fator-  $g$  orbital ( $g_L$ ) do elétron é definida pela expressão:

$$\boldsymbol{\mu}_L = g_L \mu_B \mathbf{L} \quad (2.59)$$

Onde  $\boldsymbol{\mu}_L$  é o momento magnético orbital e  $\mathbf{L}$  é o momento angular orbital do elétron. Analogamente o fator-  $g$  de Landé ( $g_J$ ) é definido por:

$$\boldsymbol{\mu}_J = g_J \mu_B \mathbf{J} \quad (2.60)$$

Onde  $\boldsymbol{\mu}_J$  é o momento magnético associado ao momento angular  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ .

Sendo que a relação do magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) com o magnéton nuclear ( $\mu_N$ ), é dada pela razão

$$\mu_N = \frac{\mu_B}{1836}. \quad (2.61)$$

Os fatores  $g_n$  (fatores  $g$  do núcleo) e os fatores  $g$  eletrônicos são da mesma ordem de grandeza. O fator  $g$  ou fator giromagnético, associado ao momento magnético nuclear são positivos ou negativos dependendo da orientação do momento magnético nuclear com respeito ao momento angular, é positivo quando ambos estão paralelos, ou, se estão antiparalelos, é negativo. Desta maneira, com base nas equações {(2.56),(2.58),(2.59),(2.60)} e (2.61), podemos estimar que, os valores dos momentos magnéticos nucleares são muito menores do que os momentos magnéticos eletrônicos (ou que tenham contribuição eletrônica).

Da equação (2.56) é obvio que todo núcleo que tem  $I \neq 0$  apresenta momento dipolar magnético nuclear. Já o momento quadrupolar elétrico aparece em núcleos que possuem  $I > \frac{1}{2}$  devido à simetria não esférica da distribuição das cargas no núcleo [38]. É justamente por isso que a RMN é um fenômeno sensível às interações entre estes momentos magnéticos de multipolos nucleares e campos eletromagnéticos locais. Estas interações são chamadas de interações hiperfinas. Algumas destas interações descreveremos mais adiante.

### Interação Zeeman

A interação que se considera ter maior relevância em RMN é o efeito Zeeman. Que se dá quando o momento magnético nuclear é submetido a um campo magnético constante  $\mathbf{B}$ . Normalmente os experimentos de RMN são

realizados aplicando grandes campos magnéticos que são da ordem de dez teslas, construídas com bobinas supercondutoras. O fato de que habitualmente estes experimentos são feitos com campos magnéticos fortes, fornece muitas vantagens (mesmo que em termos econômicos, representa custos muito elevados). Não é por acaso que campos magnéticos muito intensos são utilizados normalmente nos experimentos de RMN. Devem-se aos seguintes motivos:

- a) A sensibilidade é aumentada devido à grande polarização nuclear.
- b) Por outro lado, a sensibilidade também é aumentada devido ao aumento da frequência de Larmor, visto que a medida é feita com uma bobina metálica segundo o princípio de indução Faraday.
- c) O campo magnético induzido é amplificado, portanto produz aumento no deslocamento químico, que se traduz em maior resolução espectral.

A energia clássica de interação do campo magnético com o momento de dipolo magnético é descrita pelo Hamiltoniano:

$$H = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B} \quad (2.62)$$

A expressão (2.62) indica que a energia do dipolo magnético é menor quando este se encontra paralelo ao campo magnético  $\mathbf{B}$ , também a energia Zeeman é diretamente proporcional ao campo magnético. Em termos do formalismo da mecânica quântica temos o operador de Hamilton de Zeeman na forma:

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_n \cdot \mathbf{B} \quad (2.63)$$

Nota-se que na equação (2.63) se trata os núcleos como se não possuíssem estrutura interna. Esta aproximação é considerada boa, devido ao acoplamento dos núcleons com o campo magnético externo ao núcleo ser muito fraco em relação ao acoplamento entre os núcleons [39].

Considerando  $\mathbf{B} = B_0 \vec{k}$  na equação (2.63) e onde  $B_0$  é a magnitude do campo magnético, teremos:

$$\hat{H} = -\gamma_n \hbar B_0 \hat{I}_z = -\hbar \omega_L \hat{I}_z \quad (2.64)$$

Onde  $\omega_L = \gamma_n B_0$  é a frequência de Larmor do spin. Os autovalores do Hamiltoniano dado pela equação (2.64) são encontrados em termos dos autovalores do operador  $\hat{I}_z$  ( $m_I = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$ ); onde  $m_I$  é o número quântico magnético para a projeção do momento angular ao longo do eixo  $z$  (direção de  $B_0$ ) e tem  $(2I+1)$  valores discretos. De forma que as autoenergias correspondentes ao Hamiltoniano (2.64) são:

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m_I \quad (2.65)$$

O espaçamento entre dois níveis consecutivos de energia é constante e igual a:

$$\Delta E = E_{m_I+1} - E_{m_I} = \hbar \omega_0 \quad (2.66)$$

Que não depende de  $m_I$ . Por outro lado a regra de seleção para a irradiação e detecção num experimento de NMR é  $|\Delta m_I| = 1$ .

Para o caso de um único spin-1/2, ou seja,  $I = 1/2$ , para o qual  $m_I$  toma valores  $m_I = \pm 1/2$ , teremos dois níveis com energias,  $E_{-\frac{1}{2}} = +\frac{\gamma \hbar B_0}{2}$  e  $E_{+\frac{1}{2}} = -\frac{\gamma \hbar B_0}{2}$ , em particular este é o caso do átomo de Hidrogênio. Este átomo é importante neste trabalho e voltaremos a estudá-lo no Íon Amônio que tem quatro átomos de Hidrogênio.

### A dinâmica dos spins nucleares

O momento magnético nuclear  $\boldsymbol{\mu}$  submetido a um campo magnético  $\mathbf{B}$  produz um torque  $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ . Sabendo-se que a taxa de variação do momento angular  $\mathbf{J}$  de um determinado sistema é igual ao torque, portanto a equação clássica que descreve o movimento dos spins nucleares é:

$$(d\mathbf{J}/dt) = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (2.67)$$

dado que  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$  e onde  $\gamma$  já foi definido na equação (2.55), temos que:

$$(d\boldsymbol{\mu}/dt) = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (2.68)$$

Esta equação (2.68) também é válida para a interpretação quântica. Definindo-se um operador  $(dF/dt)$  por [4]:

$$\int \Phi^* \frac{dF}{dt} \Psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \Phi^* F \Psi d\tau \quad (2.69)$$

Onde  $F$  é um operador Hermitiano que não depende explicitamente do tempo, e define-se por [4]:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, F] \quad (2.70)$$

Com isto se pode calcular a variação temporal de qualquer observável de um sistema [40]. Com este formalismo podemos calcular os valores esperados de  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  e com ajuda da equação (2.70) e a relação de comutação do momento angular  $[I_x, I_y] = iI_z$ , etc., temos:

$$\left( \frac{d\langle \boldsymbol{\mu} \rangle}{dt} \right) = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \times \gamma \mathbf{B} \quad (2.71)$$

que resulta ser justamente a equação clássica. Esta equação (2.71) envolve o valor esperado de um momento magnético. Como a magnetização é  $\mathbf{M} = n \langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  ( $n$  é o número de momentos por unidade de volume), segue-se que a magnetização obedece à equação:

$$\left( \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right) = \mathbf{M} \times \gamma \mathbf{B} \quad (2.72)$$

em um conjunto de spins isolados. Note-se que esta equação tem a mesma forma para um único spin.

Por outro lado uma solução desta equação  $\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}_0$  para um campo magnético constante é a precessão do momento magnético total com uma frequência característica  $\omega_o$ , em torno da direção em que tal campo foi aplicado

$$\omega_o = \gamma B_0 \quad (2.73)$$

Nos experimentos de ressonância magnética nuclear, em adição a  $B_0$  aplica-se radiação eletromagnética linearmente polarizada,  $2B_1\vec{i} \cos \omega t$ , que pode ser descrita como a soma de dois campos girantes <sup>2</sup> [4],  $B_1(\vec{i} \cos \omega t + \vec{j} \sin \omega t)$  e  $B_1(\vec{i} \cos \omega t - \vec{j} \sin \omega t)$ , sendo que o primeiro nunca se encontra em fase com  $\vec{\mu}$ . Portanto, a interação média entre ambos é, então, nula. Já o mesmo não acontece com o segundo campo girante. Por conseguinte em adição ao campo estático  $B_0$  utilizaremos o segundo campo girante, como analisaremos a seguir.

### **Spin num campo magnético oscilante: Transições induzidas por indução eletromagnética**

A continuação apresenta-se o problema da dinâmica considerando um núcleo de spin  $\frac{1}{2}$  que esteja sob o efeito de dois campos magnéticos, e a maneira como começar resolver problema é parecido do que foi feito na referência [41], mas o método para resolver o problema é diferente. O primeiro é um campo magnético constante  $\mathbf{B}_0 = B_0\vec{k}$  e o segundo é um campo magnético oscilante da forma:

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1(\cos(\omega t))\vec{i} - B_1(\sin(\omega t))\vec{j} \quad (2.74)$$

Onde  $B_1$  é a amplitude do campo magnético oscilante,  $\vec{k}$  é o vetor unitário no eixo cartesiano  $Z$ , que por convenção se considera na direção do campo magnético  $\mathbf{B}_0$ , e  $\{\vec{i}, \vec{j}\}$  são os vetores unitários ao longo dos eixos  $X$  e  $Y$ , respectivamente. Então, como já vimos acima, o momento magnético intrínseco, ao interagir com o campo externo, dá lugar a um operador de energia magnética:

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{B} = \hat{\mu} \cdot (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)) = -\eta\hat{\sigma} \cdot (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)) \quad (2.75)$$

---

<sup>2</sup> Onde  $\omega$  é uma quantidade positiva.

Onde  $\hat{\mu} = \eta \cdot \hat{\sigma}$ ,  $\eta \equiv \gamma_n \hbar / 2$ , e com  $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_x \vec{i} + \hat{\sigma}_y \vec{j} + \hat{\sigma}_z \vec{k}$ , onde  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$  são as matrizes de Pauli. Com isto o Hamiltoniano (2.75) fica na forma:

$$\hat{H} = -\eta \begin{pmatrix} B_0 & B_1 e^{i\omega t} \\ B_1 e^{-i\omega t} & -B_0 \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

Por outro lado, as representações dos estados próprios ortonormais do operador de momento angular ( $\hat{\sigma}$ ), são:

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \chi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

com os quais se pode escrever um estado genérico  $\chi(t)$  como uma combinação linear [41]:

$$\chi(t) = A_1(t)\chi_1 + A_2(t)\chi_2 \quad (2.78)$$

Então, substituindo o Hamiltoniano (2.76) na equação de Schrödinger,  $\frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \chi(t)$ , se obtém a equação diferencial homogênea na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial A_1(t)}{\partial t} \\ \frac{\partial A_2(t)}{\partial t} \end{pmatrix} = i \frac{\eta}{\hbar} \begin{pmatrix} B_0 & B_1 e^{i\omega t} \\ B_1 e^{-i\omega t} & -B_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \end{pmatrix} \quad (2.79)$$

Resolvendo este sistema pelo método da matriz exponencial, temos:

$$\begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{e^2} \frac{(i\omega\hbar + \eta\sqrt{-4K^2})t}{\hbar}, & \frac{1}{e^2} \frac{(i\omega\hbar - \eta\sqrt{-4K^2})t}{\hbar} \\ \frac{e^{\frac{(i\omega\hbar + \eta\sqrt{-4K^2})t}{2\hbar}}}{2\eta B_1 e^{i\omega t}} \left( 2\eta B_0 - \omega\hbar + i\eta\sqrt{-4K^2} \right), & \frac{e^{\frac{(i\omega\hbar - \eta\sqrt{-4K^2})t}{2\hbar}}}{2\eta B_1 e^{i\omega t}} \left( 2\eta B_0 - \omega\hbar - i\eta\sqrt{-4K^2} \right) \end{pmatrix} \\
\times \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}
\end{pmatrix} \quad (2.80)$$

Onde temos substituído

$$B_0^2 + B_1^2 + \frac{\omega^2 \cdot \hbar^2}{4 \cdot \eta^2} - \frac{\hbar \cdot \omega \cdot B_0}{\eta} = K^2 \quad (2.81)$$

simplesmente para que a expressão (2.80) não fique muito grande e onde  $c_1$  e  $c_2$  são constantes arbitrárias. Desta maneira de (2.80) temos:

$$A_1(t) = e^{\frac{1}{e^2} \frac{(i\omega\hbar + 2\eta\sqrt{-K^2})t}{\hbar}} c_1 + e^{\frac{1}{e^2} \frac{(i\omega\hbar - 2\eta\sqrt{-K^2})t}{\hbar}} c_2 \quad (2.82)$$

$$\begin{aligned}
A_2(t) = & -\frac{1}{2} \frac{e^{\frac{1}{e^2} \frac{(i\omega\hbar + 2\eta\sqrt{-K^2})t}{\hbar}} \left( 2\eta B_0 - \omega\hbar + 2i\eta\sqrt{-K^2} \right)}{\eta B_1 e^{i\omega t}} c_1 \\
& -\frac{1}{2} \frac{e^{\frac{1}{e^2} \frac{(i\omega\hbar - 2\eta\sqrt{-K^2})t}{\hbar}} \left( 2\eta B_0 - \omega\hbar - 2i\eta\sqrt{-K^2} \right)}{\eta B_1 e^{i\omega t}} c_2
\end{aligned} \quad (2.83)$$

Por outro lado podemos deduzir da relação (2.81), que, sempre será válida a desigualdade  $K^2 \geq 0$ , o que implica que, teremos  $\sqrt{-K^2} = iK$  nas relações (2.82) e (2.83). Agora supondo que no instante  $t = 0$  o spin achava-se no estado  $\chi_1$  ( $\chi(0) = \chi_1$ ), isto na equação (2.78) implica que  $A_1(0) = 1$  e  $A_2(0) = 0$ . Com

isto podemos calcular as constantes  $c_1$  e  $c_2$ , conseqüentemente as funções  $A_1(t)$  e  $A_2(t)$  ficam da seguinte forma:

$$A_1(t) = \frac{1}{4} \frac{((2B_0 + 2K)\eta - \omega\hbar)e^{\frac{i(\omega\hbar + 2\eta K)t}{2\hbar}}}{\eta K} + \frac{1}{4} \frac{2e^{\frac{i(\omega\hbar - 2\eta K)t}{2\hbar}} ((K - B_0)\eta + \frac{1}{2}\omega\hbar)}{\eta K} \quad (2.84)$$

$$A_2(t) = -\frac{1}{8} \frac{(-2\eta B_0 + \omega\hbar - 2\eta K)(-2\eta B_0 + \omega\hbar + 2\eta K)}{\eta^2 K B_1} \times \left( e^{\frac{-i(\omega\hbar - 2\eta K)t}{2\hbar}} - e^{\frac{-i(\omega\hbar + 2\eta K)t}{2\hbar}} \right) \quad (2.85)$$

As equações (2.84) e (2.85) também se podem reescrever como:

$$A_1(t) = \frac{\left[ K \cos\left\{(\eta / \hbar) K t\right\} + i(B_0 - \hbar\omega / \eta) \text{sen}\left\{(\eta / \hbar) K t\right\} \right]}{K} e^{i(\omega/2)t} \quad (2.86)$$

$$A_2(t) = \frac{iB_1 \text{sen}\left[(\eta / \hbar) K t\right]}{K} e^{-i(\omega/2)t} \quad (2.87)$$

Portanto, as probabilidades se podem escrever da seguinte forma:

$$|A_1(t)|^2 = \frac{\left[ (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_n^2 B_1^2 \right] \cos^2\left( \left[ (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_n^2 B_1^2 \right]^{1/2} \frac{t}{2} \right)}{\left[ (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_n^2 B_1^2 \right]} + \frac{(\omega_0 - \omega)^2 \text{sen}^2\left( \left[ (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_n^2 B_1^2 \right]^{1/2} \frac{t}{2} \right)}{\left[ (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_n^2 B_1^2 \right]} \quad (2.88)$$

$$|A_2(t)|^2 = \frac{\gamma_n^2 B_1^2 \text{sen}^2 \left\{ \left[ (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_n^2 B_1^2 \right]^{1/2} \frac{t}{2} \right\}}{\left[ (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_n^2 B_1^2 \right]} \quad (2.89)$$

Onde  $|A_1(t)|^2$  representa a probabilidade do núcleo se encontrar no estado  $\chi_1$ ,  $|A_2(t)|^2$  representa a probabilidade do núcleo se encontrar no estado  $\chi_2$ , e  $\omega_0$  é a freqüência de Larmor. A parte importante a ser destacado é que, a probabilidade para alcançar o estado  $\chi_2$  após certo tempo  $t$ , não é nula (equação (2.89)), quando inicialmente o sistema achava-se no estado  $\chi_1$ . Ainda mais, esta probabilidade em princípio pode ser controlada, já que, se pode controlar  $B_1$  e  $\omega$ , respectivamente a amplitude e freqüência do campo magnético oscilante. Note-se que o campo oscilante se encontra no plano transversal ao campo constante. Em alguns experimentos também se pode controlar a freqüência de Larmor, como é o caso em líquidos, mas em outros experimentos o campo polarizador é o campo magnético interno. O fato importante é que, o campo oscilante induz transições entre os níveis de energia. Também se pode ver que quando:  $\omega = \omega_0$ , a amplitude com que oscila a probabilidade  $|A_2(t)|^2$  é máxima.

### RMN em um sistema com interação

Para spins com interação, as equações de movimento (2.67) ou (2.68) são substituídas pelas equações de Bloch [33]. Bloch em 1946 postula as equações que levam seu nome, que são uma reformulação à equação (2.72), com base na suposição que as componentes (no plano  $xy$ ) e longitudinal (no eixo  $z$ ) da magnetização, ao serem deslocados de sua posição de equilíbrio pela aplicação de um campo magnético oscilante, decaem exponencialmente ao retornarem as suas posições de equilíbrio. Isto o levou a introduzir os tempos característicos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ . Vale a pena lembrar que usando a idéia de *tempo de relaxação*,

Drude em 1900 propôs um modelo para a condutividade elétrica nos metais, explicando a bem conhecida lei de Ohm.

Assim também, Bloch postula as equações fenomenológicas:

$$\begin{aligned}\frac{dM_{xy}}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_{xy} - \frac{M_{xy}}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}\end{aligned}\quad (2.90)$$

Onde  $T_2$  é o tempo de relaxação transversal,  $T_1$  o tempo de relaxação longitudinal e  $M_0$  é a magnetização de equilíbrio da amostra na presença de  $B_0$ , que supomos estar ao longo do eixo  $z$ . Substituindo a equação  $\vec{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)$  e a equação (2.74) na equação (2.90), os componentes podem ser escritos como:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 + \gamma M_z B_1 \sin(\omega t) - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.91)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma M_z B_1 \cos(\omega t) - \gamma M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.92)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_x B_1 \sin(\omega t) - \gamma M_y B_1 \cos(\omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.93)$$

O ponto principal da formulação de Bloch é que as funções de relaxação consideradas são funções exponenciais simples. É de certo modo surpreendente que um conjunto de equações diferenciais lineares simples seja suficiente para descrever um processo tão complexo de interação, a nível macroscópico, entre o sistema de spins e os graus de liberdade da rede.

### Referencial girante

Para facilitar a visualização do movimento dos momentos nucleares no espaço, costuma-se introduzir um sistema de coordenadas girante. Com este intuito consideram-se dois sistemas  $S$  e  $S'$  com coordenadas  $x, y, z$  e  $x', y', z'$ ,

respectivamente. O sistema  $S'$  possui velocidade angular  $-\vec{\omega}$  e gira de tal forma que  $z$  e  $z'$  sejam sempre coincidentes, e ambos os sistemas com a mesma origem. A derivada temporal de um vetor arbitrário  $\vec{V}$  no sistema girante  $S'$  é dada por:

$$\frac{D'\vec{V}}{dt} = \frac{d\vec{V}}{dt} + \vec{\omega} \times \vec{V} \quad (2.94)$$

Onde  $\frac{d\vec{V}}{dt}$  é a taxa de variação do vetor  $\vec{V}$  com respeito ao tempo no sistema estacionário  $S$ .

Desta forma, por analogia, podemos reescrever a equação de movimento do momento nuclear (2.68) ou do vetor<sup>3</sup>  $\vec{M}$  da equação (2.72), trocando simplesmente  $\vec{V}$  por  $\vec{M}$ , em termos do sistema de coordenadas girantes com ajuda da equação (2.94), transformando-se em:

$$\frac{D'\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} + \vec{\omega} \times \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \left[ \vec{B} - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right] = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{ef} \quad (2.95)$$

Onde  $\vec{B}_{ef}$  é o campo efetivo:

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B} - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} = \left( B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k}' + B_1 \vec{i}' \quad (2.96)$$

A equação (2.95) nos mostra que a dinâmica de  $\vec{M}$  no referencial girante  $S'$ , obedece à mesma dinâmica descrita no sistema de coordenadas estacionário, na condição de que o campo magnético real  $\vec{B}$  (que depende explicitamente do tempo) seja substituído por um campo efetivo  $\vec{B}_{ef}$  (que não depende explicitamente do tempo). Neste sistema referencial girante, também podemos ver

---

<sup>3</sup>  $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$ , onde  $V$  é o volume da amostra.

o caso particular quando este sistema gira na frequência de Larmor  $\omega_0$ , o campo efetivo passa a ser  $\vec{B}_{ef} = B_1 \vec{i}$ .

Assim, do ponto de vista de um observador no referencial  $S'$  que gira com velocidade angular  $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$ , a equação (2.95) que descreve o movimento dos spins nucleares sob atuação do campo estático e um oscilante (desprezando relaxação) será:

$$\frac{D'\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}'_1(t) = -\vec{M} \times \vec{\omega}_1 \quad (2.97)$$

Onde  $\vec{\omega}_1 = -\gamma \vec{B}'_1(t)$  e por sua vez  $B'_1(t)$  não possui dependência temporal no referencial girante, sendo neste caso  $\vec{B}'_1(t) = B_1 \vec{i}$ . Neste sistema, o campo magnético  $B'_1(t)$  é estático e ao longo do eixo  $x'$ . Isso nos mostra que a introdução do referencial girante simplifica a descrição do movimento da magnetização do sistema.

A equação (2.95) desconsidera completamente os processos de relaxação. De forma a incluir estes processos Bloch também postula as equações fenomenológicas no referencial girante dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{dM'_x}{dt} &= (\omega_0 - \omega) M'_y - \frac{M'_x}{T_2} \\ \frac{dM'_y}{dt} &= \gamma M'_z B_1 - (\omega_0 - \omega) M'_x - \frac{M'_y}{T_2} \\ \frac{dM'_z}{dt} &= -\gamma M'_y B_1 - \frac{M'_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (2.98)$$

Ao serem escritas sob esta forma, as equações de Bloch descrevem a evolução das componentes da magnetização no sistema de coordenadas girantes, em função da frequência angular  $\omega$  e não do tempo. O tratamento acima descrito é apenas um artifício matemático para simplificar as equações (2.91), (2.92), (2.93) e poder tratar esta, de uma maneira mais simples.

## A técnica de RMN pulsada.

Experimentalmente existem duas técnicas mais utilizadas na RMN. Uma delas é a técnica de RMN de onda contínua que se caracteriza por manter o sistema no regime estacionário aplicando continuamente um campo magnético (fraco) oscilante. Para se obter a curva de ressonância, a frequência deste campo magnético oscilante é mudada lentamente, sempre mantendo o sistema no regime estacionário. No entanto, na RMN pulsada são aplicados campos magnéticos oscilantes de curta duração (em relação a  $T_1$  e  $T_2$ ) e o sinal é observado em função do tempo.

Para vermos a forma da evolução temporal da magnetização, primeiro solucionaremos as equações de Bloch transversais (2.90) no sistema de laboratório. Este é um sistema de equações diferenciais lineares de primeira ordem (2.90). Primeiro resolveremos o sistema sem tomar em conta o pulso magnético oscilante, devido a que o sinal de interesse neste caso é a parte que corresponde depois da aplicação do pulso magnético oscilante. A forma matricial da equação diferencial linear é como segue:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2} & \gamma B_0 \\ -\gamma B_0 & -\frac{1}{T_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix} \quad (2.99)$$

O movimento geral para as componentes  $M_x$  e  $M_y$  da magnetização para a equação (2.99) é como segue:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \left[ M_x(0) \cos(\gamma B_0 t) + M_y(0) \sin(\gamma B_0 t) \right] \\ M_y(t) &= \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \left[ M_x(0) \sin(\gamma B_0 t) - M_y(0) \cos(\gamma B_0 t) \right] \end{aligned} \quad (2.100)$$

Onde  $M_x(0)$  e  $M_y(0)$  são as condições iniciais para ( $t = 0$ ) da equação (2.99). Se a magnitude da magnetização transversal para  $t = 0$  é  $M_T$  e o ângulo

entre  $M_T$  e o eixo  $x$  é  $\delta_0$  para  $t=0$ , as expressões (2.100) podem ser expressadas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_T \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) [\cos(\gamma B_0 t - \delta_0)] \\ M_y(t) &= M_T \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) [\text{sen}(\gamma B_0 t - \delta_0)] \end{aligned} \quad (2.101)$$

Depois disto, consideramos a aplicação de um pulso de rádio frequência de curta duração com largura  $t_a$  (curta se comparado com  $T_1$  e  $T_2$ ). Tal processo faz com que a magnetização nuclear gire de um ângulo  $\theta$ , dado por:

$$\theta = \gamma B_1 t_a = \omega_1 t_a$$

Originalmente a magnetização está em equilíbrio termodinâmico com um componente máximo no eixo  $z$ . Agora, ao solucionar as equações de Bloch considerando este pulso de curta duração, podemos então, desprezar o termo de relaxação nas equações de Bloch (2.90) durante a aplicação dos pulsos com  $\Delta\omega = 0$ . A magnitude da magnetização transversal para  $t = t_a$  é  $M_0 \text{sen}(\omega_1 t_a)$  onde  $M_0$  é a magnetização de equilíbrio termodinâmico na direção de  $B_0(z)$ . Portanto, para  $t \geq t_a$  a evolução do momento magnético após o pulso, desde (2.101) é:

$$M_x(t) = M_0 \text{sen}(\omega_1 t_a) \exp\left(-\frac{t-t_a}{T_2}\right) [\cos(\omega_0 t - \delta_0)]$$

onde  $\delta_0$  é o ângulo entre  $M_0 \text{sen}(\omega_1 t_a)$  e o eixo  $x$  após o pulso.

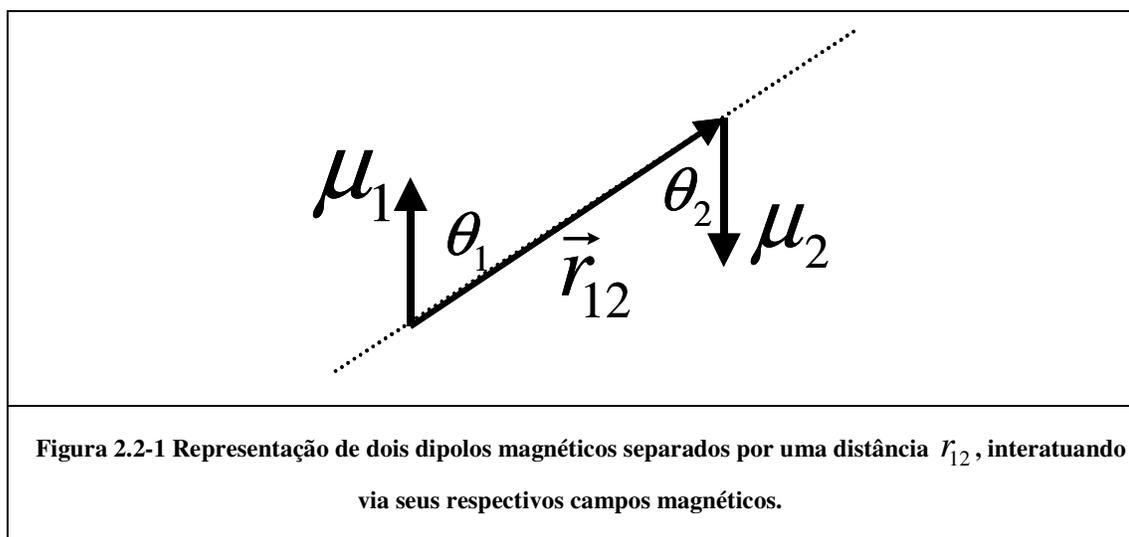
### Interação Dipolar

O campo magnético num determinado ponto  $\vec{r}_{12}$  devido a um dipolo magnético clássico  $\mu_1$  localizado na origem é dado por [31][42]:

$$\vec{B}_{12} = \frac{\mu_o}{4\pi} \left[ \frac{\vec{\mu}_1}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{r}_{12})}{r^5} \right] \quad (2.102)$$

onde  $r = \|\vec{r}_{12}\|$ . Este campo magnético é conhecido pelo nome de campo dipolar. Na Figura 2.2-1 representamos a interação de dois dipolos magnéticos, onde o momento magnético  $\mu_1$  produz um campo magnético  $B_{12}$  no sítio do spin 2 de momento magnético  $\mu_2$ ; portanto, o hamiltoniano pode-se reescrever como [4]:

$$H_{dd} = \frac{\mu_o}{4\pi} \left[ \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r^5} \right] \quad (2.103)$$



### 2.3. Perclorato de Amônio

A amostra estudada com nosso sistema é o perclorato de amônio,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Esta amostra foi escolhida neste estudo por suas características, pois ela não é uma amostra metálica e magnética e, ainda, foi muito utilizada na literatura. Por exemplo, extraímos da literatura que o perclorato de amônio é um bom candidato para ser condutor de prótons ou ser base para estes [43][44]. Condutores de corrente elétrica em estado sólido, onde os portadores de carga são os prótons,

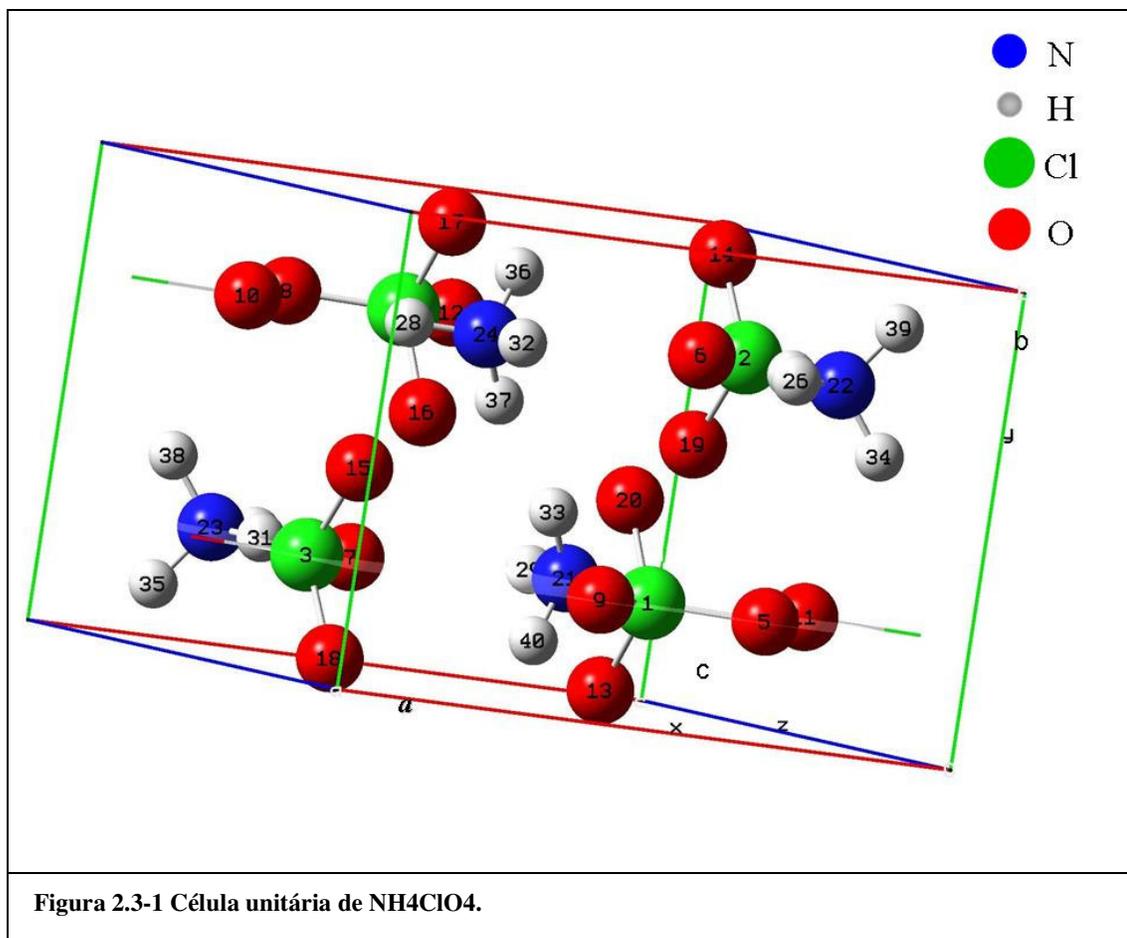
são sistemas relativamente importantes pelo fato de criarem expectativas de uso em baterias, sensores e outros instrumentos eletroquímicos. Por esta razão existe um crescente interesse nestes sistemas. Porém, diferente do que acontece em soluções eletrolíticas onde o processo de transferência com prótons ocorre com relativa facilidade, a transferência de prótons em muitos sólidos cristalinos é um processo muito raro de ser encontrado. Por conseguinte, condutores sólidos de prótons são de particular interesse científico pelo fato de essa condução ser um processo novo [45][46].

De fato uma classe particular de condutores de prótons em estado sólido tem recebido considerável atenção por causa de uma ampla variedade de características estruturais e dinâmicas. Muitos destes cristais podem experimentar transições de fase estrutural induzidas por temperatura e/ou pressão, e, em alguns casos pode ocorrer decomposição térmica com uma liberação simultânea de uma grande quantidade de energia. Entre os materiais que têm sido estudado intensivamente estão cristais de amônio e perclorato de amônio ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )[43][44].

Perclorato de amônio (PA) é um exemplo de um material termicamente instável que pode experimentar um processo de decomposição térmica a altas temperaturas, aproveita-se esta característica para aplicações em foguetes a propulsão, mísseis balísticos, transportadores espaciais, etc. [47][48][49].

Este sólido molecular tem sido estudado intensamente, inclusive o perclorato de amônio cristalino entre 150 K e temperatura ambiente foi estudado por RMN de campo alto. Por causa do íon amônio, que tem uma rara barreira à rotação que é muito baixa, tem-se estudado bastante o perclorato de amônio na literatura (valores da barreira de até 2,5kJ/mol) [25][50].

A estrutura cristalina do PA depende da temperatura, isto é, para temperaturas abaixo de 513 K, a célula unitária é ortorrômbica com grupo espacial  $P_{nma}$  acima desta temperatura, experimenta uma transformação de fase estrutural para uma cúbica simples com grupo espacial  $T_d^2 - F\bar{4}3m$ .

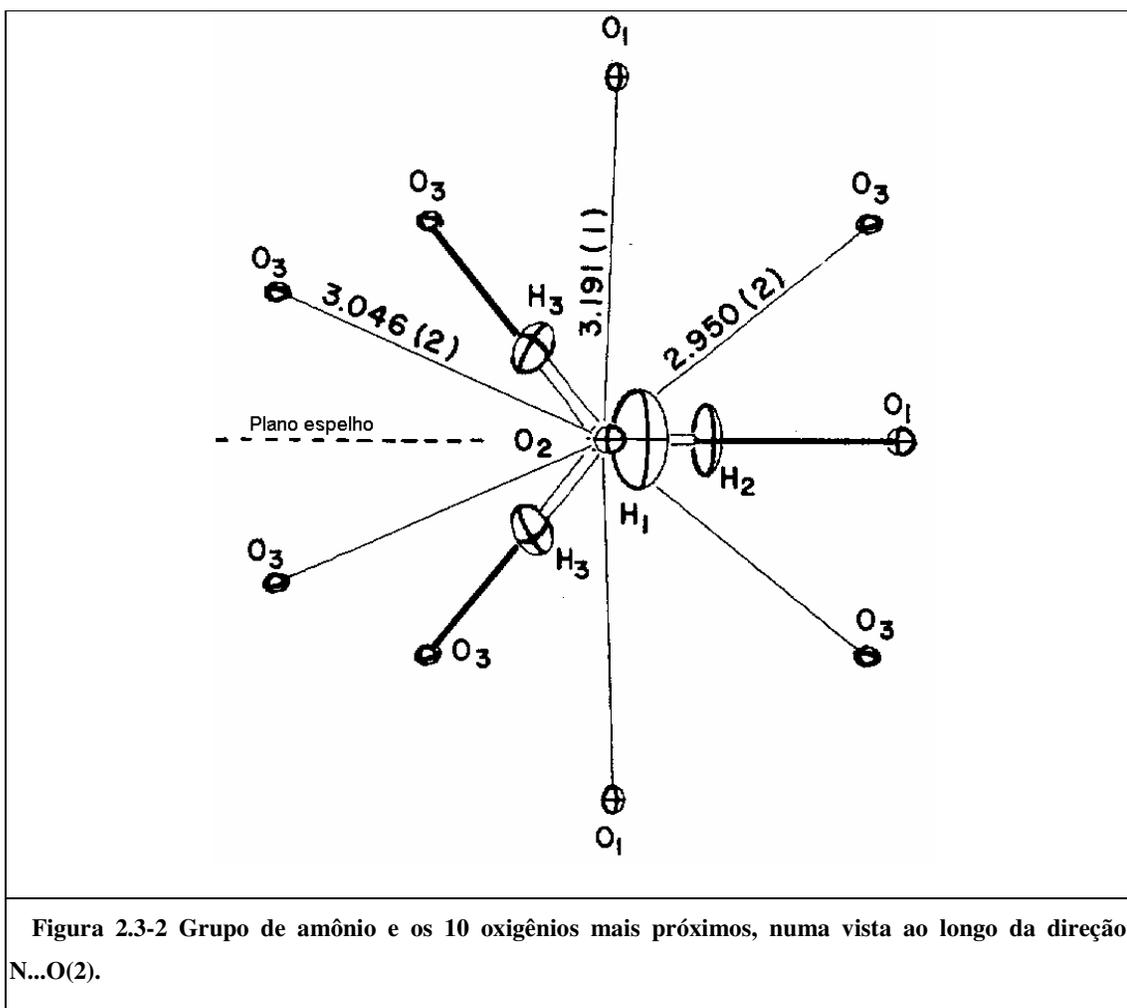


A estrutura cristalina do perclorato de amônio, à temperatura ambiente e a baixa temperatura é ortorrômbica ( $Z=4$ ) com grupo espacial  $Pnma$  [52]. Uma importante característica desta associação ortorrômbica é que o plano cristalográfico ( $ac$ ) que contém os átomos de Nitrogênio e Cloro é um plano especular, de modo que o eixo  $b$  do cristal deve ser o eixo principal do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) e da blindagem Nuclear (Figura 2.3-1).

A estrutura do perclorato de amônio (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>) é uma rede cristalina tridimensional de ligações pontes de hidrogênio entre os íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e os íons ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Cada grupo de Perclorato é cercado por sete grupos de amônio onde os comprimentos O—N são menores que 3,25 Å. Do mesmo modo, cada grupo de amônio é cercado por sete grupos de Perclorato. Dos sete vizinhos mais próximos de um grupo de amônio, quatro grupos de Perclorato são ligados ao amônio através de pontes de Hidrogênio N-H... O, um para cada átomo H.

O grupo  $\text{ClO}_4^-$  tem essencialmente uma estrutura tetraédrica como pode ser verificado a partir da Tabela 2.3-1. Os comprimentos das ligações Cl-O são  $1,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . E, os ângulos entre as ligações são  $109,5 \pm 1^\circ$ .

A verdadeira estrutura do amônio  $\text{NH}_4^+$  é muito difícil de ser determinada por causa da anisotropia extremamente grande do movimento vibracional. A estrutura observada do grupo de amônio por diferentes autores mostra um encolhimento muito pronunciado com respeito a uma estrutura tetraédrica ideal, mesmo a  $10 \text{ }^\circ\text{K}$  [51][52].



O grupo de amônio é primariamente ligado por quatro ligações de hidrogênio (ver Figura 2.3-2 e Tabela 2.3-1), das quais a ligação N-H(2)...O(1) é significativamente a mais forte que as outras três, com um comprimento H...O de  $1,89 \text{ \AA}$ , e é essencialmente linear. Os comprimentos H...O das outras três ligações

de Hidrogênio são aproximadamente de 2,00Å<sup>o</sup> para o N-H(1)...O(2), e 2,08Å para os dois restantes com ligações de simetria especular (N-H(3)...O(3)).

**Tabela 2.3-1** As posições no NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, na célula unitária: a=8,94 Å; b=5,89 Å; c=7,30 Å

Átomo	x	y	z
Cl	0,4246(2)	0,2500(-)	0,1931(2)
	0,4246(1)	0,2500(-)	0,1931(2)
O(1)	0,2941(3)	0,2500(-)	0,0757(3)
	0,2940(3)	0,2500(-)	0,0756(3)
O(2)	0,5584(3)	0,2500(-)	0,0838(3)
	0,5586(3)	0,2500(-)	0,0836(3)
O(3)	0,4212(2)	0,0506(3)	0,3085(2)
	0,4211(2)	0,0504(3)	0,3086(2)
N(2)	0,3184(2)	0,2500(-)	0,6727(2)
	0,3185(2)	0,2500(-)	0,6726(2)
H(1)	0,2187(8)	0,2500(-)	0,6194(11)
	0,2115(8)	0,2500(-)	0,6199(10)
H(2)	0,3069(8)	0,2500(-)	0,8112(8)
	0,3070(8)	0,2500(-)	0,8092(7)
H(3)	0,3757(7)	0,3845(10)	0,6314(8)
	0,3750(7)	0,3800(9)	0,6314(8)

Porém, uma característica importante é notada a este respeito; é a presença de um grupo de seis ligações com seus vizinhos ao redor de O(2) que não são do tipo Hidrogênio, como mostrado em [51] (Figura 2.3-3). O comprimento da ligação entre estes oxigênios O...O é menor que duas vezes o raio iônico

univalente do O-(3,53 Å), de modo que é formado um hemisfério denso de átomos de oxigênio ao redor de H(1), que o cobre como um “guarda-chuva”.

Este meio que parece algo uniforme para o átomo H(1) indica que a barreira de potencial restringindo as rotações para o átomo H(1) pode certamente ser menor que a barreira de H(2) e, provavelmente, menor que a barreira rotacional de H(3), portanto, esta rotação provavelmente tem um eixo preferencial que passa por H(2).

## Capítulo 3.

# Metodologia e Técnicas Usadas.

### 3.1. Introdução

Baseado em avanços recentes encontradas na literatura [11][23][25][36][53][54][55] o intuito inicial do projeto foi realizar experimentos de Ressonância Magnética a baixas frequências e campo magnético aplicado zero. Para isso foi estabelecida uma primeira etapa, de modo a tomar familiaridade com as técnicas e verificar a estabilidade, a blindagem e a resposta do sistema. Isto resultou em um arranjo experimental que permite medir resistividade elétrica em metais a baixas temperaturas sem contato elétrico. Esta ferramenta pode ser utilizada em amostras de alta condutividade elétrica ou de difícil conexão.

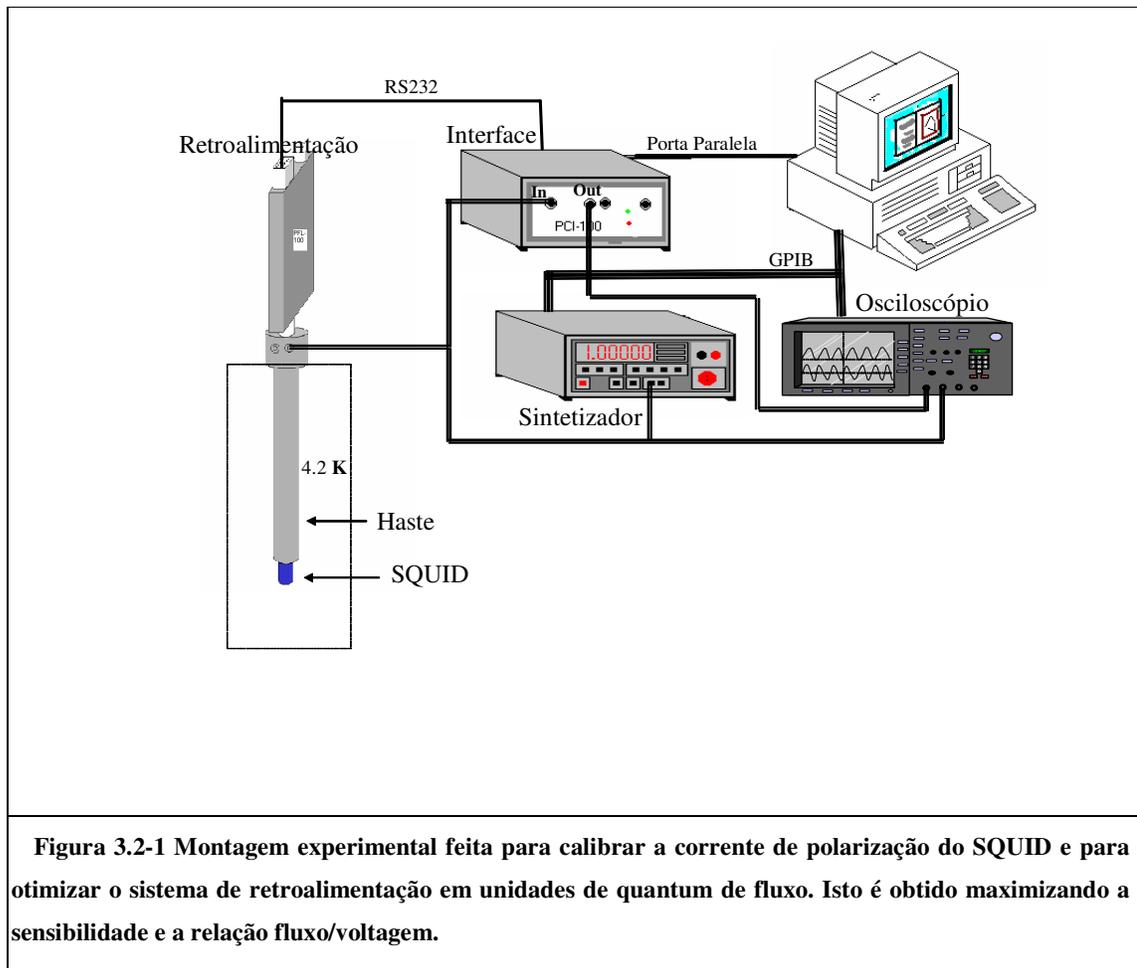
Posteriormente foi construído o sistema para medir a resposta da variação do momento magnético de amostras não metálicas à aplicação de pulsos magnéticos oscilantes que resultou na observação de oscilações do momento magnético no perclorato de amônio de frequência muito baixa, não encontrada na literatura. No próximo capítulo serão analisados e discutidos estes resultados.

### 3.2. SQUID DC como um detector

A montagem experimental descrita nesta seção teve por objetivo principal a calibração da corrente de polarização do SQUID com o objetivo de otimizar a sensibilidade (uma melhor resposta na relação sinal-ruído), aplicando campo magnético externo e adquirindo a amplitude do sinal detectado. Da mesma forma serve para calibrar o sistema de retroalimentação em unidades de quantum de

fluxo. Também permite avaliar a sensibilidade dos parâmetros envolvidos quando mudamos as condições do experimento.

O sistema SQUID implementado consta de três componentes básicos. Como se pode verificar na Figura 3.2-1, adicionalmente a estes três componentes nesta montagem incluímos um sintetizador de sinais e um osciloscópio, que são controlados por um computador via interface GPIB.



Os três componentes são os seguintes:

1. O sensor SQUID DC de nióbio de baixa temperatura crítica, modelo S165C da Conductus. O SQUID que utilizamos é classificado, por tipo de acoplamento, como Tipo II, ver Tabela 3.2-1.

2. Um circuito de retroalimentação programável, modelo PFL-100.

3. Um módulo de condicionamento de sinal, modelo PCI-100.

Tabela 3.2-1.- Classificação do SQUID por tipo de acoplamento.

Acoplamento ( $\mu\text{A}/\Phi_0$ )	Tipo de SQUID	Entrada de teste
50	Tipo II	$100\mu\text{A}/V_{in}$

O sensor SQUID DC fica mergulhado em hélio líquido, dentro de um criostato, e é instalado na extremidade de um *insert*. Para otimizar o consumo de hélio durante sua operação, o aparato foi construído em aço inox, devido a este material apresentar baixa condutividade térmica. Na extremidade superior do *insert* é instalado o sistema de retroalimentação (PFL-100). A peça mecânica onde fica instalado o sistema de retroalimentação é feita de latão. Esta peça tem quatro BNCs (de  $50\Omega$ ) que podem ser utilizados para aplicar pulsos magnéticos oscilantes, pulsos magnéticos não oscilantes e para aplicação de sinais de testes. Note-se que o *insert* é feito de metal e consiste na primeira blindagem para interferências de rádio frequência.

Os principais parâmetros a serem considerados para otimização do SQUID nesta montagem são as seguintes:

- a) Corrente de polarização no anel do SQUID DC, que deve ter um valor um pouco acima do dobro da corrente crítica de uma junção Josephson do SQUID DC (ver Capítulo 2 seção 2.1).
- b) Amplitude de corrente de modulação para a detecção síncrona, com frequência de 256 kHz que é fornecida pelo oscilador (Figura 3.2-2).

O procedimento que explicaremos a seguir, tomando em conta os dois parâmetros acima (a) e (b) é usado para calibrar a amplitude do sinal de saída, em nível de tensão, do SQUID em unidades de quantum de fluxo. Este procedimento deve ser efetuado sempre que mudamos a bobina de detecção  $L_p$ , que é de nióbio e supercondutora, à temperatura que é realizado o experimento. O acoplamento entre a bobina de detecção e o SQUID varia em função de sua indutância, acarretando em variação na relação fluxo/voltagem quando mudamos a

bobina de detecção. Outros parâmetros que influenciam na relação fluxo/voltagem são a amplitude de corrente de modulação (item **b** descrito acima), a escala e a constante de tempo do circuito de realimentação.

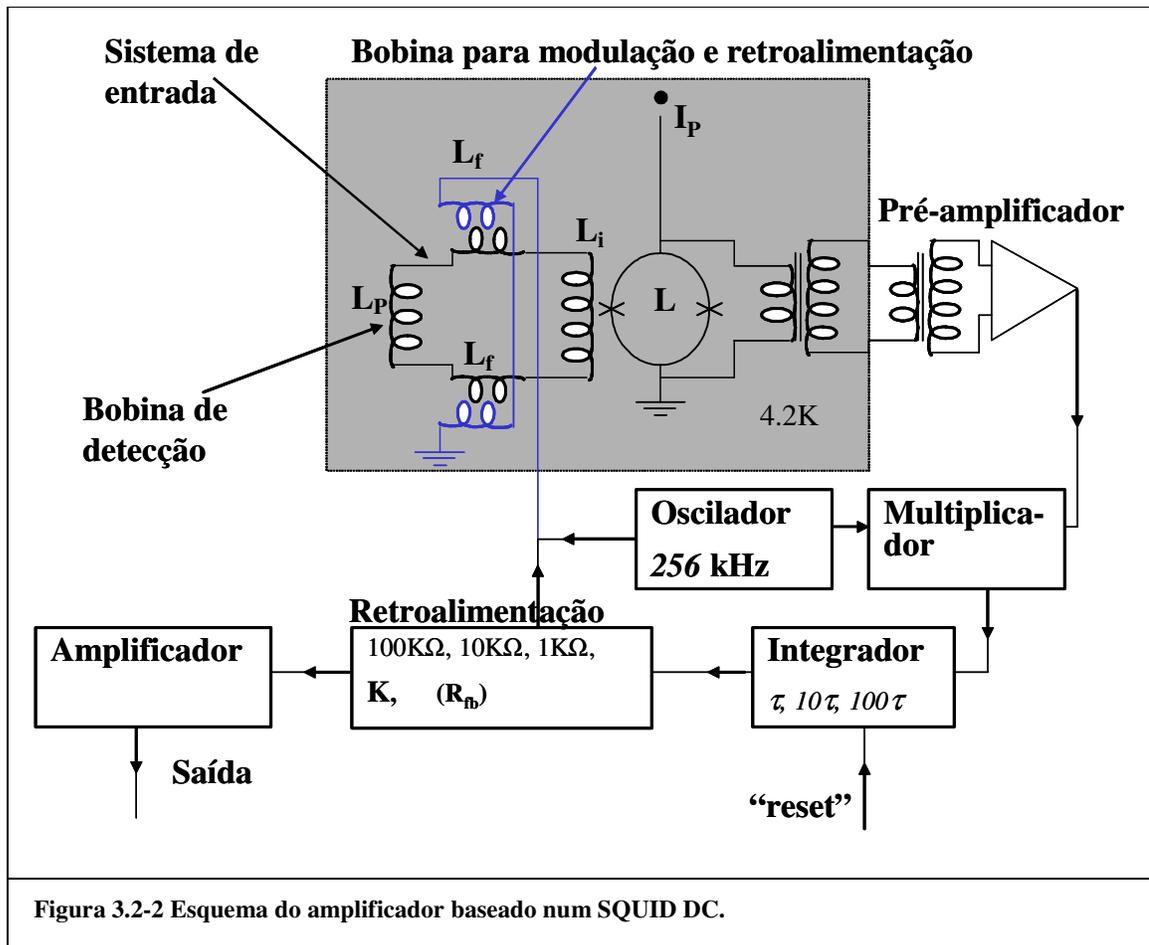
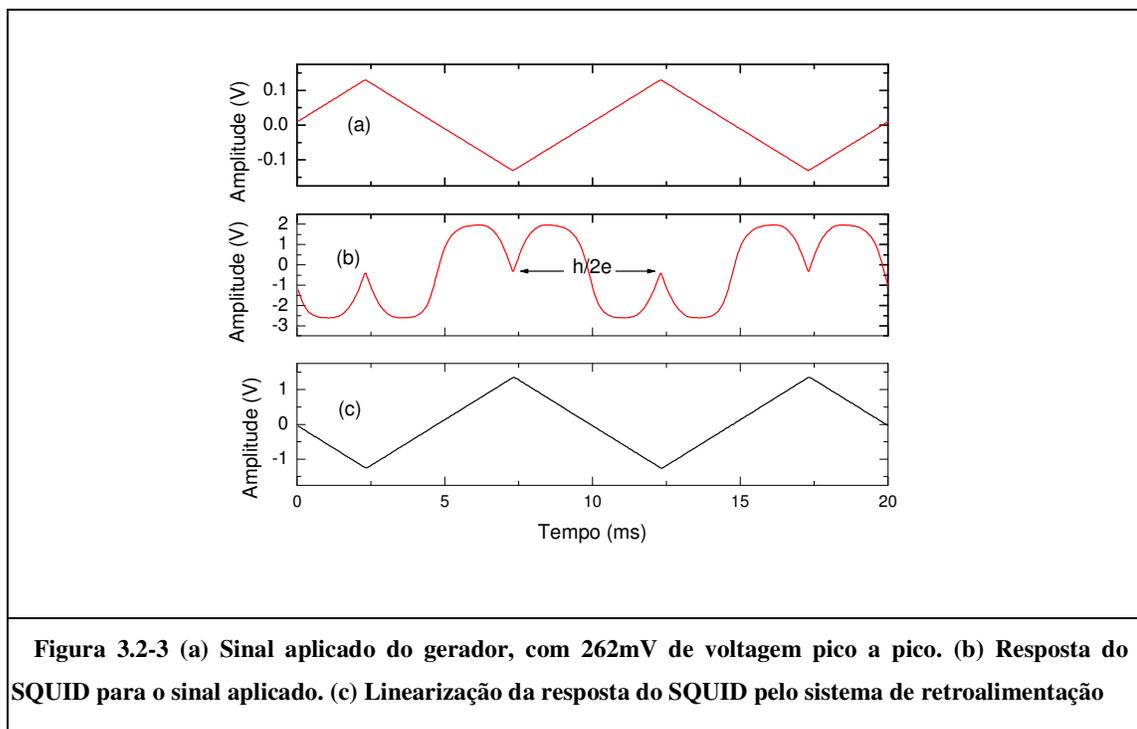


Figura 3.2-2 Esquema do amplificador baseado num SQUID DC.

A calibração em unidades de quantum de fluxo é efetuada com o sistema de realimentação desligado (*OFF*) e com a bobina  $L_P$  de detecção em curto (Figura 3.2-2). Utilizando um gerador de sinais modelo HP8116A, aplicamos um sinal de forma triangular (Figura 3.2-3 (a)), de 100 Hz e amplitude pico a pico de 262 mV por meio de um circuito atenuador, através de um resistor em série com a bobina de retroalimentação de 10 k $\Omega$ . Deste modo obtemos uma corrente de 100 $\mu$ A por volt aplicado, por meio da entrada ( $I_n$ ) do módulo de condicionamento de sinal PCI-100 (Figura 3.2-1), que excita a bobina de retroalimentação  $L_f$  (Figura 3.2-2).

A corrente na bobina  $L_f$  induz uma corrente no circuito de entrada. A corrente no circuito de entrada induz um fluxo magnético no anel do SQUID, através da bobina  $L_i$ . Por sua vez, qualquer variação de fluxo é convertida em variação da amplitude da diferença de potencial sobre o SQUID.

O sinal de referência que permite obter um quantum de fluxo que caracteriza o nosso módulo de condicionamento de sinal tem como valor de amplitude pico a pico 262 mV. Este valor é obtido incrementando a amplitude do sinal aplicado, até resultar no osciloscópio (Figura 3.2-3 (b)), em um período no sinal senoidal de saída do módulo de condicionamento de sinal. Deste modo é obtida a excitação equivalente a um quantum de fluxo.

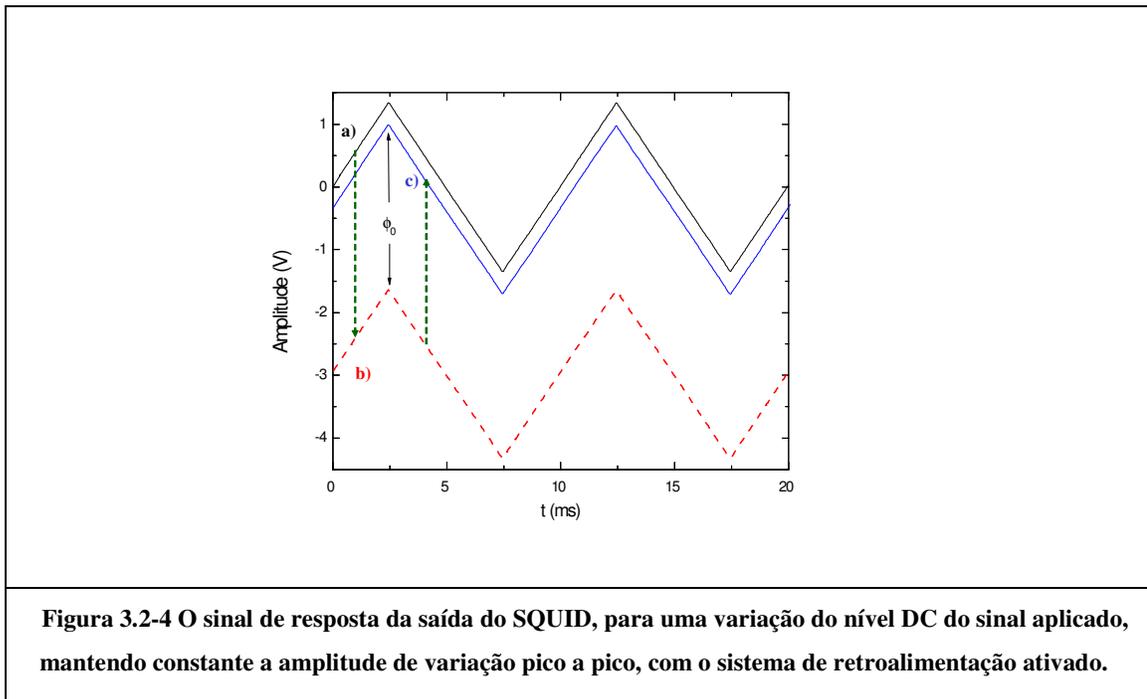


Uma vez obtido o quantum de fluxo, procuramos maximizar a sensibilidade e a relação de fluxo/voltagem (Figura 3.2-3(b)) variando a corrente de polarização  $I_p$  do SQUID, como descrito no capítulo anterior.

Ao aplicar à entrada ( $I_n$ ) do módulo de condicionamento de sinal, através do divisor de corrente, um sinal de excitação 262 mVpp, circula uma corrente de 26,2  $\mu$ A na bobina de retroalimentação que corresponde a uma variação de um

quantum de fluxo. Este sinal captado pelo SQUID dá como resposta (Figura 3.2-3(b)) uma variação de voltagem que é uma função periódica senoidal do quantum de fluxo como foi visto no capítulo anterior.

O sinal de resposta de saída do SQUID é periódico (Figura 3.2-3(b)), torna-se necessário a sua linearização. Este processo é obtido através da ativação do circuito de retroalimentação (*OM*), presente no diagrama de blocos da Figura 3.2-2. Com o circuito de retroalimentação ativado, uma corrente de retroalimentação é calculada e re aplicada ao circuito de entrada através da bobina de modulação e retroalimentação  $L_f$ , de modo a compensar qualquer variação de fluxo no SQUID. Deste modo, o SQUID atua como um detector de zero. O valor da medida corresponde ao sinal de retroalimentação, que é linearmente proporcional ao fluxo induzido pelo sinal de entrada devido à bobina de detecção  $L_p$ . O resultado dessa operação (Figura 3.2-3(c)) corresponde a uma variação de tensão cuja calibração anterior nos permite apresentar o resultado em unidades de  $V / \Phi_0$ . Em outras palavras, usando os valores obtidos anteriormente para nosso sistema de condicionamento de sinal, uma variação de um quantum de fluxo no SQUID corresponde a uma variação de amplitude de 2,62 V na saída do circuito de detecção.



É importante ressaltar que sistema de retroalimentação não mede o valor absoluto do fluxo aplicado, mas sim seu valor relativo deste. Para ilustrar este conceito apresentamos o seguinte experimento (Figura 3.2-4): aplicamos um fluxo magnético variável no tempo na forma triangular através da entrada (**In**) do módulo de condicionamento de sinal. Mantendo constante a amplitude pico a pico do fluxo magnético triangular aplicado, com o sistema de retroalimentação ativado, e variando o nível DC do sinal. A curva em preto na Figura 3.2-4 (a) corresponde a um nível DC de 0,0 V e a curva em tracejado na Figura 3.2-4 (b) corresponde a um nível DC de 0,3 V. O sinal intermediário obtido na Figura 3.2-4 (c) é observado depois de ter sido aplicado um *reset* ao SQUID mantendo o nível 0,3 V aplicado e resulta da incapacidade do circuito de retroalimentação compensar o *offset* pré-existente.

### **3.3. Sistema de medida de resistividade elétrica sem contato**

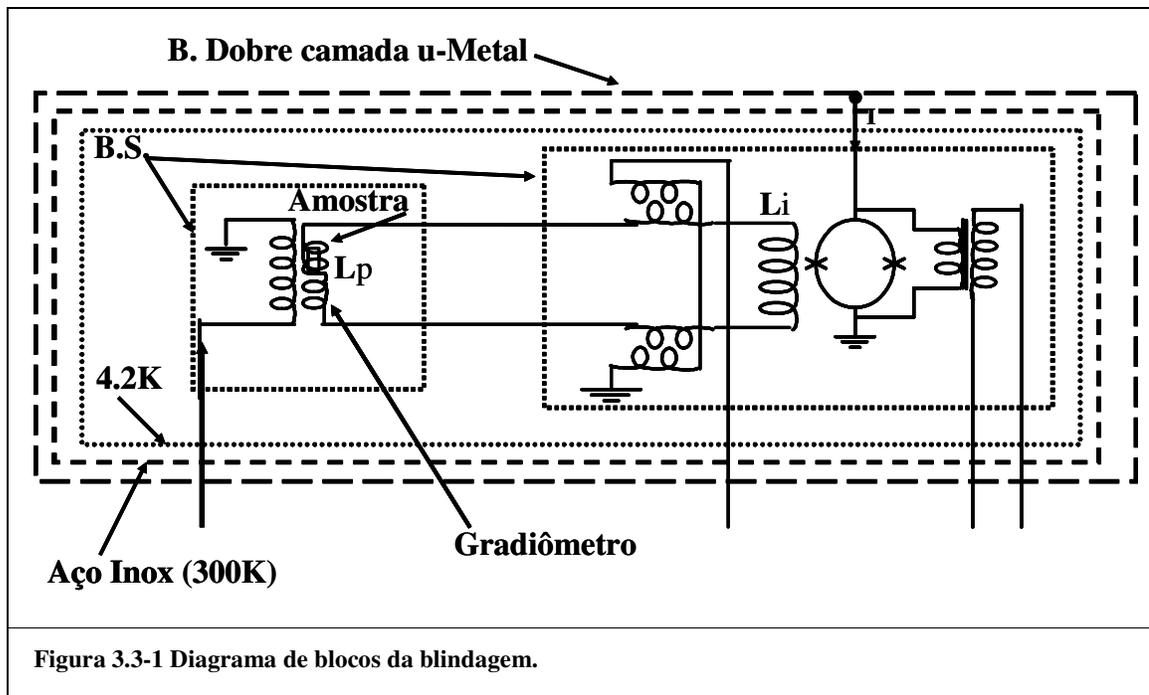
#### **3.3.1. Introdução**

Este sistema de medida foi implementado na primeira parte deste trabalho. Esta estratégia foi devida a sua relativa simplicidade em relação ao sistema de medida de excitação magnética pulsada descrita na seção 3.4 e uma etapa preliminar para o teste e caracterização de vários elementos necessários para o desenvolvimento deste. Tais como blindagens, sistema de entrada, configuração do hardware e software, que são descritas nas próximas seções.

A intensidade do pulso de campo magnético que se aplica na amostra metálica para medir a resistividade da amostra pode ser muito pequena (da ordem de nT).

#### **3.3.2. Blindagem**

A bobina de detecção  $L_p$  acoplada ao SQUID é da ordem 1 cm. O efeito do ruído relacionado às interferências magnéticas e eletromagnéticas se torna muito mais significativos, quando comparado ao efeito de bobinas de detecção da ordem de 10 micrometros.

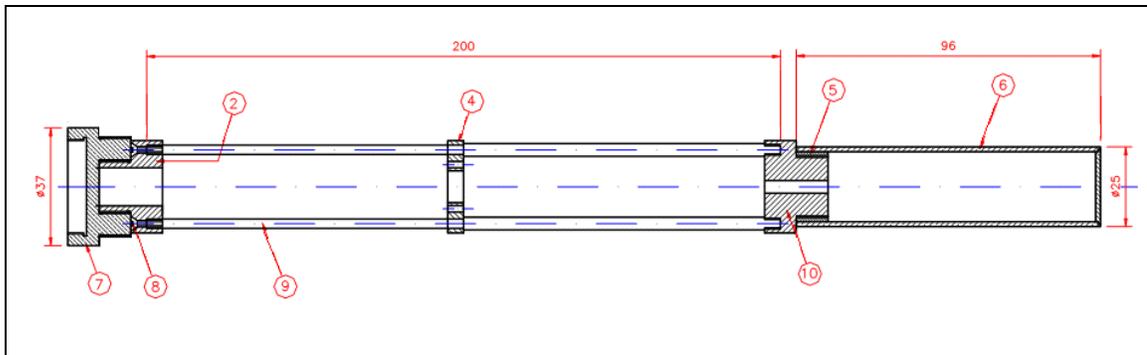


Como nesta montagem a bobina de detecção é de 8,5 mm de diâmetro, os problemas de interferência eletromagnética magnética externa, provenientes de variações do campo magnético terrestre, rede elétrica, equipamentos eletrônicos do laboratório e vibração mecânica devem ser minimizados. Porém, em vez de classificar o ruído externo por meio de suas fontes, é mais conveniente classificar por sua faixa de frequência: ruído eletromagnético de baixas frequências, ruído eletromagnético de frequência intermediária e ruído eletromagnético de altas frequências. O diagrama de blocos mostrada na figura 3.3-1 mostra a blindagem construída para minimizar o ruído externo de baixas frequências a altas frequências. Com este intuito descrevemos os três tipos de blindagens utilizados:

1. Uma das blindagens eletromagnéticas é de aço inox. Esta consiste no criostato para hélio líquido e está aterrada. Esta blindagem só é efetiva para ondas eletromagnéticas de altas frequências e atenua frequências intermediárias.
2. Para minimizar os efeitos de interferência eletromagnética de frequências baixas, foram construídos dois cilindros de u-metal como blindagem. Estes dois cilindros são colocados de forma a cobrir o criostato e são concêntricos. Além dos cilindros foi feito um disco de

u-metal que serve como tampa inferior para os cilindros concêntricos. O u-metal é uma liga metálica magneticamente mole, que tem alta permeabilidade magnética. Esta blindagem atua redirecionando as linhas de fluxo magnético para o interior do u-metal. Aumentado a densidade de fluxo magnético no interior das paredes do cilindro feitas de u-metal. Campos magnéticos DC e campos magnéticos de baixa frequência são redirecionados para interior das paredes das blindagens, deixando o interior do cilindro com baixa densidade de fluxo magnético. Por outro lado, no espaço entre a garrafa térmica e a primeira blindagem de u-metal é preenchido com espuma, este espaço é da ordem 0,6 cm. O espaço entre a primeira blindagem de u-metal e a segunda blindagem de u-metal é da ordem de 1,5 cm e preenchido com isopor. A espuma e o isopor são colocados com razoável pressão, para estabilizar mecanicamente a estrutura, e servem também, para minimizar as vibrações mecânicas.

3. A blindagem magnética descrita acima serve como um atenuador magnético de 17,5 dB no centro do cilindro. Este valor foi calculado medindo o valor médio do campo magnético terrestre no laboratório, que é da ordem de  $15 \mu\text{T}$  (no eixo perpendicular ao chão) e o valor no interior da blindagem da um valor de  $2 \mu\text{T}$ . Este valor é aproximadamente 10 vezes inferior do valor do campo magnético fora da blindagem, resultando em uma atenuação de 87%. O campo magnético foi medido com um *fluxgate* da Quantum Desing. O valor de  $2 \mu\text{T}$  é um valor muito acima da sensibilidade do SQUID, por isso foi necessário construirmos uma blindagem supercondutora de nióbio em forma cilíndrica e fechada em uma das extremidades. No interior desta blindagem se encontra a bobina de excitação e a bobina de detecção (da Tabela 3.3-1). Temos estimado que a atenuação desta blindagem supercondutora ao campo magnético externo seja da ordem de 80 dB.



**Figura 3.3-2.- Partes da blindagem e suporte para a blindagem: 2) suporte principal de latão; 4) suporte para o SQUID de PVC; 5) Bucha de acrílico; 6) Blindagem de nióbio; 7) Acoplamento de nióbio; 9) Haste de acrílico; 10) Suporte de acrílico. As unidades das medidas de comprimento estão em milímetros.**

Para minimizar, ou atenuar, os efeitos devido a vibrações mecânicas, o criostato é fixado a uma base de madeira e espuma densa. Em um arranjo com camadas de madeira, espuma densa e madeira.

Em relação à interferência eletromagnética podemos resumir que como resultado das blindagens construídas, a intensidade do campo magnético terrestre no espaço da amostra, que inicialmente era de  $15 \mu\text{T}$  é atenuado para aproximadamente 200 pT.

Em adição a estes elementos de blindagem, a bobina de detecção é construída na configuração de um gradiômetro de primeira ordem, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 3.3-1.

**Tabela 3.3-1 Parâmetros associados à bobina de detecção.**

Diâmetro das bobinas (mm)	Distância entre as bobinas (mm)	Número de espiras da bobina (a) levogiro	Número de espiras da bobina (b) dextrogiro	Tipo de bobina	Indutância (nH)
8,50	14;0	2	2	Gradiômetro de primeira ordem	145

### 3.3.3. Bobina de detecção - gradiômetro de primeira ordem

O procedimento de calibração do sistema, descrito anteriormente na seção 3.2 é realizado com os terminais de entrada em curto (ausência da bobina  $\mathbf{L}_p$ ). Nesta seção abordaremos a montagem e inclusão no circuito da bobina de detecção  $\mathbf{L}_p$ . Esta bobina é confeccionada com fio de nióbio e apresenta uma temperatura de transição ao estado supercondutor de 9,2 K. Importante enfatizar a importância do circuito de entrada ser supercondutor, devido ao fato que a modulação do fluxo do SQUID é realizada através do circuito de entrada acoplado ao SQUID. O acoplamento do sinal que queremos medir e o SQUID é efetuado através do circuito de entrada denominado transformador de fluxo (Figura 3.2-2). Neste caso o transformador de fluxo consiste de quatro bobinas supercondutoras: uma bobina  $\mathbf{L}_p$  para detectar o sinal, outra bobina  $\mathbf{L}_i$  para acoplar o sinal ao SQUID via a indutância mútua  $M_i = k\sqrt{\mathbf{L}_i\mathbf{L}}$ , onde  $\mathbf{L}$  é a indutância do SQUID mais duas bobinas  $\mathbf{L}_f$  de retroalimentação, como se mostra na Figura 3.2-2.

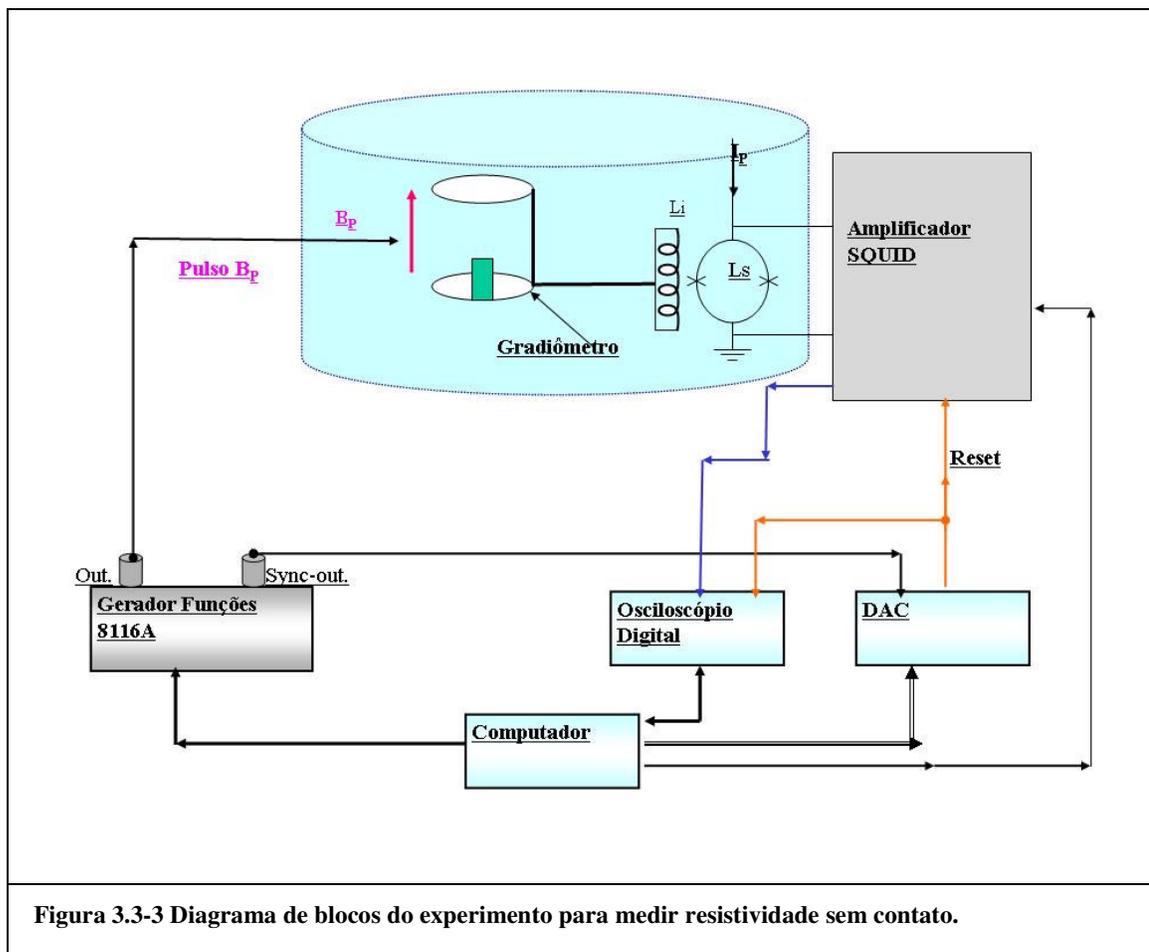
O SQUID, a bobina  $\mathbf{L}_i$  e as bobinas  $\mathbf{L}_f$  se encontram dentro de um cilindro de nióbio que atua como mais uma blindagem supercondutora dedicada ao SQUID. Para acoplar o sinal da amostra ao circuito do transformador de fluxo é construída a bobina de detecção  $\mathbf{L}_p$ , em uma configuração gradiométrica. Esta configuração consiste em duas bobinas iguais ligadas em série, porém, com suas espiras enroladas em sentido contrário. Deste modo a ação de um campo magnético externo aplicado às duas bobinas induz correntes de módulo igual, porém, de sentido contrário, que se anulam. Um gradiente de campo, ou o sinal induzido por uma amostra magnética localizado em uma das bobinas do gradiômetro, provoca um desbalanceamento da corrente. Isto implica em certa insensibilidade ao campo magnético externo aplicado.

Para estimar o valor ótimo de  $L_p$ , devemos lembrar que o SQUID não mede a variação do fluxo magnético da amostra  $\Delta\phi_e$  diretamente, mas sim a variação do fluxo magnético  $\Delta\phi$  associado ao circuito do transformador de fluxo. A variação do

fluxo magnético  $\Delta\phi_e$  produz uma variação de corrente  $\Delta I_i$ , para anular o fluxo magnético  $(L_i + L_p + 2L_f)\Delta I_i = \Delta\phi_e$ . Por sua vez esta corrente  $\Delta I_i$  produz uma variação de fluxo magnético  $\Delta\phi$  no SQUID:

$$\Delta\phi = M_i\Delta I_i = k \left( \frac{L_i L}{(L_i + L_p + 2L_f)^2} \right)^{1/2} \Delta\phi_e \quad (2.104)$$

Onde  $M_i$  é a indutância mútua entre a bobina de entrada  $L_i$  e a indutância  $L$  do SQUID (150pH), e  $k$  é a constante de acoplamento.



Maximizando a expressão (2.104) encontramos que  $L_p = L_i + 2L_f$ . Deste modo, para uma bobina de entrada  $L_i = 165\text{nH}$  e um valor de indutância da bobina de retroalimentação  $L_f = 70\text{pH}$ , obtemos o valor de  $L_p$  aproximadamente  $166\text{nH}$ .

O transformador de fluxo supercondutor tem uma banda plana em uma grande faixa de freqüências. O sistema fica limitado devido à curva de resposta da eletrônica de condicionamento e amplificação do sinal. Em princípio a característica do transformador de fluxo é outra vantagem para detecção de freqüências de ressonância. Isto indica que a performance em freqüência do sistema, pode ser muito melhorada, com o desenvolvimento desta eletrônica que no nosso nos limita a uma banda de freqüência de 50 kHz.

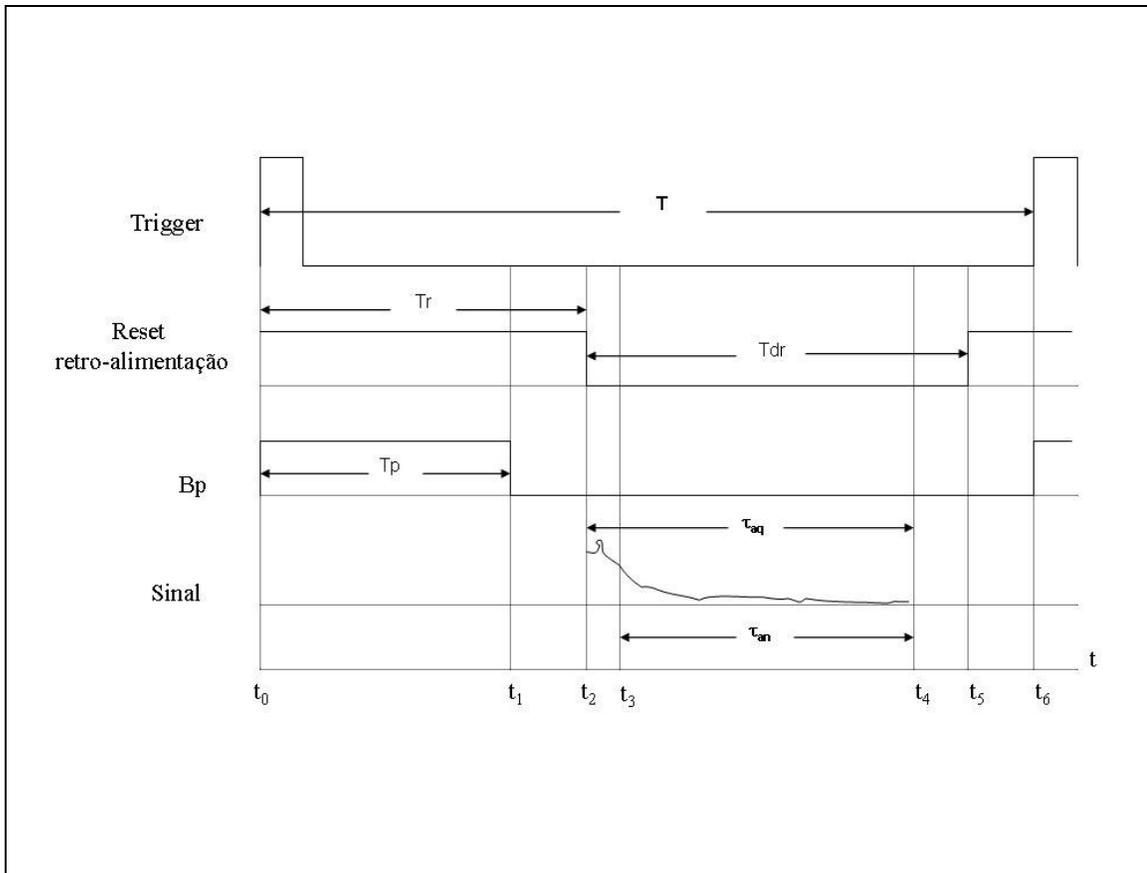
### 3.3.4. Software e hardware

O programa de controle desenvolvido para este sistema de medida é feito em LabVIEW. Esta linguagem foi escolhida por ser dedicada à instrumentação e ter uma excelente interface com o usuário. O programa para a automação e aquisição de dados permite ao usuário ajustar os seguintes parâmetros:

- a) Largura do pulso ( $T_p$ ).
- b) Amplitude do pulso ( $B_p$ ).
- c) Tempo de repetição do pulso ( $T$ ).
- d) Número de medidas a serem feitas ( $n$ ).
- e) Intervalo de tempo em que fica habilitado o *reset* ( $T_r$ ).
- f) Intervalo tempo em que fica desabilitado o *reset* ( $T_{dr}$ ).

O amplificador SQUID é controlado por uma seqüência temporal mostrada na Figura 3.3-4, para o tempo  $t=0$  se inicia o primeiro pulso *trigger* de referência na borda de subida gerado pelo gerador HP 8116A, que é enviado à placa PCI-1200. A placa PCI-1200 na configuração de *trigger* externo implementada aqui, gera por default 5 V, portanto, o que se controla é o tempo que ficara no estado de 5 V a partir do pulso *trigger* de referência desde a borda de subida e depois volta ao estado de 0 V. O intervalo de duração em que o pulso enviado ao reset da retroalimentação, controla portanto o tempo que o sistema de retroalimentação fica desabilitado. No instante de tempo  $t=0$  o gerador HP 8116A também dá início ao pulso magnético DC com amplitude  $B_p$  que se aplica à amostra, que é configurado para dar inicio na borda de subida e ao tempo  $t=t_1$  que finaliza a aplicação do

pulso. Durante o intervalo de tempo **tp**, o sistema de retroalimentação é desligado. No tempo  $t=t_1$ , mesmo com o pulso desligado o sinal residual induzido pelo pulso ainda muda muito rapidamente, isto faz com que o sistema de retroalimentação do SQUID não possa acompanhar o sinal. Em consequência disso este satura. Depois de um tempo  $\tau_0$  a derivada do sinal induzido é menor que o máximo que o sistema de retroalimentação consegue responder. Ao tempo **t2** maior que  $tp + \tau_0$  a saída da placa PCI-1200 é configurada para mudar de 5 V para 0V, habilitando o sistema de retroalimentação. Neste sistema onde aplicamos muitos baixos campos (da ordem de centenas de pico Teslas) o tempo  $\tau_0$  varia entre 15  $\mu$ s a 100  $\mu$ s depende da intensidade dos pulsos e após o tempo **t2** começa a aquisição de dados. O tempo de aquisição  $\tau_{aq} = t_4 - t_2$  é configurado pelo tempo de aquisição do osciloscópio que deve ser menor que o intervalo **Tdr** =  $t_5 - t_2$ . O tempo **Tdr** é o intervalo de tempo que na saída da placa PCI-1200 é 0 V, que enviada à entrada do *reset*, por tanto é o intervalo de tempo que fica habilitado o sistema de retroalimentação. O tempo  $\tau_{an} = t_4 - t_3$  é o intervalo tempo de análises da curva e o tempo **t3-t2** é o tempo que o sistema de retroalimentação demora acompanhar o sinal. Esta parte do sinal é excluída da análise. Durante o intervalo de tempo  $t = Tr + Tdr$  a saída da placa PCI-1200 é configurada para o estado de 5 V, que é enviada à entrada do *reset*, inabilitando o sistema de retroalimentação e se preparando para o ciclo seguinte.



**Figura 3.3-4** Seqüência temporal dos pulsos e parâmetros importantes; tempo de aquisição ( $\tau_{aq}=t_4-t_2$ ); tempo de análise ( $\tau_{an}=t_4-t_3$ ); tempo de repetição da seqüência ( $T=t_6-t_0$ ); largura do pulso ( $T_p=t_1-t_0$ ); amplitude do pulso ( $B_p$ ); Largura de tempo que fica habilitado o “reset” ( $T_r=t_2-t_0$ , tempo que fica desabilitado o sistema de retroalimentação); Largura de tempo que fica desabilitado o “reset” ( $T_{dr}=t_5-t_2$ , que fica habilitado o sistema de retroalimentação).

O programa também serve para visualizar o resultado em tempo real, gravando os dados em disco para processamento posterior e faz uma pré-análise calculando a constante de decaimento exponencial. O software desenvolvido controla e realiza a leitura dos equipamentos, via protocolo GPIB. O software utiliza também uma placa PCI da *National Instruments* modelo PCI-1200. Desta placa utilizamos o circuito integrado 82C53 (grupo de contadores), que tem três contadores independentes de 16 bits para sincronizar o *reset*.

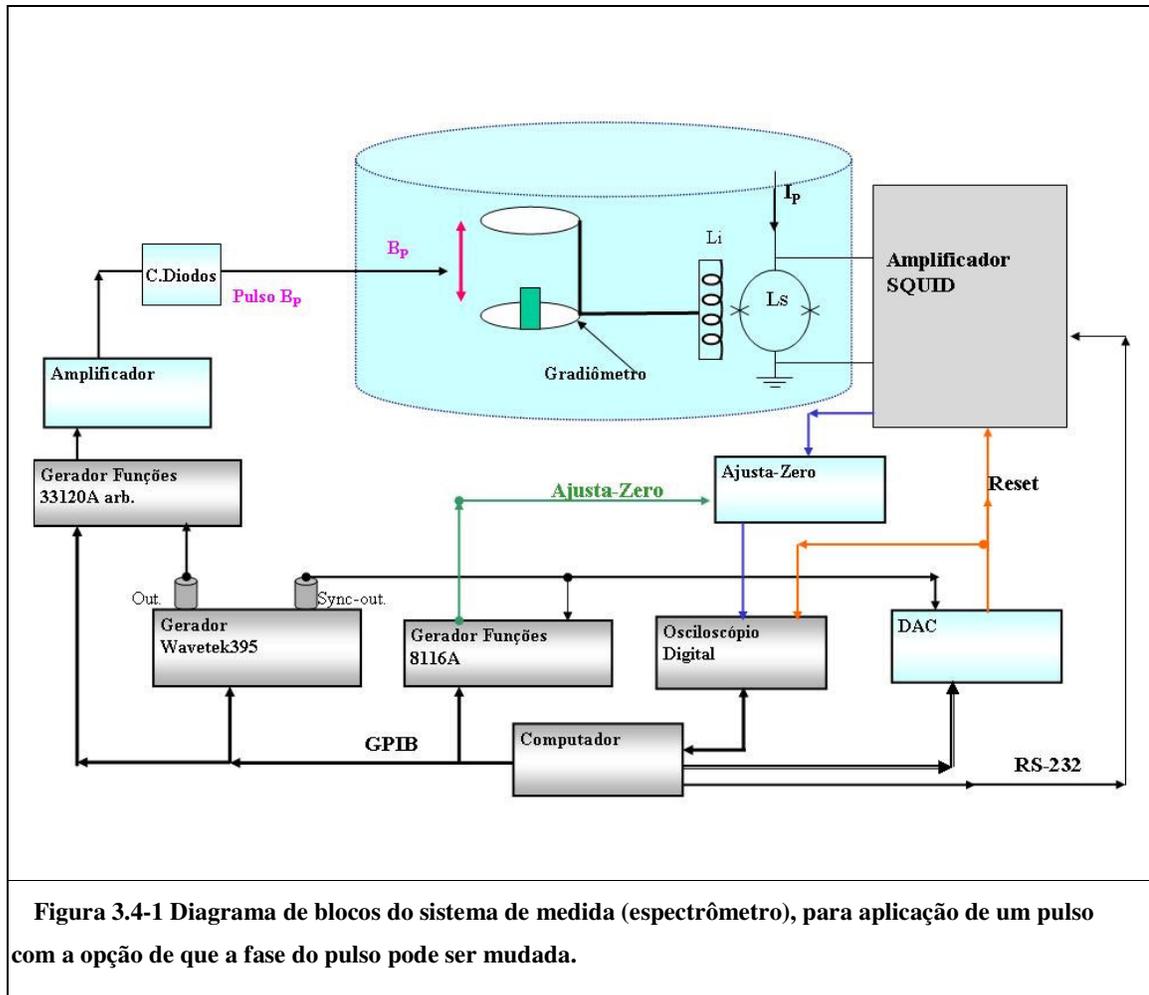
## **3.4. Espectrômetro baseado no SQUID DC**

### **3.4.1. Introdução**

Este sistema de medida também foi projetado e construído de modo que viabilizassem a observação de oscilações magnéticas muito fracas e de baixa frequência.

Antes de explicar este sistema de medida, faremos algumas comparações no que diz respeito à parte da blindagem eletromagnética com o sistema de medida anterior (seção 3.3, resistividade sem contato), com o objetivo de deixar claro a otimização desta parte do sistema, e seu efeito para melhoria da relação sinal ruído.

- a) No sistema de medida anterior são aplicados campos magnéticos DC da ordem de 50 pico tesla a 1 nano tesla por períodos da ordem 0,1 segundos e depois esses campos são subitamente desligados. Neste sistema de medida aplicaremos campos magnéticos oscilantes da ordem de micro tesla, em um curto intervalo de tempo em relação ao tempo de repetição da seqüência (da ordem de dezenas de micro segundos a centenas de micro segundos). Devido ao incremento da intensidade do campo magnético oscilante que se aplicam neste sistema de medida, os problemas de estabilidade do sistema de retroalimentação são aumentados.
- b) Por outro lado, no sistema anterior, o sinal de interesse proveniente dos elétrons livres é muito grande, em relação ao sinal nuclear. Por isso tivemos que melhorar ainda mais a blindagem eletromagnética contra as interferências eletromagnéticas.

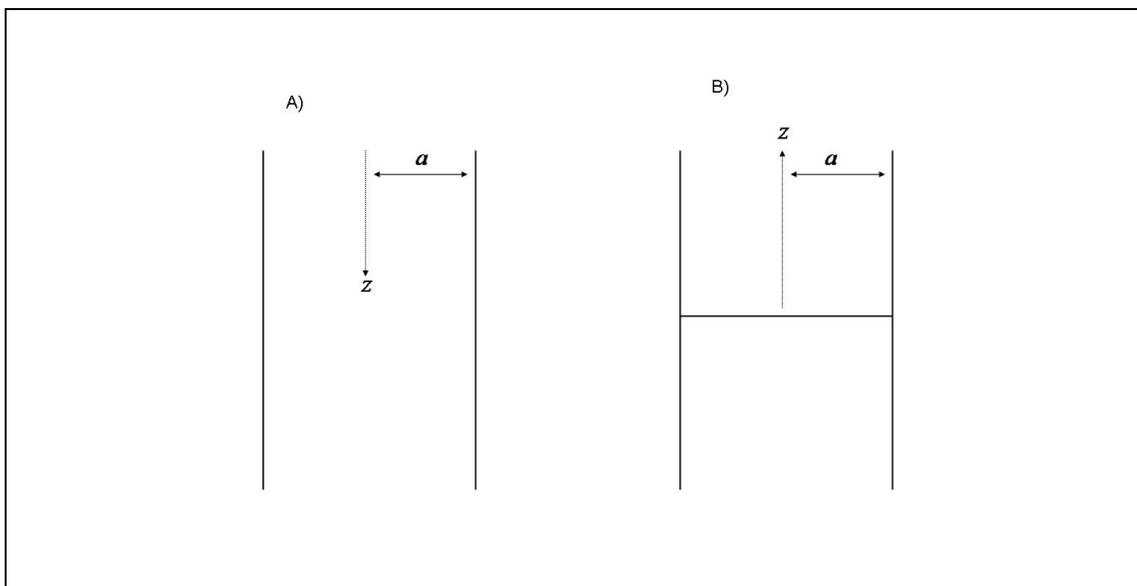


### 3.4.2. Blindagem

Na Figura 3.4-1 é mostrado o diagrama de blocos do hardware do sistema de medida implementado. Cabe lembrar que o objetivo é observar oscilações do momento magnético após aplicação de pulsos magnéticos oscilantes em amostras não metálicas. Como o nível de sinal a ser medido é muito baixo, foi preciso aperfeiçoar o ambiente magnético (minimizar o ruído) em que se encontram a bobina de detecção e o detector SQUID. Para isto, foram tomados cuidados especiais para construção da blindagem supercondutora (Figura 3.4-5), do suporte do SQUID e também o tipo de material utilizado dentro da blindagem. Evitamos qualquer tipo de metal em estado normal dentro da blindagem supercondutora, pois criaria interferências não desejadas para este sistema. Especialmente, pelo

fato de que o sinal das correntes de Foucault pode ser muito maior que a sensibilidade do SQUID. Podendo inclusive levar à saturação do SQUID por um tempo relativamente longo. Isto depende principalmente: da intensidade do pulso magnético, das dimensões do metal e a distância em que se encontra o metal da bobina de detecção. A blindagem magnética implementada é de nióbio. As hastes desta blindagem são de fibra de vidro (Figura 3.4-5 (9)), pois este material é não metálico, apresenta alta resistência mecânica (próxima a do aço) e baixa condutividade térmica (muito menor que do aço). A bobina de detecção é de nióbio e os parâmetros desta bobina estão na tabela (Tabela 3.3-1). A bobina se encontra dentro da blindagem magnética como ilustrado no item (6) da Figura 3.4-5.

Para estimar a ordem de magnitude do campo magnético e o fator de atenuação em (dB) das blindagens supercondutoras, utilizamos o modelo de J. R. Claycomb [56]. Na Tabela 3.4-1 apresentamos um resumo da atenuação axial e transversal do campo magnético, de três tipos de blindagens (Tabela 3.4-1). A geometria dos tubos para estimar o campo magnético no interior é mostrada na Figura 3.4-2.

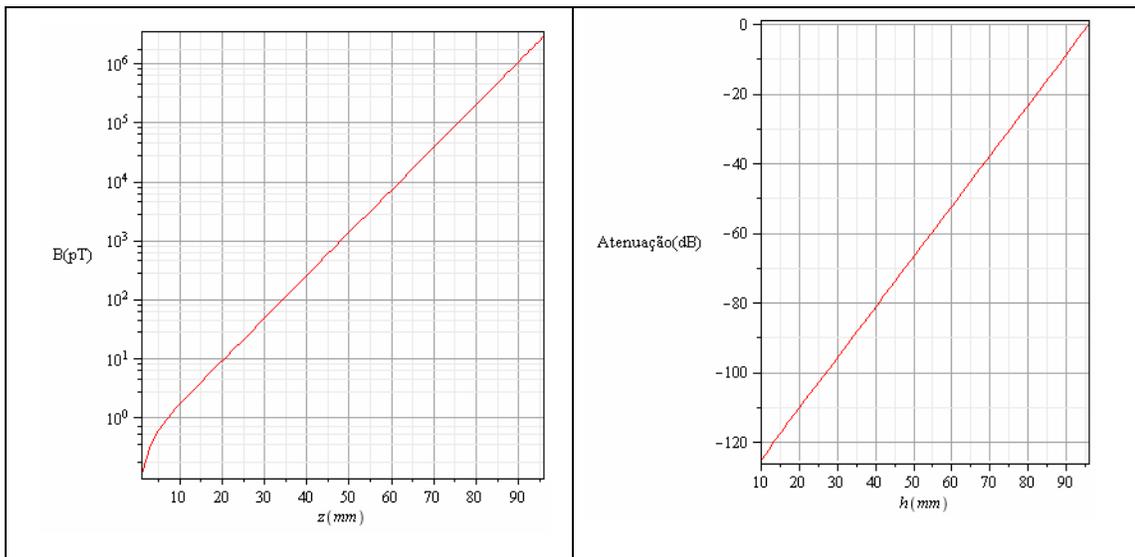


**Figura 3.4-2 Em A) representamos um tubo para blindagem magnética de raio  $a$ . A distância  $z$  ao longo do eixo de simetria é medida desde a extremidade do cilindro. Em B) representamos um tubo supercondutor em forma de H (com partição central) de raio  $a$ , a distância  $z$  é medida desde a partição central.**

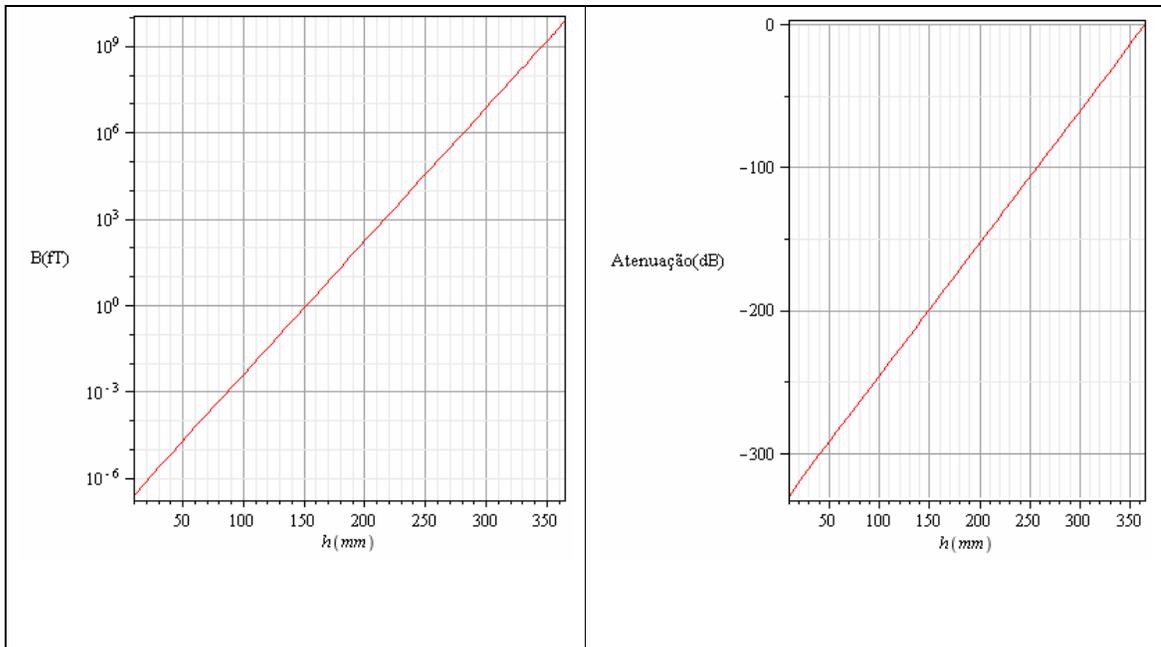
Nós não utilizamos o primeiro tipo de blindagem (tubo supercondutor), que é um supercondutor aberto em ambos extremos, e sim utilizamos dois tubos supercondutores fechados em um dos extremos, o que é compatível com o terceiro tipo da Tabela 3.4-1 (Tubo supercondutor em forma de H, Figura 3.4-2 (B)). Na Figura 3.4-5 apresentamos o desenho.

**Tabela 3.4-1 Atenuação magnética das blindagens ao longo do eixo z em três tipos de blindagens.**

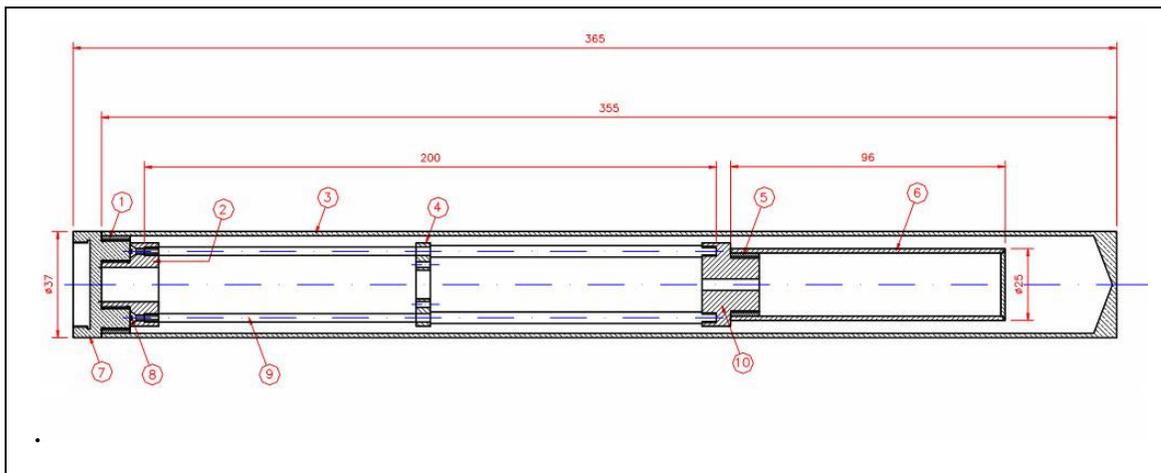
Tipo de blindagem	Atenuação Axial	Atenuação transversal
Tubo supercondutor.	$\exp\left(-3,834 \frac{z}{a}\right)$	$\exp\left(-1,84 \frac{z}{a}\right)$
Tubo de $\mu$ -Metal (ideal).	$\exp\left(-2,405 \frac{z}{a}\right)$	$\exp\left(-3,834 \frac{z}{a}\right)$
Tubo supercondutor em forma de H.	$\sinh\left(3,834 \frac{z}{a}\right)$	$\cosh\left(-1,84 \frac{z}{a}\right)$



**Figura 3.4-3 Os dois gráficos representam a análise no cilindro supercondutor de 96 mm. O gráfico da esquerda mostra a variação do campo magnético no interior do cilindro supercondutor ao longo do eixo do cilindro, supondo que o campo magnético externo ao longo do eixo z é de 2 micro teslas. O gráfico da direita representa o fator de atenuação do campo magnético no interior do cilindro ao longo do eixo do cilindro.**



**Figura 3.4-4** Os dois gráficos representam a análise no cilindro supercondutor de 365 mm.  $h$  representa a altura, desde a base fechada do cilindro. O gráfico da esquerda mostra a variação do campo magnético no interior do cilindro supercondutor ao longo do eixo do cilindro, supondo que o campo magnético externo ao longo do eixo  $z$  é de 2 micro tesla. O gráfico da direita representa o fator de atenuação do campo magnético no interior do cilindro ao longo do seu eixo.



**Figura 3.4-5** Partes da nova blindagem e suporte para a blindagem: 2) suporte principal de latão; 3) blindagem de nióbio de 355 mm de comprimento; 4) suporte para o SQUID de acrílico; 5) bucha de acrílico; 6) blindagem de nióbio de 96 mm de comprimento; 7) acoplamento de nióbio; 9) hastes de fibra de vidro; 10) suporte de acrílico. As unidades das medidas de comprimento estão em milímetros.

### 3.4.3. Circuito de controle

Na Figura 3.4-1 mostra-se o diagrama de blocos do hardware do sistema de medidas implementado, composto das seguintes partes:

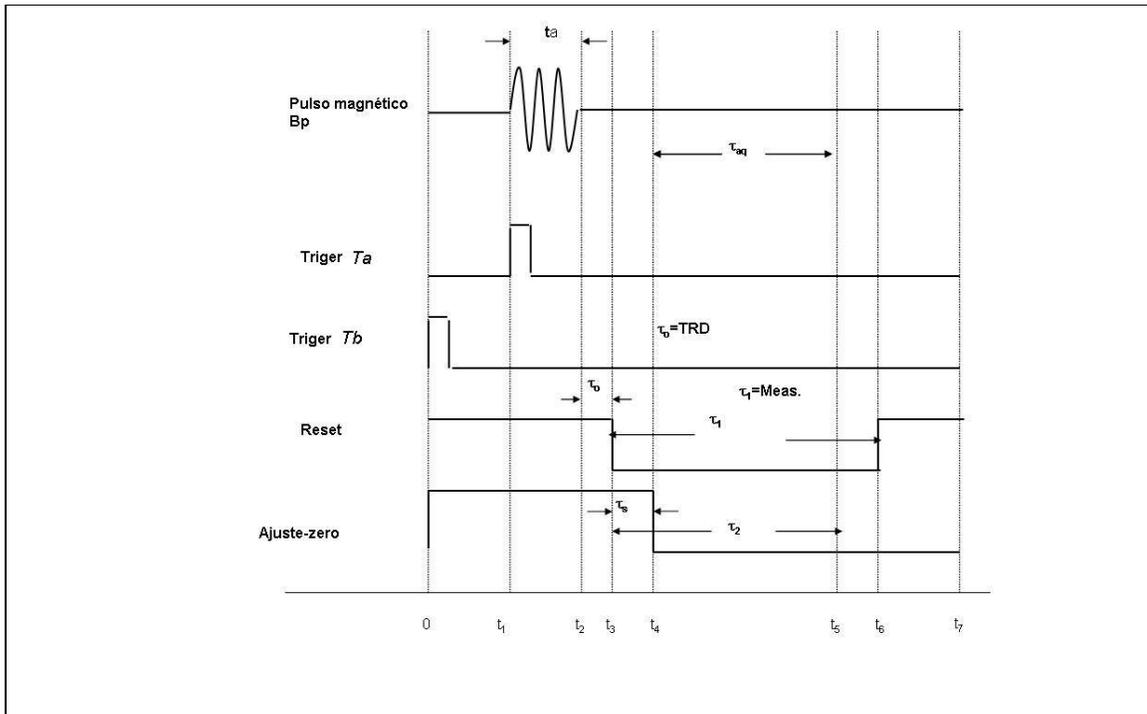
- Três geradores de funções e um osciloscópio digital modelo Tektronix TDS 520A. Estes quatro instrumentos são controlados via protocolo GPIB.
- Uma placa de aquisição de dados PCI da *National Instruments* modelo PCI-1200. Esta placa inclui um conversor digital analógico DAC de 12 bits e o circuito integrado 82C53 (grupo de contadores), que contem três contadores independentes de 16 bits. No nosso circuito, estes são utilizados para sincronizar o *reset*, habilitar e desabilitar o sistema de retroalimentação.
- Um amplificador de áudio com 10 Watts de potência na faixa de 20Hz a 20kHz (-3dB), para amplificar os pulsos de excitação.
- O sensor SQUID DC da *Conductus*, seu circuito de condicionamento de sinal, amplificação e interface de controle são explicados na seção 3.2.
- A bobina de detecção é de nióbio, tem configuração gradiométrica e é descrita na seção 3.3.3.

Todos estes instrumentos são conectados de acordo com o diagrama de blocos da Figura 3.4-1.

O gerador de funções modelo Wavetek 395 é utilizado como um gerador de pulsos para sincronizar o sistema (*trigger*), de acordo com o padrão TTL. A partir deste sinal dois outros pulsos de *trigger*  $T_a$  e  $T_b$  são gerados (Figura 3.4-6):

O *trigger*  $T_a$  sincroniza o gerador de funções modelo 33120A da Agilent que é utilizado para gerar uma excitação  $B_p$ , de forma senoidal com intervalo de tempo de aplicação controlado. O sinal é ativado na borda de subida do *trigger*  $T_a$ .

O *trigger*  $T_b$  gerado pelo Wavetek 395, (Figura 3.4-6) é utilizado para sincronizar, a partir da borda de subida, o gerador de funções modelo 8116A da HP e a placa PCI da *National Instruments* modelo PCI-1200.



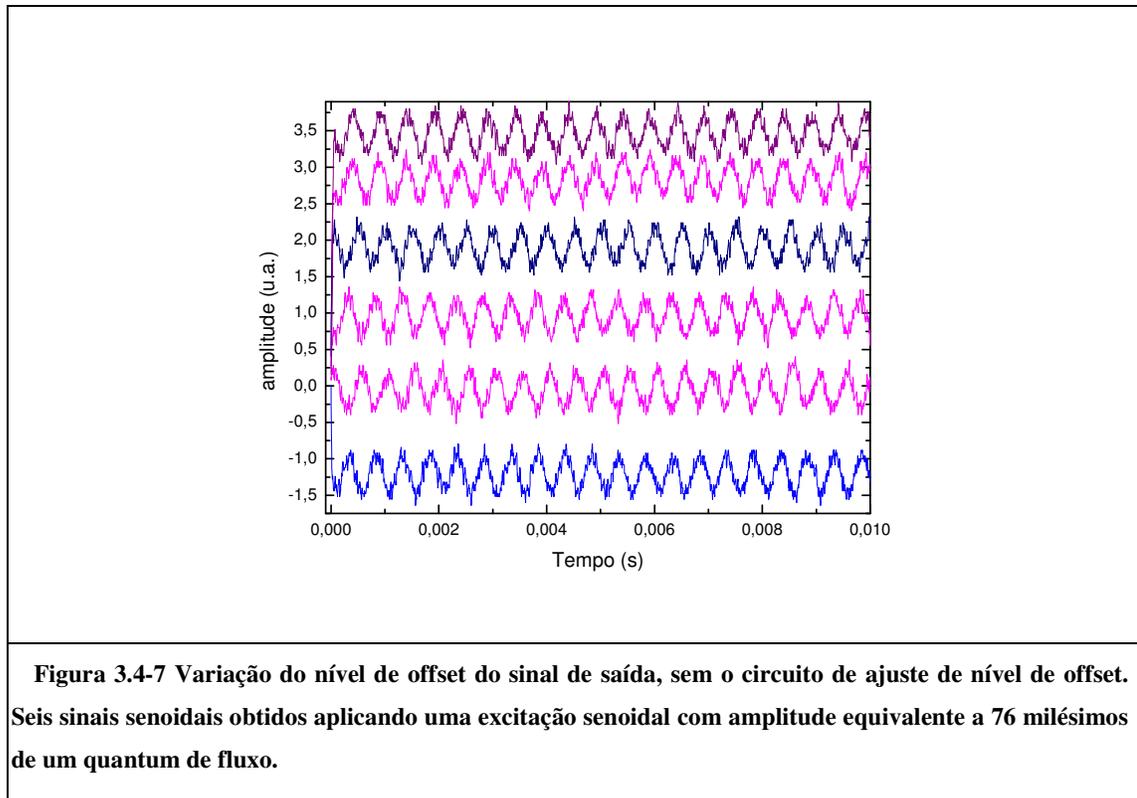
**Figura 3.4-6 Diagrama dos pulsos para a sincronização do sistema de medida.**

O gerador de funções 8116A gera um pulso no padrão TTL, que ativa o circuito de controle de nível de offset, que também denominamos como circuito de Ajusta-zero. Este circuito atua no nível da saída do circuito de condicionamento do sinal de modo a compensar flutuações na retroalimentação e é explicado mais adiante.

A placa PCI-1200 é configurada para gerar um pulso TTL de *reset* para habilitar ou desabilitar o sistema de retroalimentação do SQUID. Importante ressaltar que nesta configuração, o sincronismo é realizado por hardware.

Um problema quando se aplica pulsos eletromagnéticos na amostra, e portanto, também à bobina de detecção, é que, a cada nova seqüência, ou seja, após o período de repetição (**T**) estes podem acarretar em variações de offset (Figura 3.4-7) devido à limitações do sistema de retroalimentação. Um exemplo disto é mostrado na Figura 3.4-7, onde a medida é realizada sem o circuito de ajuste de offset. Este problema se agrava quando se trata de medir sinais muito fracos, pois é preciso otimizar a escala de resolução vertical do osciloscópio, que

realiza a digitalização dos dados. Como sabemos que o sinal esperado é muito pequeno, o osciloscópio deve estar ajustado na menor escala possível.



Um circuito de ajuste de nível de offset (“Ajusta-zero”) foi adaptado à saída do módulo de condicionamento de sinal do SQUID, para eliminar as variações do nível de offset que aparece no sinal de saída do SQUID depois da aplicação dos pulsos magnéticos de excitação. Estas variações afetam a escala de medida do osciloscópio, porém, não afetam a informação contida no sinal.

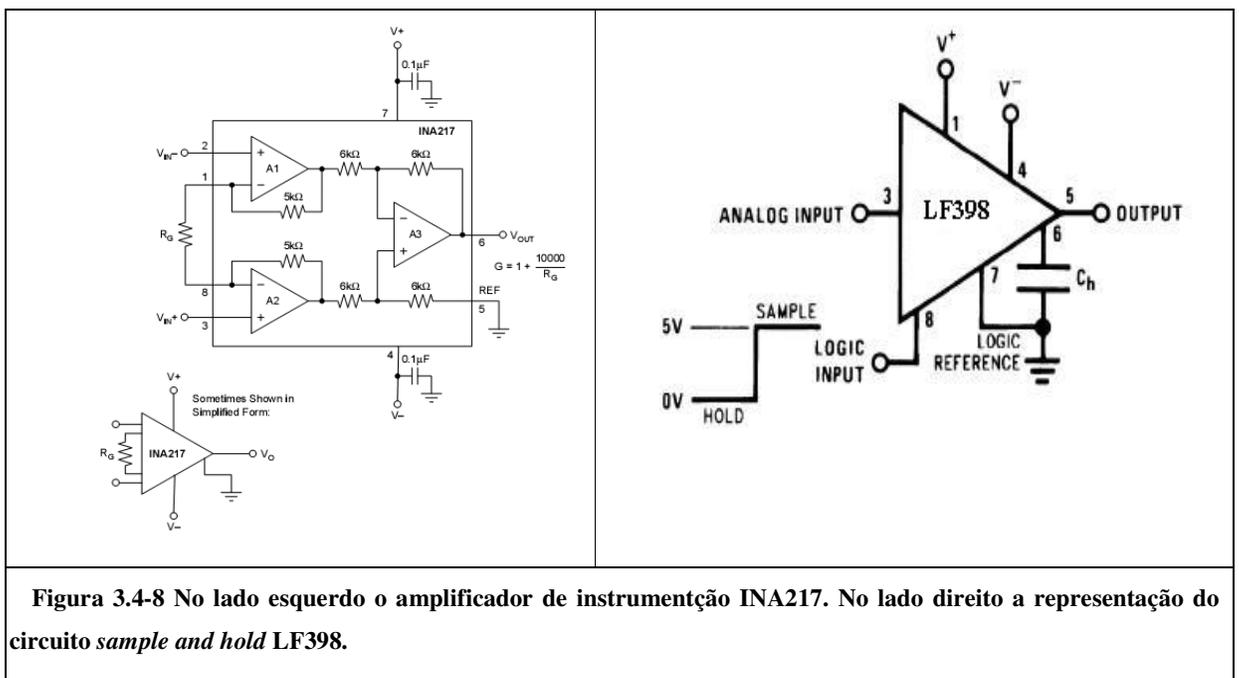
Este sistema é baseado em um circuito de “amostragem/fixador” (*Sample-and-Hold (S/H)*) e em um amplificador de instrumentação (Figura 3.4-8). O amplificador de instrumentação é o INA217 [57] da Texas Instruments, de baixo ruído e baixa distorção. O circuito integrado selecionado atende a todos os requisitos[58][59][60]:

- entrada diferencial.
- alta impedância de entrada (60 M $\Omega$ ), idêntica em ambas as entradas.

- baixo ruído: 1,3 nV/√Hz a 1kHz com ganho = 100.
- alta rejeição de modo comum (CMRR – *Common Mode Rejection Ratio*): >100dB.
- baixa distorção (THD – *Total Harmonic Distortion*): 0,004% a 1 kHz, ganho = 100.

Algumas das condições acima são difíceis de serem atingidas por um amplificador operacional convencional.

A Figura 3.4-8 do lado esquerdo mostra a configuração básica requerida para a operação do amplificador de instrumentação INA217. Uma condição necessária para garantir o desempenho do circuito é que a alimentação deve estar desacoplada por capacitores de tântalo de 0,1 μF próximos aos pinos do dispositivo.



**Figura 3.4-8** No lado esquerdo o amplificador de instrumentação INA217. No lado direito a representação do circuito *sample and hold* LF398.

Este amplificador de instrumentação é muito utilizado como pré-amplificador, por suas qualidades. Nós utilizamos este amplificador configurando-o para ter ganho igual a 1 (G=1).

A Figura 3.4-9 mostra as conexões do circuito de controle de nível de offset. Este módulo apresenta duas entradas. Uma chamada de SQUID-IN e a outra de Pulso LOG (Figura 3.4-9). Na entrada SQUID-IN é conectado a saída do módulo

de condicionamento de sinal do SQUID. Na entrada Pulso LOG é conectado a saída (TTL) do gerador HP 8116A.

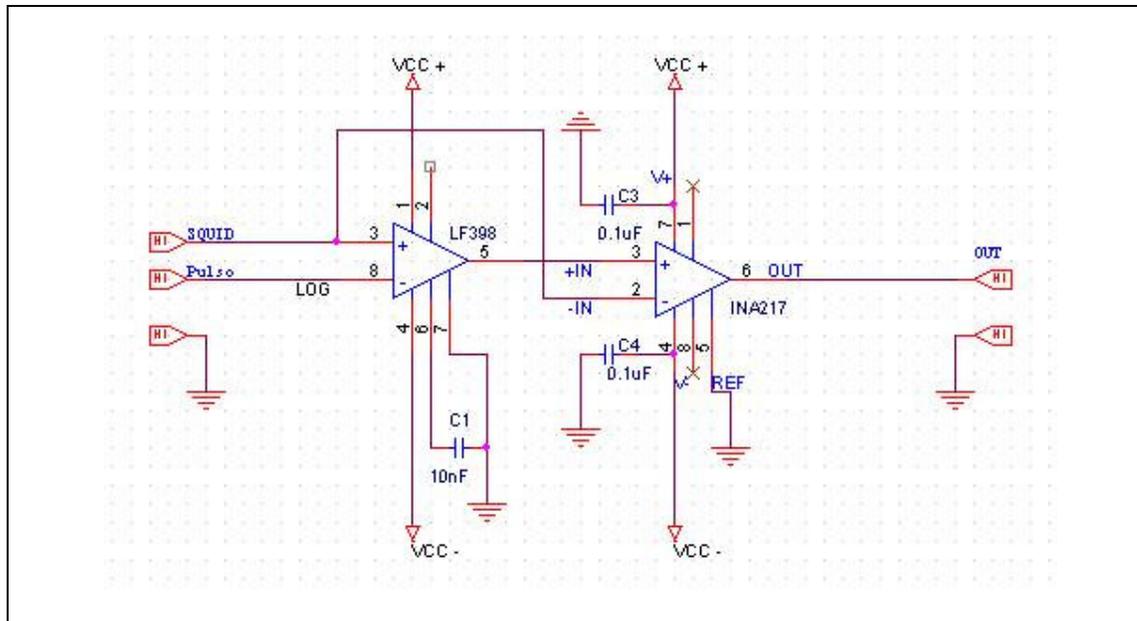
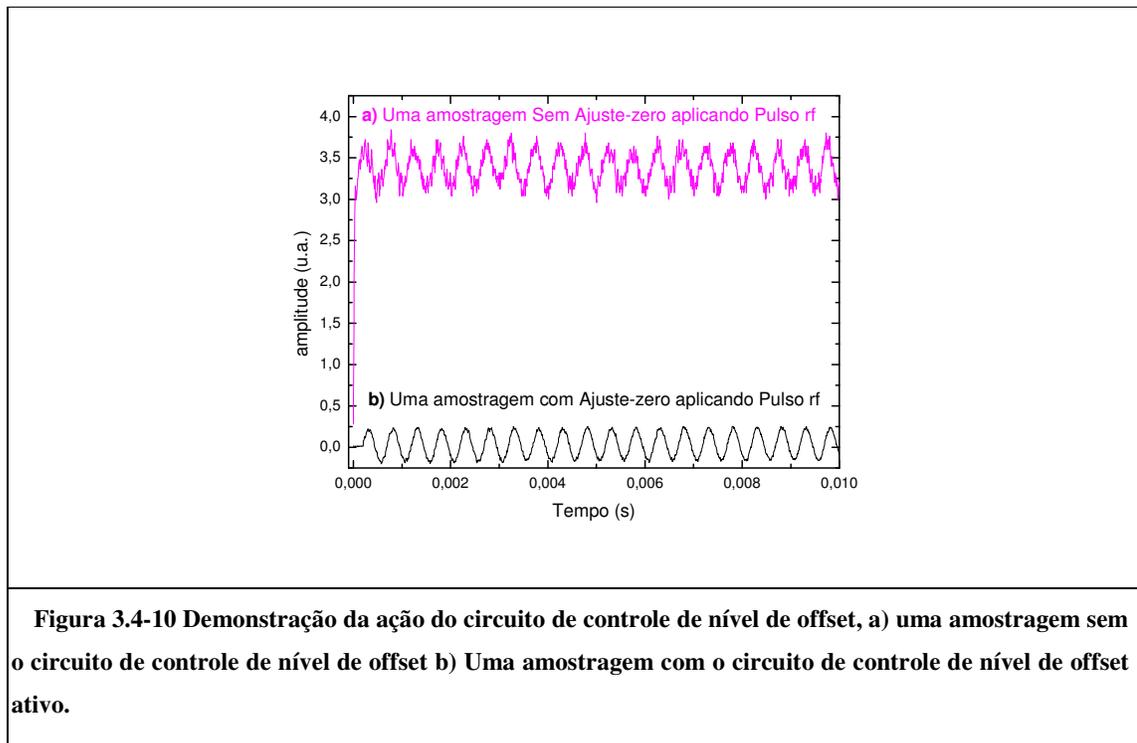


Figura 3.4-9 Circuito de controle do nível de offset, módulo “Ajusta-zero”,  $V_{cc+} = +12V$ ,  $V_{cc-} = -12V$ .

No lado esquerdo temos: na entrada denominada SQUID é conectada a saída do módulo de condicionamento de sinal do SQUID. No lado direito a saída OUT é conectada ao osciloscópio de digitalização TDS-520A.

O modo de operação do circuito *Sample-and-Hold (S/H)* é determinado pelo pulso TTL presente na entrada Pulso LOG. Quando o circuito *Sample-and-Hold* está no modo *sample* (Figura 3.4-8), a saída do amplificador de instrumentação é zero. Quando o circuito *Sample-and-Hold* se encontra no modo *Hold (S/H)*, na sua saída existe uma voltagem constante que corresponde ao nível de tensão necessário para compensar o offset. Este é subtraído do sinal entrada pelo circuito do amplificador de instrumentação, fazendo com que o nível de offset do sinal de saída seja nulo. A saída do amplificador de instrumentação é, portanto, proporcional à variação da voltagem do sistema de retroalimentação sem nível DC.

Em síntese, o conjunto do sistema atua como um amplificador para os baixos sinais induzidos pela bobina de detecção. O sistema é controlado pela seqüência de pulsos ilustrada na Figura 3.4-6.



**Figura 3.4-10 Demonstração da ação do circuito de controle de nível de offset, a) uma amostragem sem o circuito de controle de nível de offset b) Uma amostragem com o circuito de controle de nível de offset ativo.**

No tempo  $t=0$  se inicia um ciclo de medida com a borda de subida do pulso de *trigger*  $T_b$  (Wavetek-395), que é enviado à placa PCI-1200 e ao gerador HP 8116A. Este envia o pulso Ajuste-zero ao circuito de controle nível de offset.

A placa PCI-1200 é responsável pela geração do pulso de *reset* que habilita e desabilita o sistema de retroalimentação, de modo a evitar a saturação deste, durante o intervalo de excitação. Esta interface pode ser configurada no modo *trigger* externo. Neste modo aqui utilizado suas saídas analógicas (DAC) se encontram no nível de 5 V, por default. O parâmetro controlado é o intervalo de tempo (ou largura do pulso) que a saída fica neste nível, a partir da borda de subida do pulso de *trigger*  $T_b$ , e transita para o nível de tensão 0 V.

No instante  $t = t_1$  se envia um segundo pulso de *trigger*  $T_a$  para o gerador de funções modelo 33120A. Este gerador é configurado para gerar um número inteiro de ciclos senoidais, de frequência e amplitudes controladas, a partir da borda de subida de  $T_a$ . Este sinal, aplicado à bobina de excitação induz o pulso magnético oscilante  $B_p$  responsável pela excitação da amostra.

No instante de tempo  $t = t_2$  se finaliza a aplicação do pulso  $Bp$ . Este pulso tem duração de tempo  $t_a$  e durante esse tempo o sistema de retroalimentação é desligado. Neste instante, mesmo com o pulso  $Bp$  em nível nulo, existe um sinal residual induzido que decai muito rapidamente, e que o sistema de retroalimentação não consegue acompanhar.

Depois de um tempo  $\tau_0$  o sistema de retroalimentação consegue acompanhar o sinal de entrada, e ao tempo  $t_3 = t_1 + t_a + \tau_0$  o sinal de *reset* é configurado ativar o circuito de retroalimentação.

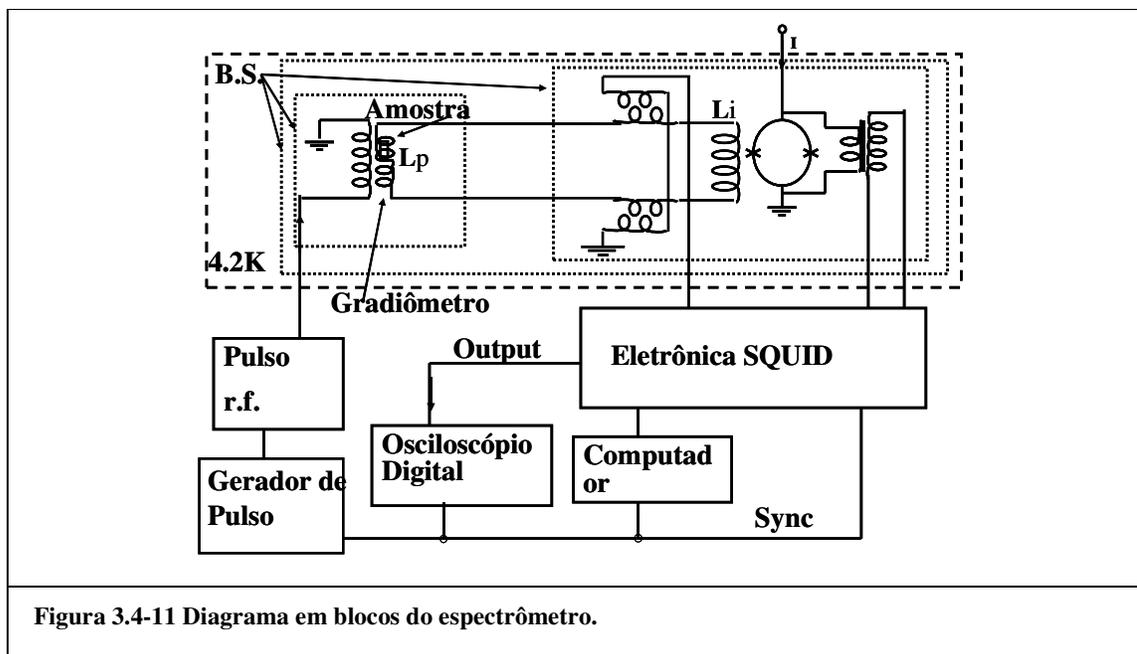


Figura 3.4-11 Diagrama em blocos do espectrômetro.

O tempo  $\tau_0$  varia entre 90  $\mu s$  a 400  $\mu s$ , em função do sinal residual induzido na bobina de entrada que depende da intensidade dos pulsos  $Bp$  de excitação aplicados. No instante de tempo  $t_4 = t_1 + t_a + \tau_0 + \tau_s$  o módulo de controle de nível de offset entra no modo *Hold* (Figura 3.4-8), e a partir deste instante começa a aquisição de dados pelo osciloscópio. O tempo de resposta do circuito de controle de nível de offset  $\tau_s$  é da ordem de 50  $\mu s$ . Normalmente utilizamos  $\tau_s$  da ordem de 200  $\mu s$  para maior segurança.

O tempo de aquisição do osciloscópio  $\tau_{aq}$  deve ser menor que o intervalo entre o tempo de ativação do circuito de controle de nível de offset à desabilitação do circuito de retroalimentação, pelo sinal de *reset* ( $t_6-t_4$ ). O intervalo de tempo  $\tau_1$  corresponde à largura do sinal de pulso de reset gerado pela placa PCI-1200 (lógica negativa). Este é o intervalo de tempo que fica habilitado o sistema de retroalimentação. No instante de tempo  $t = t_6$  o sinal de *reset* é desabilitado (5 V) e o sistema se prepara para o próximo ciclo de medida.

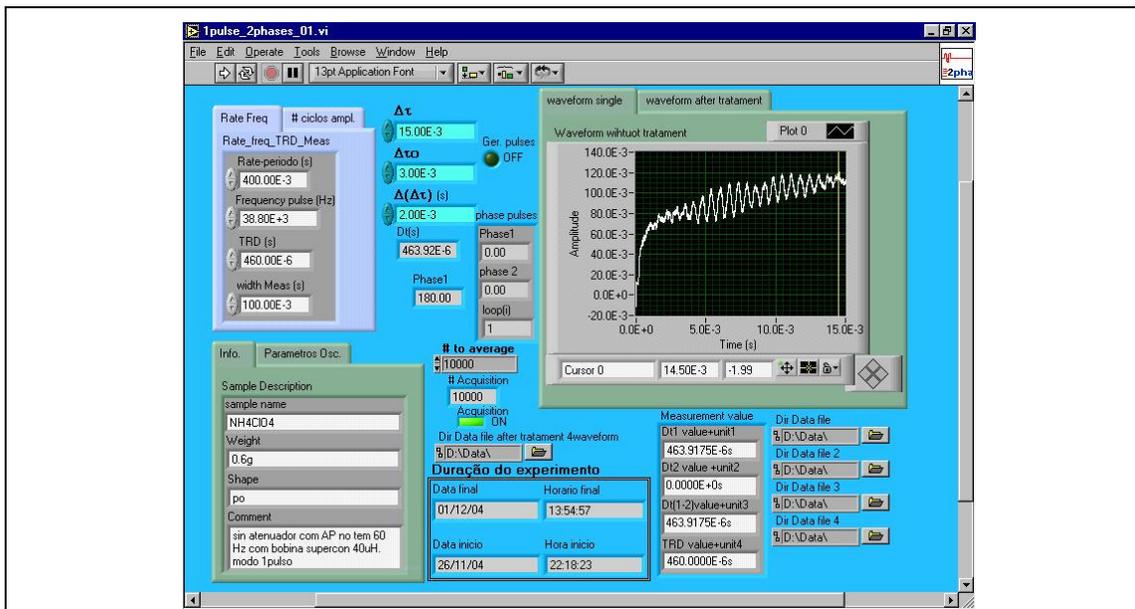


Figura 3.4-12. Painel do programa de controle do sistema.

# Capítulo 4.

## Resultados e Análises

Neste capítulo apresentaremos principalmente as medidas feitas pelos sistemas por nós desenvolvidos e explicados no capítulo anterior, que são: (1) O sistema de medida de resistividade sem contato e (2) o sistema de medida de indução magnética pulsada. E resultados de caracterização magnética do perclorato de amônio, obtidos via magnetômetro SQUID da Quantum Design.

O presente capítulo está disposto da seguinte forma: Na seção 4.1 mostraremos o estudo da resistividade sem contato feito pelo sistema de medida de resistividade sem contato, como também faremos uma discussão dos resultados e avaliação da performance do sistema de medida. Na seção 4.2 mostraremos o estudo do perclorato de amônio, como primeira parte apresentamos os resultados de medidas de magnetização DC, medidas estas realizadas no magnetômetro SQUID da Quantum Design. Na segunda parte, mostraremos os resultados das medidas feitas pelo espectrômetro de indução magnética pulsada (Figura 3.4-1), em base nestes resultados faremos uma discussão dos resultados, como também, em base nestes resultados experimentais e propondo um modelo e fazendo simulações com base neste modelo tentaremos identificar a origem do sinal ou dar indícios da origem do sinal.

### 4.1. Resistividade sem contato

Aqui apresentamos as medidas de resistividade sem contato em platina (Pt) e prata (Ag) com o sistema descrito anteriormente.

Nossas medidas foram feitas em amostras metálicas em *bulk* (amostras cilíndricas, em Pt, Ag). Verificamos que o sinal dominante neste tipo de amostras

se origina do gás de elétrons livres no metal. O sistema permite a observação direta do decaimento das correntes de Foucault (também conhecidas por *eddy currents*). O problema neste experimento é, quando um campo magnético é aplicado subitamente a um condutor, correntes de redemoinho (*eddy currents*) são causadas no condutor. O campo magnético criado por estas correntes é oposto ao campo magnético aplicado, e na média o campo se aproxima mais ou menos lentamente do valor do campo de equilíbrio. Para analisar o campo magnético produzido por estas correntes neste experimento utilizamos a equação de Maxwell [31][42].

Em nosso experimento o campo será aplicado, e depois de um tempo longo, desligado.

As equações macroscópicas de Maxwell no Sistema Internacional (S.I.):

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.105)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.106)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.107)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.108)$$

para um material isotrópico  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$   $\vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{B}$  e  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ . Onde,  $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_{el})$  é a constante dielétrica,  $\mu = \mu_0(1 + \chi_m)$  é a permeabilidade magnética,  $\chi_{el}$  e  $\chi_m$  são a suscetibilidade elétrica e magnética, respectivamente. Utilizando  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$  e  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$  em (2.105) e tomando o rotacional para ambos os lados, temos:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{H} = \nabla \times \vec{J} + \nabla \times \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \sigma \nabla \times \vec{E} + \epsilon \frac{\partial (\nabla \times \vec{E})}{\partial t} \quad (2.109)$$

substituindo a equação (2.106) na equação (2.109) temos:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{H} = -\sigma \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \epsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (2.110)$$

Utilizando a identidade  $\nabla \times \nabla \times \vec{a} = \nabla(\nabla \cdot \vec{a}) - \nabla^2 \vec{a}$ , na equação (2.110), fica:

$$\nabla^2 \vec{H} - \sigma\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.111)$$

Como num bom condutor a condutividade  $\sigma$  é da ordem de  $10^8$  S/m (A/(Vm)) [61] para freqüências por debaixo do infravermelho e o fator  $\varepsilon\omega$  é muito pequeno em metais, para freqüências baixas (abaixo de  $10^{11}$  Hz), pelo fato que  $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \frac{C}{Nm^2}$  [31]. Como neste experimento utilizamos a platina e a prata e sabemos que são bons condutores elétricos à temperatura de hélio líquido. Portanto, podemos fazer uma aproximação da equação (2.111), para  $\sigma \gg \varepsilon\omega$ . Com esta aproximação, a equação (2.111) fica:

$$\nabla^2 \vec{H} - \sigma\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \quad (2.112)$$

ou

$$\nabla^2 \vec{B} - \sigma\mu \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.113)$$

Podemos ver que a equação (2.112) é a conhecida equação de difusão. Como as amostras de platina e prata têm simetria cilíndrica, desenvolveremos a equação de difusão (2.112) em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial H}{\partial r} - \sigma\mu \frac{\partial H}{\partial t} = 0 \quad (2.114)$$

Pode-se solucionar com o método de separação de variáveis ou tomando um *ansatz*, da forma  $H = h(r)\exp(-\gamma t)$ , onde  $\gamma > 0$  é uma constante e substituindo na equação (2.114) temos:

$$\frac{\partial^2 h(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h(r)}{\partial r} + k^2 h(r) = 0 \quad (2.115)$$

A equação (2.115) é bem conhecida e é a equação de Bessel, onde  $k^2 = \mu\sigma\gamma$ . A solução da equação (2.115) tem que ser finita para  $r = 0$ , então a

solução pode ter a forma  $h(r) = CJ_0(kr)$ , dado que o campo magnético é desligado subitamente e o campo magnético adicional devido às correntes induzidas fora do cilindro é zero, a condição de fronteira é  $H(r,t)|_{r=a} = 0$ , então  $J_0(ka) = 0$ , por tanto  $k_m a = \beta_m$  onde  $a$  é o raio do cilindro,  $\beta_m$  são os zeros da função de Bessel  $J_0$ . Portanto, os possíveis valores de  $\gamma$  são:

$$\gamma_m = \frac{1}{\sigma\mu} \left( \frac{\beta_m}{a} \right)^2 \quad (2.116)$$

Então a solução da equação (2.114) é:

$$H(r,t) = \sum_m C_m J_0(kr) \exp(-\gamma t) \quad (2.117)$$

Onde  $C_m$  pode ser determinada da condição inicial  $H(r,0) = \sum_m C_m J_0(kr)$ ,

onde  $\beta_1 = 2,4048$ ,  $\beta_2 = 5,5200$ ,  $\beta_3 = 8,6537$ . Uma aproximação para tempos longos do somatório da equação (2.117), é que só o primeiro termo do somatório é relevante. Portanto, o campo magnético induzido é proporcional a uma simples exponencial, conseqüentemente o fluxo também se aproxima de uma exponencial, onde a constante de tempo só depende da resistividade do material, permeabilidade magnética e raio da amostra.

$$H(r,t) \cong A \exp(-\gamma_m t) \quad (2.118)$$

Onde a resistividade  $\rho = \frac{1}{\tau}$  é obtida da equação (2.116).

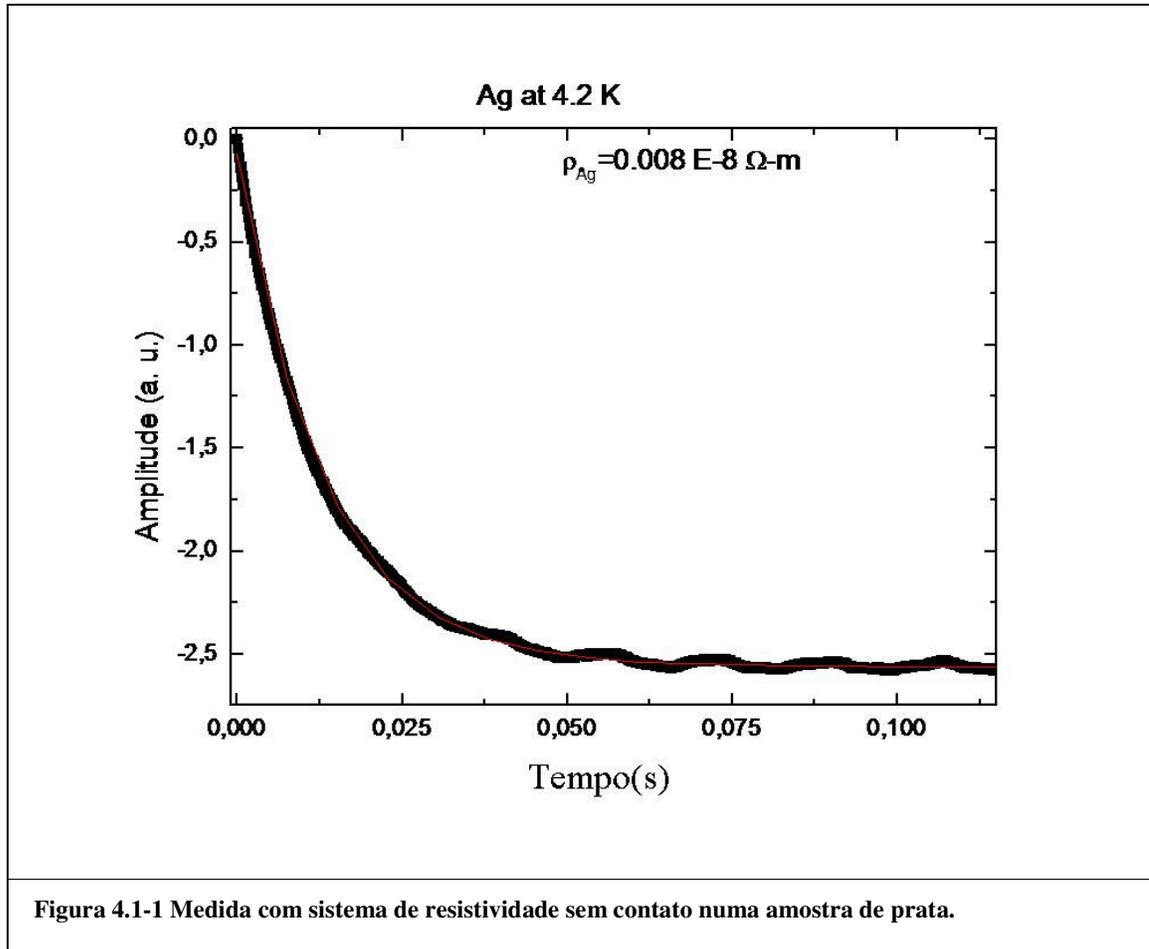
$$\rho = \mu \frac{1}{\tau} \left( \frac{a}{\beta_m} \right)^2 \quad (2.119)$$

Onde a constante de tempo  $\tau$  é  $\tau = \frac{1}{\gamma_m}$ . Como em um material condutor  $\mu \cong \mu_0$ ,

portanto,  $\rho$  fica:

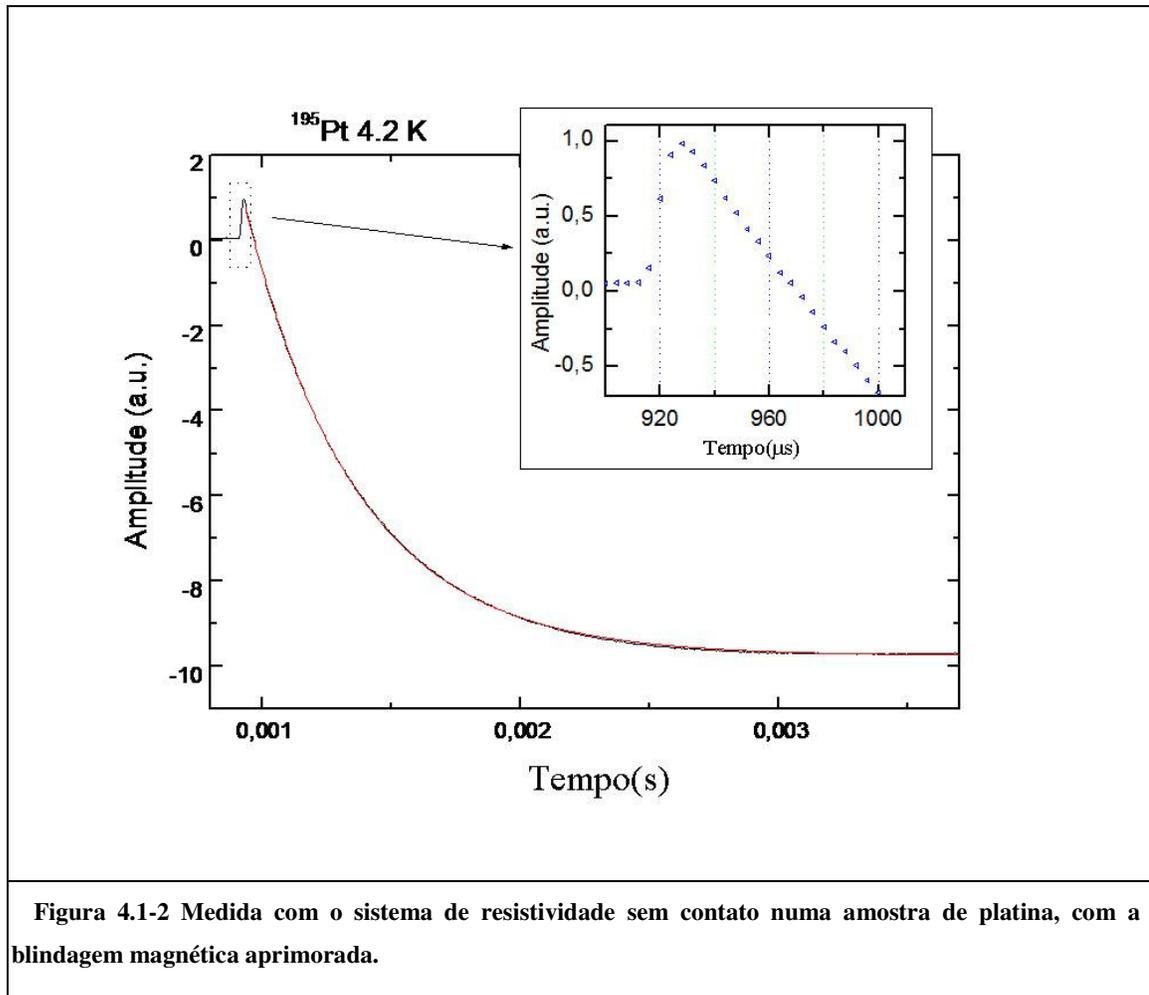
$$\rho = 4\pi \frac{10^{-7}}{\tau} \left( \frac{a}{2,405} \right)^2 \quad (2.120)$$

Onde o raio  $a$  do cilindro está em metros. Portanto, conhecendo o valor do tempo de decaimento  $\tau$  das correntes de Foucault, é possível obter o valor da resistividade elétrica. Na continuação mostramos as medidas do fluxo criado pelas correntes de Foucault e detectado pelo SQUID.



A Figura 4.1-1 mostra a medida do fluxo criado pelas correntes de Foucault induzidas na amostra de prata com raio de  $2,20 \pm 0,05$  mm e foi medido com um paquímetro de 0,05 mm de precisão. Da figura podemos extrair o tempo de decaimento ou constante de tempo, que neste caso encontramos ser  $\tau = 13$  ms. O gráfico mostra oscilações, que foram eliminados nas medidas seguintes, com refinamento da blindagem. Utilizando a equação (2.120) obtivemos a resistividade  $\rho_{Ag} = (8,0 \pm 0,7) \times 10^{-11} \text{ } \Omega\text{-m}$ , para a temperatura de 4,2 K, o que está coerente com os valores encontrados na literatura, que se encontra entre

$\rho_{Ag} = 1 \times 10^{-11} \text{ } \Omega\text{-m}$  a  $\rho_{Ag} = 16 \times 10^{-11} \text{ } \Omega\text{-m}$ , de acordo com pureza do material [62].



A Figura 4.1-2 mostra a medida do fluxo criado pelas correntes de Foucault induzidas na amostra de platina com raio de  $1,25 \pm 0,05 \text{ mm}$  e foi medido com um paquímetro de  $0,05 \text{ mm}$  de precisão. Da figura podemos extrair o tempo de decaimento, ou constante de tempo, que neste caso corresponde a  $\tau = 0,43 \text{ ms}$ . Utilizando a equação (2.120) obtivemos a resistividade  $\rho_{Pt} = (7 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ } \Omega\text{-m}$ , o que está coerente com os valores encontrados na literatura, que se encontra entre  $\rho_{Pt} = 0,2 \times 10^{-10} \text{ } \Omega\text{-m}$  a  $\rho_{Pt} = 10 \times 10^{-10} \text{ } \Omega\text{-m}$ , de acordo com a pureza do material [63].

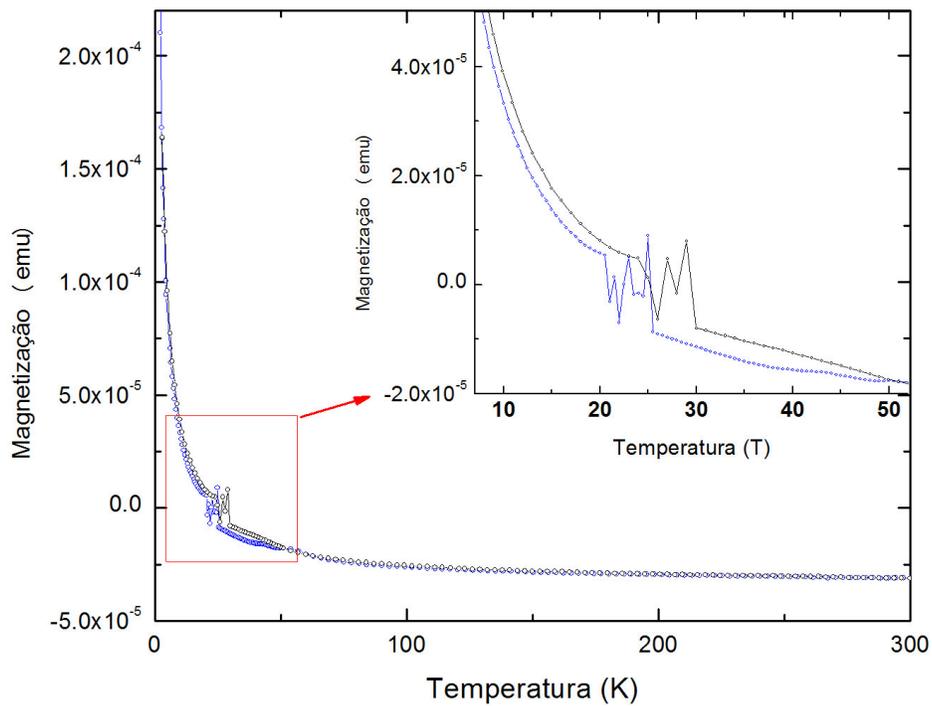
Da equação (2.118) podemos notar uma vantagem deste método, e é o fato que a intensidade do sinal observada pelo SQUID é independente da resistividade da amostra, em comparação com os métodos convencionais que detectam correntes de Foucault. Os métodos convencionais que empregam a medida das correntes de Foucault medem a força eletromotriz induzida, portanto obtêm um sinal que é proporcional à  $\frac{\partial B}{\partial t}$ , ou seja, a derivada da densidade de fluxo magnético. Empregando um SQUID, medimos diretamente o fluxo magnético. Nos métodos convencionais se detecta a derivada da equação (2.118), portanto proporcional à resistividade.

## **4.2. Experimento com Perclorato de Amônio**

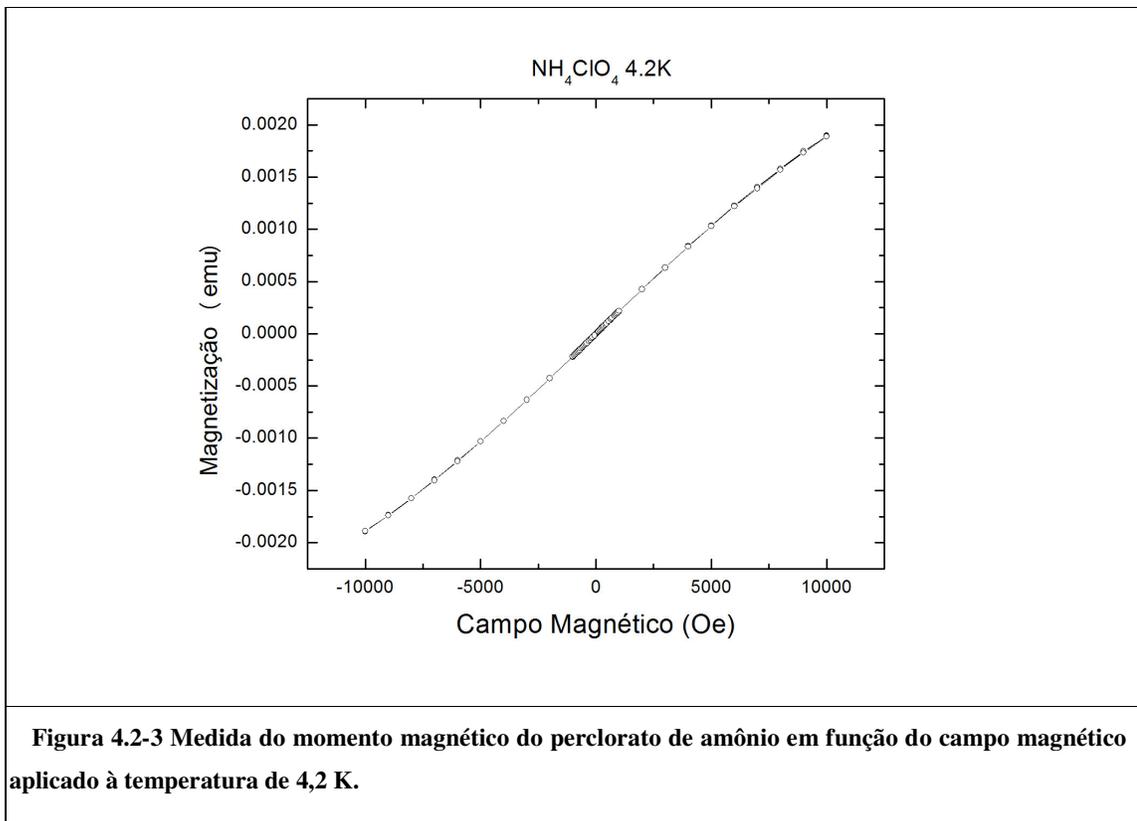
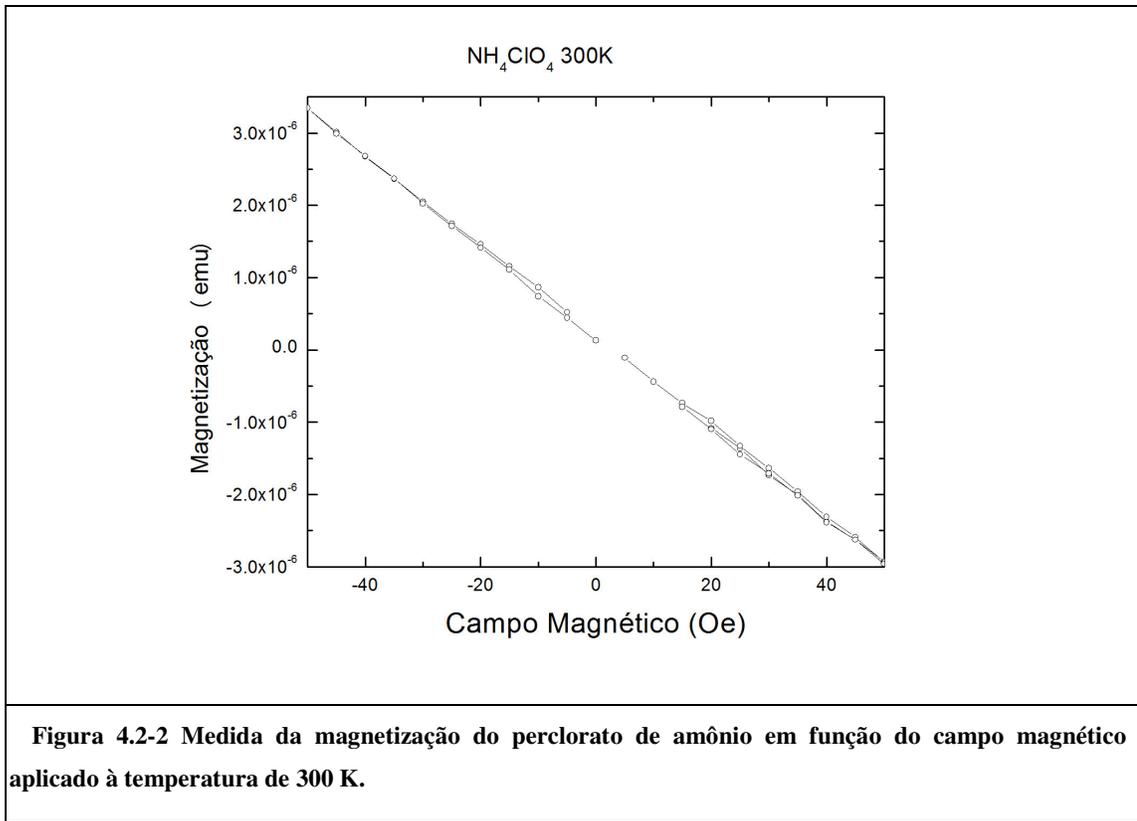
### **4.2.1. Medidas de magnetização**

As medidas de magnetização foram realizados via magnetômetro SQUID da Quantum Design. Esta técnica foi escolhida porque permite medir a componente DC da magnetização de uma forma mais precisa e caracterizar o comportamento magnético do perclorato de amônio em função da temperatura. Na Figura 4.2-1 se mostram os experimentos de esfriamento da amostra a campo nulo (ZFC) e a campo aplicado (FC) e são um meio de investigar os efeitos de interações magnéticas.

No quadro em vermelho que aparece ampliado na Figura 4.2-1, se mostra as curvas de magnetização da amostra de perclorato de amônio com o campo aplicado de 500 Oe, mostram diferenças abaixo de 50 K e boa parte dos pontos da medida entre 30 K e 20 K mostram artefatos instrumentais da medida, ao se aproximar ao limite sensibilidade do instrumento (para magnetização próxima de zero).



**Figura 4.2-1** Medida da magnetização em função da temperatura do perclorato de amônio. Em azul está representada a medida da magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado de 500 Oe, mas esfriado com campo magnético nulo. Em preto, a medida magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado de 500 Oe, mas esfriado com campo magnético de 500 Oe.



## 4.2.2. Experimento de excitação magnética pulsada

Com a utilização do segundo aparato experimental descrito na seção 3.4, obtivemos os resultados apresentados nesta seção, onde o diagrama de blocos da montagem do espectrômetro, controle e leitura dos equipamentos, está representado na Figura 3.4-1. Nossas medidas foram feitas em amostras de perclorato de amônio ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) em pó e o sistema de detecção é imerso num banho à temperatura de hélio líquido (4,2 K) (incluindo a amostra, bobinas e o SQUID) e se encontra dentro de uma blindagem supercondutora de nióbio que apresenta uma alta atenuação para interferências magnética e eletromagnética externas.

Neste trabalho sustentamos a adequação da técnica e discutimos os argumentos que excluem a possibilidade que os espectros observados sejam devido a artefatos de medida e sugerimos possíveis mecanismos para explicar este fenômeno.

A primeira medida que mostramos a seguir é a comparação entre o sinal detectado com amostra ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) com 600mg, e sem amostra (Figura 4.2-4). A seqüência temporal (Figura 3.4-6) aplicada para este sistema de medida já foi explicada na seção 3.4.3 no capítulo anterior. Neste experimento se aplica um pulso de radio freqüência de 38 kHz, largura do pulso  $t_a = \Delta t = 206 \mu\text{s}$  a cada  $T=400 \text{ ms}$ . Durante a aplicação do pulso o circuito retroalimentação é desabilitado durante um tempo de 300ms. Depois que o pulso de excitação de campo magnético é aplicado, o sistema espera um tempo de  $\tau_o = 460 \mu\text{s}$  para habilitar o sistema de retroalimentação. Em seguida se espera um tempo  $\tau_s = t_4 - t_3 = 200 \mu\text{s}$  para ativar o circuito de controle de nível de offset que elimina o sinal *offset* que aparece na saída do SQUID. Valores dos demais parâmetros da seqüência dos pulsos utilizados nesta medida são;  $\tau_1 = 100\text{ms}$ ,  $\tau_{\text{aq}} = 15 \text{ ms}$ .

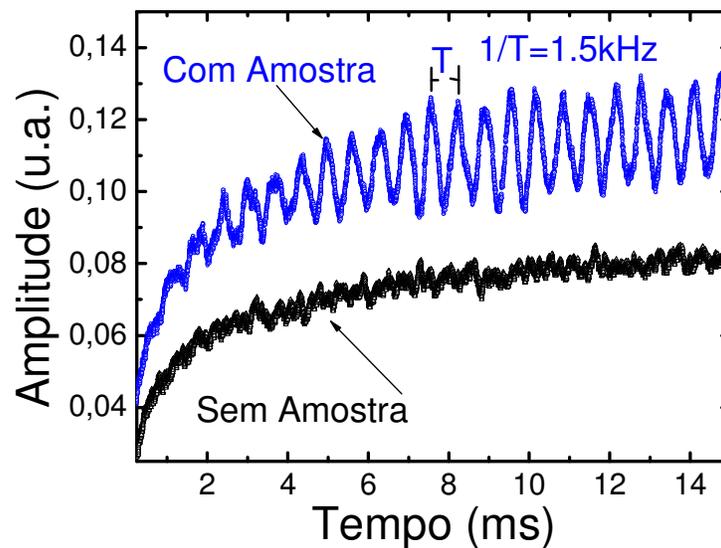
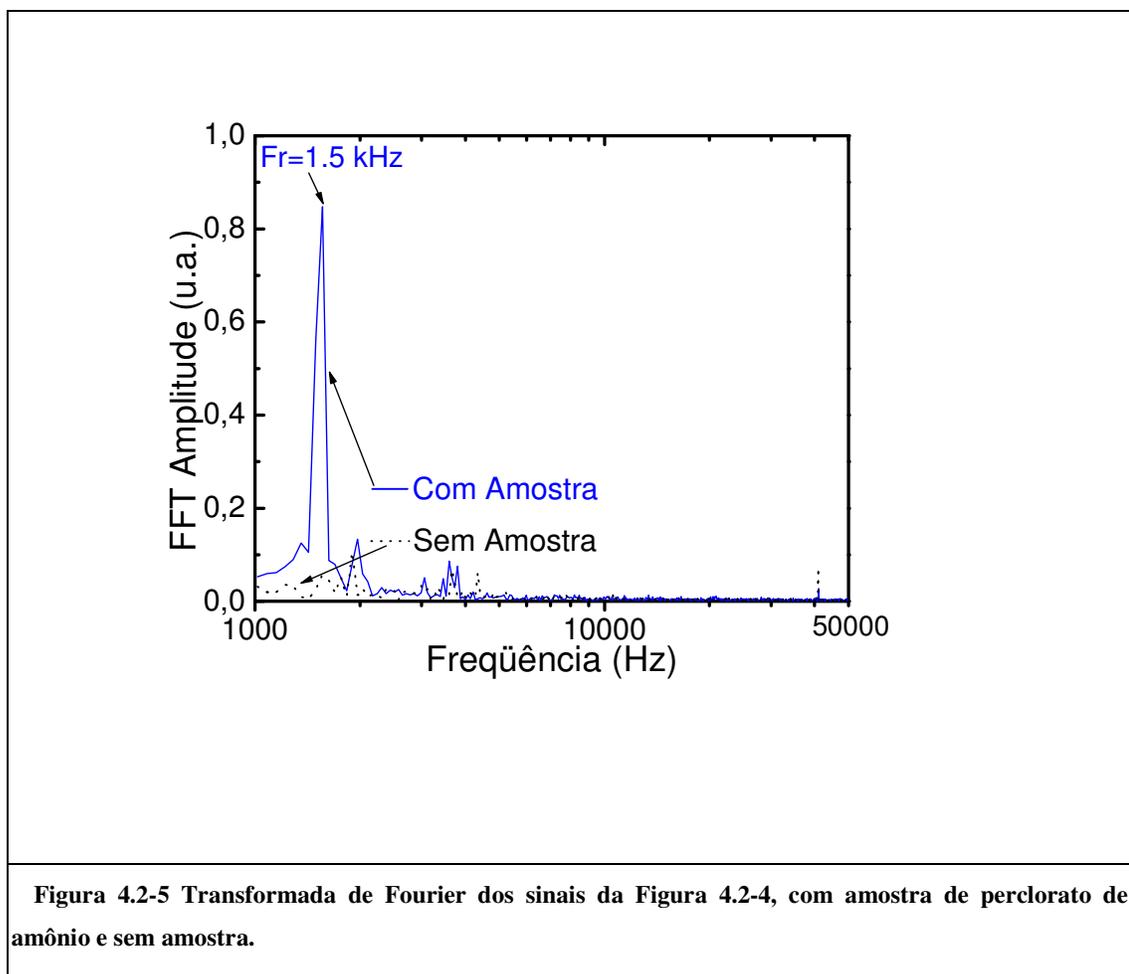


Figura 4.2-4 Sinal depois da aplicação de um pulso eletromagnético (média de 10000 amostragens no tempo).

Na Figura 4.2-4 mostra-se como exemplo de uma única medida no perclorato de amônio depois da aplicação de um pulso magnético, com os parâmetros já descritos acima, com largura do pulso  $t_a = \Delta t = 206 \mu s$  e 10000 médias. Nesta figura também se ilustra uma comparação da medida com a amostra de perclorato de amônio (Figura 4.2-4 em azul) e sem amostra (Figura 4.2-4 em preto), estas medidas foram feitas com os mesmos parâmetros de medida, que são: amplitude do pulso, largura do pulso e os parâmetros da seqüência dos pulsos, que são tempo de repetição da seqüência, tempo de reset, tempo de aquisição da medida e tempo de  $\tau_0 = \text{TRD}$  etc. Supondo que a medida sem amostra seja o ruído do sistema de medida, podemos ter a relação sinal-ruído para esta medida. Claramente vemos a olho nu a boa relação sinal-ruído, este sinal tem uma freqüência de oscilação de 1,5 kHz (Figura 4.2-4) e pelo que sabemos da literatura é desconhecido até o momento. Então, podemos dizer que encontramos oscilações do sinal do momento magnético que ainda não foram

descritas na literatura. Para ilustrar a relação sinal-ruído desta medida, mostramos a transformada de Fourier (Figura 4.2-5) das medidas com perclorato de amônio e sem amostra, expostas na Figura 4.2-4, onde claramente vemos um pico de 1,5 kHz (com amostra) no espectro de freqüências, porém na transformada de Fourier sem amostra não observamos este pico e nenhum outro pico relevante.

Obviamente que a forma deste sinal não apresenta um decaimento exponencial, como é típico em um experimento de RMN, contudo não se pode afirmar com precisão esta diferença por falta de mais experimentos, pois com o hardware disponível que implementamos não se conseguiu estudar este fenômeno mais profundamente, o nosso principal objetivo neste trabalho não é explicar a forma do sinal e sim, implementar o sistema de medida e tentar explicar a origem deste sinal de 1,5 kHz.



Verifica-se que na Figura 4.2-5 o espectro mostra um pico bem definido na frequência de 1,5 kHz com 600 mg de amostra de perclorato de amônio (em azul) e não apresenta o mesmo comportamento sem amostra (em preto), o que nos permite ter uma idéia do ruído de *background* e não apresenta o sinal a 1,5 kHz e reforça nossa convicção de que o fenômeno não está associado a características do nosso sistema de medidas. Este fato elimina como explicação para o pico (1,5kHz) a fontes de interferência eletrônica devido à instrumentação ou deficiência na blindagem, e também um possível efeito de ressonância magneto-acústica entre a bobina de entrada e o filme do SQUID. A origem do sinal medido em nosso sistema de medida tem natureza diferente à encontrada por Clarke [25]. Clarke menciona para explicar um sinal de 10,6 kHz encontrado no espectro de uma amostra semelhante a nossa, o efeito de ressonância magneto-acústico [64][65]. Este efeito medido por Clarke consiste em um fenômeno associado à interação eletromagnética entre as camadas dos filmes metálicos das bobinas Li (Figura 3.2-2) de entrada (*input coil*), especificamente a bobina associada ao SQUID [64]. Como podemos ver, este tipo de efeito é inerente ao sistema de medida, independentemente de se encontrar com amostra, sem amostra ou com outra amostra.

Na Figura 4.2-6 podemos observar o comportamento da amplitude do pico ressonante de 1,5 kHz em função da largura dos pulsos aplicados. Este comportamento é típico de fenômenos de ressonância. Para verificar a estabilidade e o ruído eletrônico do sistema de detecção foram repetidas sob as mesmas condições experimentais (potência, parâmetros dos pulsos, largura do pulso, frequência, etc) as medidas com amostra ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ). Na Figura 4.2-6 mostram-se duas medidas sob as mesmas condições experimentais, portanto desta figura podemos deduzir que tem boa reprodutibilidade.

Com a convicção de que o fenômeno em relação ao sinal de 1,5 kHz não está associado a características do nosso sistema de medidas, propomos aqui, que o sinal detectado é devido à RMN dos prótons, considerando a interação dipolar intermolecular entre os prótons e à reorientação dos grupos de amônio por tunelamento quântico.

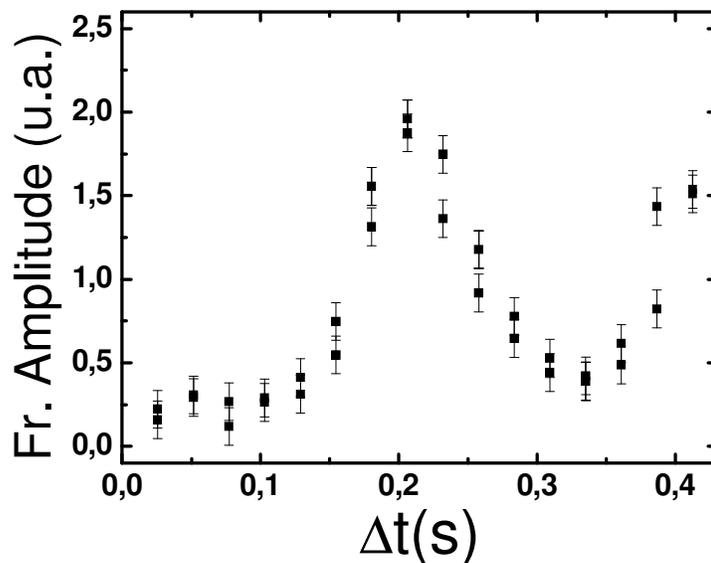


Figura 4.2-6 Comportamento da amplitude da linha de 1,5 kHz (Fr.=frequência de ressonância) em função da largura do pulso, a barra representa uma estimativa do erro.

O perclorato de amônio foi tema de intensa investigação que começou há duas décadas, devido à rotação por tunelamento no estado sólido, por causa da baixa barreira à rotação do íon de amônio [66][67][68]. Em trabalhos publicados anteriormente se tem sugerido a possibilidade que o grupo de amônio no perclorato de amônio possa ter spin total  $S=1$  devido aos quatro prótons [25][69]. Aqui neste trabalho, para tentar explicar a linha de 1,5 kHz, supusemos que o grupo de amônio tem spin total  $S=1$ .

A interação do acoplamento dipolo-dipolo é um importante mecanismo em muitos fenômenos da RMN. Interações dipolares de longo alcance recentemente têm atraído a atenção de muitos teóricos e experimentais. Os efeitos de auto interação de spins sobre o espectro da RMN foram pela primeira vez observados em  $^3\text{He}$  sólido [70]. Enquanto que em interações de curto alcance em líquidos a média é zero ou próximo de zero pela difusão, campos dipolares distantes podem



ressonância. Lembramos que esta oscilação ainda não foi descrita na literatura, portanto, é importante identificar a origem física da oscilação. Nós propomos como mais provável a ressonância magnética nuclear dos quatro prótons do íon amônio com spin total  $S=1$  [25].

No algoritmo usado para simulação numérica o campo magnético dipolar médio clássico é  $\vec{B}_d(\vec{r}_{e[P]})$  [72], na posição  $\vec{r}_{e[P]}$  do núcleo  $e$  no grupo de amônio  $P$  (Figura 4.2-7). O valor médio do campo magnético neste ponto é causado diretamente pelo momento magnético  $\vec{I}_g$  de todos os núcleos  $g$  que pertencem ao grupo  $Q$ , mas não de  $P$ . Podemos supor que, os núcleos de  $P$  estão muito próximos, de modo que ao deslocarem (tunelamento) produzirão um campo médio nulo.

$$\vec{B}_d(\vec{r}_{e[P]}) = \frac{\mu_o}{4\pi} \sum_{Q \neq P} \sum_{g \in Q} \left( \frac{3\gamma_g \hbar \langle \vec{I}_g \rangle \cdot \hat{u}_{e,g} \hat{u}_{e,g} - \gamma_g \hbar \langle \vec{I}_g \rangle}{|\vec{r}_e - \vec{r}_g|^3} \right) \quad (2.121)$$

Onde o vetor unitário  $\hat{u}_{e,g} = (\vec{r}_e - \vec{r}_g) / |\vec{r}_e - \vec{r}_g|$  aponta na direção de  $g$  para  $e$  e a linha acima da equação (2.121) indica uma média restrita às posições atômicas.

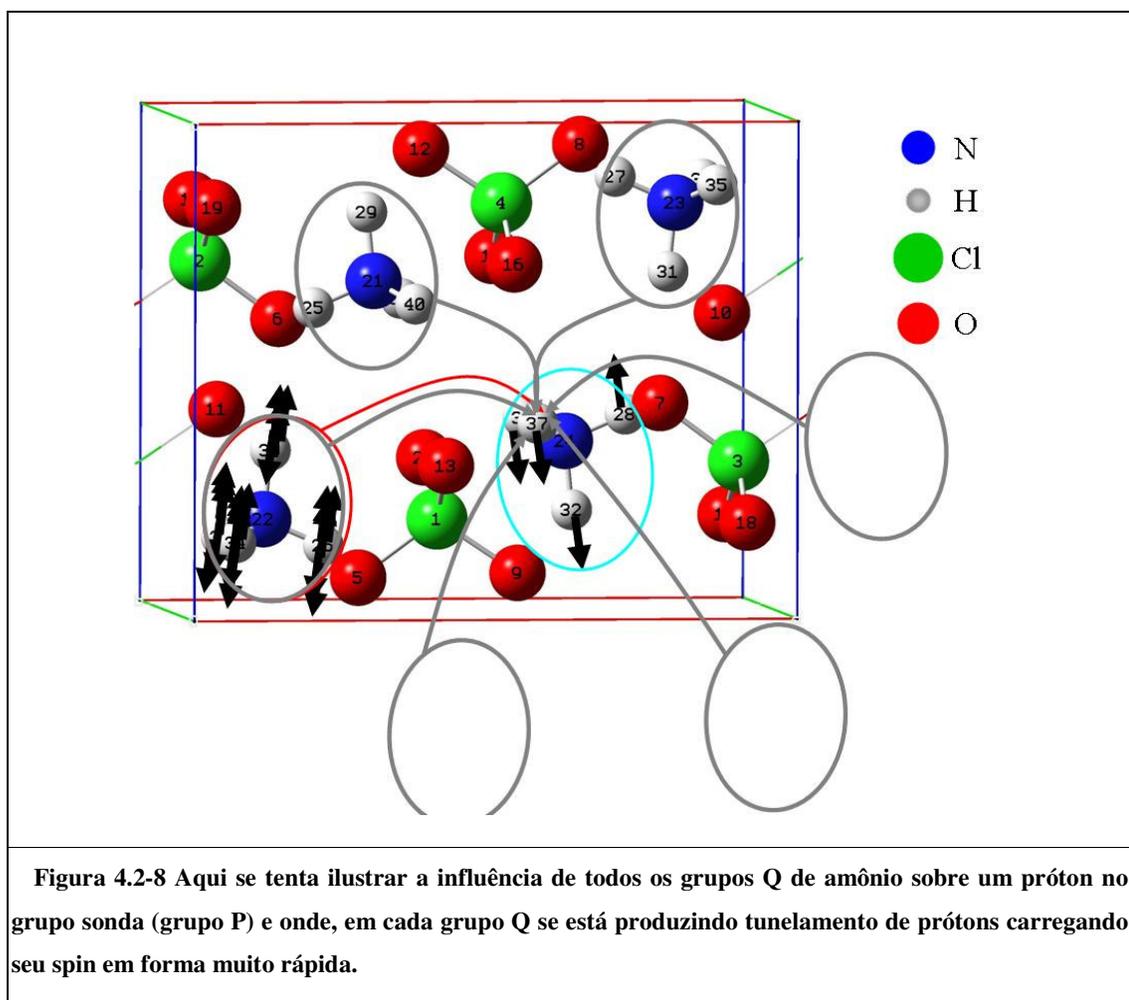
Com este algoritmo que foi explicado anteriormente, calculamos o campo dipolar nos quatro sítios do grupo sonda (grupo  $P$ ). Estes sítios são dos prótons, considerando que os quatro prótons não têm tunelamento. Isto quer dizer que estão fixos na rede, porém os prótons nos grupos  $Q$  têm tunelamento de prótons dentro do íon (Figura 4.2-8). Calculando os quatro campos dipolares, um para cada sítio, portanto podemos ter as quatro frequências ( $f_0, f_1, f_2, f_3$ ) de RMN dos prótons do grupo sonda. Como um exemplo, calculamos as frequências de ressonância considerando a contribuição ao campo dipolar de todos os grupos  $Q$

que se encontram dentro de um raio da esfera da vizinhança  $r = 7 \text{ \AA}$  (Figura 4.2-7), onde o centro da esfera é um grupo de amônio sonda (Grupo  $P$ ),  $f_0 = 5,264 \pm 0,001 \text{ kHz}$  ;  $f_1 = 4,186 \pm 0,001 \text{ kHz}$  ;  $f_2 = 3,033 \pm 0,001 \text{ kHz}$  ;

$f_3 = 3,033 \pm 0,001$  kHz; notamos que  $f_2 = f_3$ , e, portanto, só deveríamos ver três linhas.

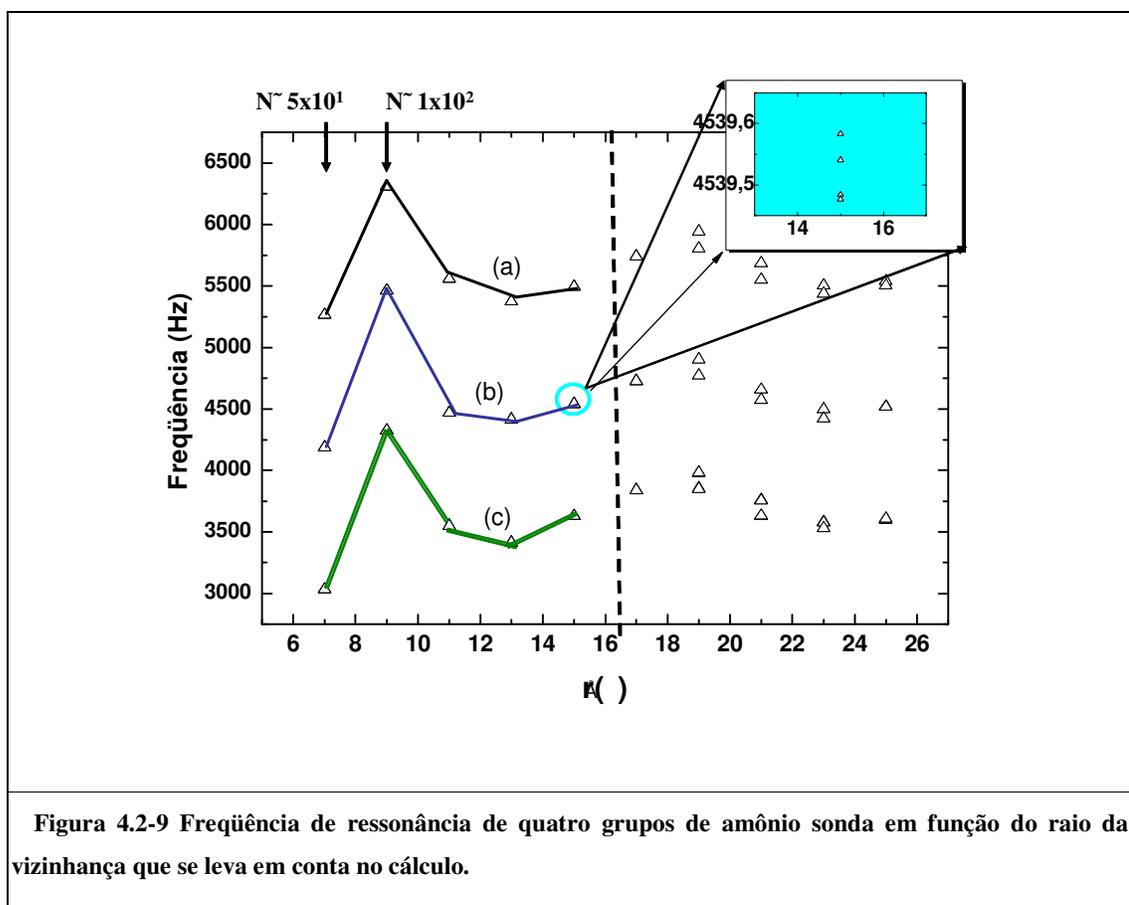
Isso quer dizer, que, se escolhermos outro grupo de amônio como nossa sonda, teremos em princípio novamente outras quatro novas frequências de ressonância, para dois grupos sonda teríamos oito frequências de ressonância, para três sondas 12 frequências de ressonâncias e assim por diante.

Como não sabemos se alguma sonda tem preferência sobre outra sonda, calcularemos as frequências de ressonância de quatro grupos sonda, o que daria 16 frequências de ressonância, e também variaremos o raio  $r$  (Figura 4.2-7) da esfera que engloba a vizinhança.



Em continuação, na Figura 4.2-9 mostramos as frequências de RMN do próton para quatro grupos de amônio sondas em função do raio da esfera da

vizinhança ( $r$ ). Podemos ver que as freqüências de ressonância das quatro sondas coincidem no mesmo valor dentro da margem de erro, o que significa que os grupos sonda são equivalentes. Também podemos notar deste resultado, que, quando o raio da vizinhança varia de 7, 9, 11 Angstroms, as freqüências de ressonância variam muito (Figura 4.2-9), mas depois se nota uma tendência à convergência. Devemos notar que a parte de  $r \approx 16 \text{ \AA}$  chegamos ao limite da dimensão da caixa com os átomos, que foi empregado no cálculo, de tal modo que além desse ponto os resultados são aproximados.



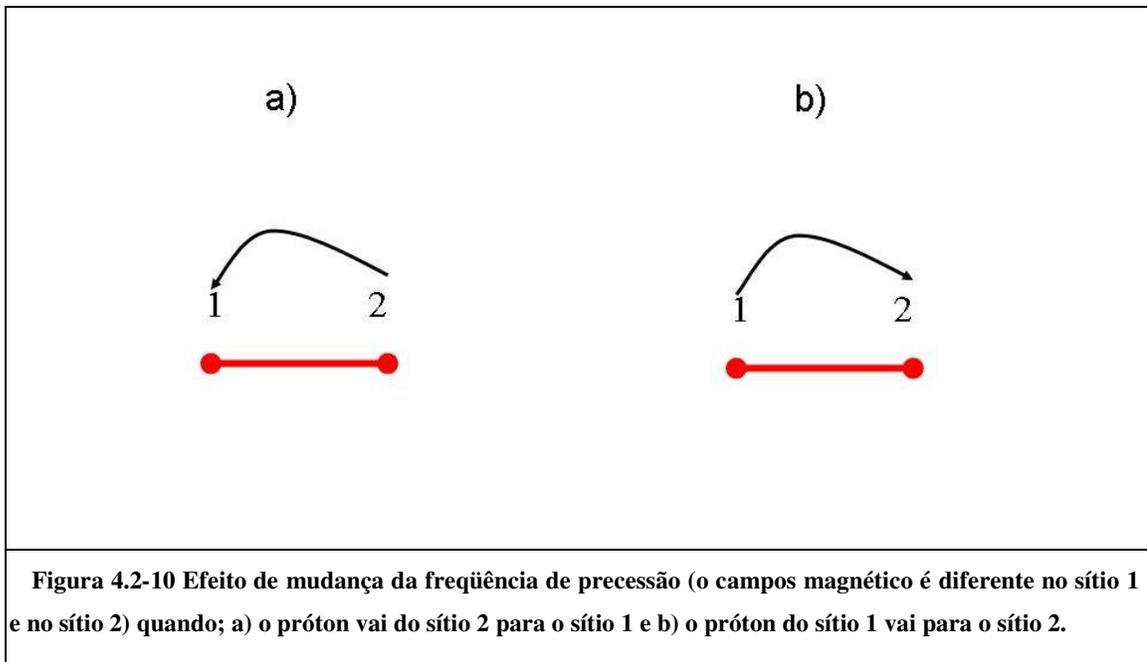
**Figura 4.2-9** Freqüência de ressonância de quatro grupos de amônio sonda em função do raio da vizinhança que se leva em conta no cálculo.

O resultado acima sugere que basta estudar uma sonda.

Os resultados das simulações calculadas acima, obtendo as freqüências de RMN dos quatro prótons foram obtidos considerando a nossa sonda amônio como fixa na rede, mas se sabe que o grupo de amônio tem uma alta freqüência de

tunelamento  $f_t$  [77][78][79], conseqüentemente uma usualmente baixa barreira de potencial rotacional. Considera-se  $f_t \gg f_r$  onde  $f_r = \frac{\gamma_g B_d}{2\pi}$  é a freqüência de ressonância do próton associada ao campo dipolar  $B_d$  calculado anteriormente, onde  $\gamma_g$  é o fator giromagnético nuclear do próton. Para analisar isto nós utilizamos as equações de Bloch com um campo magnético fraco como em [4], incluindo movimento molecular, e supondo que o íon se reorienta carregando o spin de um sítio a outro.

Supomos que quando acontece o tunelamento de dois prótons, ele carrega o spin desde um sítio 1 para outro sítio 2 e vice versa (Figura 4.2-10) e este processo acontece muito rapidamente.



Então, quando o spin no sítio 2 tunela para o sítio 1, a mudança da magnetização no tempo do sítio 1 é proporcional à magnetização no sítio 2 (Figura 4.2-10 a)):

$$\delta M_1 = c_1 M_2 \delta t \quad (2.122)$$

E também quando o spin no sítio 2 tunela para o sítio 1 a mudança da magnetização no tempo do sítio 2 é proporcional à magnetização no sítio 2 (Figura 4.2-10 **a**):

$$\delta M_2 = -c_1 M_2 \delta t \quad (2.123)$$

Do mesmo modo podemos encontrar o outro par de equações quando o spin no sítio 1 tunela para o sítio 2 (Figura 4.2-10 **b**):

$$\delta M_2 = c_2 M_1 \delta t \quad (2.124)$$

$$\delta M_1 = -c_2 M_1 \delta t \quad (2.125)$$

Combinando as equações (2.122) e (2.125) temos:

$$\frac{dM_1}{dt} = c_1 M_2 - c_2 M_1 \quad (2.126)$$

E combinado as equações (2.123) e (2.124) temos:

$$\frac{dM_2}{dt} = c_2 M_1 - c_1 M_2 \quad (2.127)$$

Onde  $c_1$  e  $c_2$  são constantes e são inversamente proporcionais ao tempo de vida média que o spin fica no sítio 1 ou 2, respectivamente. Agora utilizando as equações de Bloch no referencial girante (2.98) temos:

$$\frac{dM_1}{dt} = -\frac{M_1}{T_2} + i(\Delta\omega + \frac{\delta\omega}{2})M_1 + i\gamma\frac{M_0}{2}B_1 + c_1 M_2 - c_2 M_1 \quad (2.128)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -\frac{M_2}{T_2} + i(\Delta\omega - \frac{\delta\omega}{2})M_2 + c_2 M_1 - c_1 M_2 + i\gamma\frac{M_0}{2}B_1 \quad (2.129)$$

Onde  $M_1 = M_{1x} + iM_{1y}$ ,  $M_2 = M_{2x} + iM_{2y}$ ,  $\Delta\omega = \omega - \gamma_p B_d$  e  $\delta\omega$  é a separação entre as duas linhas.

E a solução estacionária para  $M_1$  é:

$$M_1 = \frac{i\gamma M_0 B_1 (\alpha_2 \tau + 2)}{2\alpha_2 \tau \alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_1} \quad (2.130)$$

E para  $M_2$  é:

$$M_2 = \frac{\alpha_1 i\gamma M_0 B_1 (\alpha_2 \tau + 2)}{(2\alpha_2 \tau \alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_1)} \tau + \frac{i\gamma M_0 B_1 (\alpha_2 \tau + 2)}{(2\alpha_2 \tau \alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_1)} - \frac{1}{2} i\gamma M_0 B_1 M_0 \tau \quad (2.131)$$

$$\text{Onde } \alpha_1 = \frac{1}{T_2} - i(\Delta\omega + \frac{\delta\omega}{2}) \text{ e } \alpha_2 = \frac{1}{T_2} - i(\Delta\omega - \frac{\delta\omega}{2}), \quad \tau = \frac{1}{c_1} = \frac{1}{c_2}.$$

Então, temos para:

$$M_1 + M_2 = i\gamma M_0 B_1 \cdot \left[ \frac{\frac{(\alpha_2 \tau + 2)\tau}{2} + \alpha_1 \frac{(\alpha_2 \tau + 2)\tau^2}{2} + \frac{+(\alpha_2 \tau + 2)\tau}{2} - \frac{\tau}{2} (\alpha_1 \alpha_2 \tau + \alpha_1 \tau + \alpha_2 \tau)}{(1 + \alpha_1 \tau)(1 + \alpha_2 \tau) - 1} \right] \quad (2.132)$$

Simplificando, temos:

$$M_1 + M_2 = i\gamma M_0 B_1 \tau \left[ \frac{2 + \frac{\alpha_1 \tau}{2} + \frac{\alpha_2 \tau}{2}}{(1 + \alpha_1 \tau)(1 + \alpha_2 \tau) - 1} \right] \quad (2.133)$$

Agora analisando a parte imaginária da magnetização em função da frequência, variando o tempo de vida média que o spin fica no sítio 1 ou 2, podemos observar a variação da amplitude de RMN em função da frequência, para diferentes valores de tempo de tunelamento  $\tau$  Figura 4.2-11. O que se observa na Figura 4.2-11 é que à medida que  $\tau$  vai se reduzindo, o espectro passa de duas linhas para uma linha.



A existência de tunelamento no grupo de amônio permite ao núcleo se movimentar de um sítio onde a frequência de precessão tem um determinado valor, para outro sítio onde o campo magnético dipolar produz uma diferente frequência de precessão. Quando o movimento é suficientemente rápido (para o grupo de amônio no perclorato de amônio o tempo de vida é inferior a  $10^{-9}$  s), os prótons no grupo de amônio só respondem ao tempo médio de seu entorno, portanto a distinção entre as quatro posições no grupo de amônio é perdida. Por conseguinte, só uma frequência de ressonância é observada e a frequência de ressonância calculada é  $f = 4,3$  kHz. Esta é da mesma ordem de magnitude de nossos resultados experimentais.

## Capítulo 5.

### Conclusão

Este trabalho é o resultado de um grande esforço experimental para se desenvolver, implementar e aplicar duas novas técnicas de medida. Como resultado desse esforço, foi observado em medidas de amostra de perclorato de amônio, oscilações do momento magnético muito abaixo daquelas encontradas na literatura. É analisada a origem do sinal do espectro obtido, e um modelo é sugerido. As simulações numéricas realizadas se baseiam em dois efeitos, peculiares à estrutura molecular do perclorato de amônio: o campo magnético dipolar inter-molecular dos prótons e o tunelamento dos prótons.

Descrevemos o projeto e construção do hardware, do software, da interface de controle para o sistema de medida para resistividade elétrica sem contato e para um sistema de medida de indução magnética pulsada. Ambos utilizam um SQUID DC como detector. Apresentam-se também os procedimentos necessários para a construção, calibração e operação de ambos os sistemas e a análise dos resultados.

O arranjo experimental dedicado a medidas de resistividade elétrica sem contato em metais permite caracterizar materiais de resistividade elétrica muito baixa a temperaturas de hélio líquido.

Como resultado apresentamos medidas de resistividade elétrica em platina Pt e prata Ag à temperatura de hélio líquido (4,2 K). Estes resultados se encontram em concordância com os valores encontrados na literatura. O método apresenta vantagens em comparação com os métodos convencionais baseados em correntes de Foucault. O desenvolvimento deste processo nos permitiu avaliar o desempenho da blindagem e calibração do SQUID, a partir de resultados comparáveis com a literatura.

Especial atenção foi dedicada à construção e descrição da blindagem magnética e eletromagnética construída: blindagens magnéticas de  $\mu$ metal e blindagens magnéticas supercondutoras de nióbio. Este sistema se caracteriza por ter dupla blindagem supercondutora. Foi verificada significativa melhora do desempenho neste aspecto da construção

Apresentamos também a fundamentação teórica referente às técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, assim como uma revisão sobre as investigações em perclorato de amônio, enfatizando a estrutura cristalina e sua dinâmica, como por exemplo, tunelamento, transições de fase, etc. Apresentamos de maneira introdutória a fundamentação teórica da ressonância magnética nuclear pulsada e vários efeitos físicos fundamentais da supercondutividade, que são relevantes para a compreensão do sistema de medida e do SQUID como um sensor.

Como resultado da aplicação do segundo arranjo experimental, um espectrômetro de indução magnética pulsada, construído para observar oscilações magnéticas após aplicação de pulsos magnéticos oscilantes em amostras não metálicas, descrevemos o experimento que foi realizado com perclorato de amônio, à temperatura de hélio líquido e campo magnético aplicado zero. Foram observados oscilações do momento magnético de frequência de 1,5 kHz. Não encontramos referências diretas destas oscilações na literatura.

Nossos cálculos e simulações sugerem que a origem deste sinal, de frequência tão baixa, pode ser explicada pelo efeito de ressonância magnética dos núcleos de hidrogênio do íon de amônio. O modelo sugerido para explicar estes resultados se baseia em dois efeitos associado aos grupos de amônio: o campo magnético dipolar intermolecular dos prótons e o tunelamento dos prótons. É conhecido na literatura que o grupo de amônio no perclorato de amônio tem uma estrutura aproximadamente tetraédrica e que apresenta rotação, mesmo a baixa temperatura, por tunelamento. Este movimento de rotação é muito rápido. Para o grupo de amônio no perclorato de amônio o tempo associado a esta rotação é inferior a  $10^{-9}$  s. Os prótons no grupo de amônio só respondem ao seu campo médio das quatro posições. A distinção entre as quatro posições dos prótons no grupo de amônio se perde. Por conseguinte só uma frequência de ressonância é

observada. A frequência de ressonância calculada é  $f = 4,3$  kHz e é da mesma ordem de magnitude de nossos resultados experimentais.

A construção e desenvolvimento do sistema de medida foram realizados integralmente no CBPF. Pretendo continuar trabalhando com SQUIDs, e se possível colaborando com o laboratório no sentido de aperfeiçoar o sistema. Uma deficiência do aparato experimental desenvolvido é limitada pela banda passante (50 kHz) da eletrônica de condicionamento de sinal e o tempo de resposta do circuito de retroalimentação do SQUID. O sinal depois da aplicação do pulso (FID) não tem uma forma de decaimento exponencial. No entanto, análise preliminares, nos permitem ver com otimismo investimentos neste aspecto do[57] sistema.

Devido aos conhecimentos adquiridos com o arranjo experimental construído ao longo do Doutorado, existe uma proposta para montar um novo arranjo experimental e repetir as medidas aqui feitas no perclorato de amônio, permitindo variação de temperatura, no Centro de Pesquisa Néel em Grenoble, França.

# Bibliografia

- [1] Green J. S. et al. Surface heating of wire plasmas using laser-irradiated cone geometries. *Nature Physics*, 3:853-856, (2007).
- [2] Robert J. Mannix et al. Nanomagnetic actuation of receptor mediated signal transduction. *Nature Nanotechnology*, 3:36,40, (2008).
- [3] Kerry J. Ressler and Helen S. Mayberg. Targeting abnormal neural circuits in mood and anxiety disorders: from the laboratory to the clinic. *Nature Neuroscience*, 10:1116-1124, (2007).
- [4] Slichter C. P. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin, 3rd edition, (1990)..
- [5] Edmonds D. T., Nuclear quadrupole double resonance. *Phys. Rep.*, 29(4):233,290,(1977)..
- [6] Noack F., NMR field-cycling spectroscopy - principles and applications. *Prog. NMRSpec.*, 18(3):171,276, (1986)..
- [7] Tycko Robert., Zero-field nuclear magnetic resonance in high field: The untruncation of dipole-dipole couplings by coherent averaging. *Phys. Rev. Lett.*, 60(26):2734-2737,Jun (1988)..
- [8] Robinson F. N. F., A sensitive nuclear-quadrupole resonance spectrometer for 2-60 MHz. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 15:814, (1982)..
- [9] Lee D., S. J. Gravina, and P. J. Bray. NQR studies of atomic arrangements and chemical bonding in glasses. *Z. Naturforsch.*, 45:268, (1990).
- [10] Heckman J J., et al. Enhancement of SQUID-detected NMR signals with hyperpolarized liquid  $^{129}\text{Xe}$  in a 1  $\mu\text{T}$  magnetic field *Phys. Rev. Lett.* 91 067601, (2003).
- [11] Möhle M., et al. SQUID-detected microtesla MRI in the presence of metal *J. Magn. Reson.* at press, (2006).
- [12] Savukov I. M., and M. V., Romalis NMR detection with an atomic magnetometer *Phys. Rev. Lett.* 94 123001, (2005).

- [13] Appelt S., et al. Chemical analyses by ultrahigh-resolution nuclear magnetic resonance in the Earth's magnetic field *Nature Phys.* 2 105, (2006).
- [14] Granwehr J., et al. Time-of-flight flow imaging using NMR remote detection *Phys. Rev. Lett.* 95 075503, (2005).
- [15] Perlo J., et al. High-resolution NMR spectroscopy with a portable single-sided sensor *Science* 308 1279, (2005).
- [16] Mair R. W., et al. <sup>3</sup>He lung imaging in an open access, very-low-field human magnetic resonance imaging system *Magn. Reson. Med.* 53 745, (2005).
- [17] Montero V., G. Cernicchiaro, I. S. Oliveira, A. P. Guimarães, Nuclear Magnetic resonante spectrometer based on a DC superconducting quantum interference device (SQUID). *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245P2 pp. 1139 (2002).
- [18] Montero V., G. Cernicchiaro, Unexpected Magnetic Moment Oscillation In Ammonium Perchlorate In A DC SQUID Based Magnetic Resonance Experiment, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, e196-e199 (2008).
- [19] Naoto Hayshi, Yasushi Watanabe, Tomohiko Masumoto, Harushi Mori, Shigeki Aoki, Kuni Ohtomo, Osamu Okitso and Tetsuhiko Takahashi: Utilization of Low-Field MR Scanners. *Magnetic Resonance in Medical Sciences*, Vol. 3, pp.27-38 (2004).
- [20] Weitekamp D. P. Zero-Field Nuclear Magnetic Resonance *Phys. Rev. Lett.* 50 : 1807 (1983)
- [21] Gallop, J. C., *SQUIDS, the Josephson Effects, and Superconducting Electronics*. IOP Publishing Ltd (1991)
- [22] Zotev, V. S., SQUID-based instrumentation for ultralow-field MRI, (reprint author), Los Alamos Natl Lab, Grp Appl Modern Phys, POB 1663, Los Alamos, NM 87545 USA (2007)
- [23] McDermott, R., A.H. Trabesinger, M. Mück, E.L. Hahn, A. Pines, J. Clarke, Liquid-state NMR and scalar couplings in microtesla magnetic fields, *Science* 295 2247–2249 (2002).

- [24] Burghoff, M., SQUID systems adapted to record nuclear magnetism in low magnetic fields: (reprint author), Phys Tech Bundesanstalt, D-10587 Berlin, Germany Phys Tech Bundesanstalt, D-10587 Berlin, Germany 2007
- [25] Hurlimann M.D. Pulsed Fourier-Transform NQR of N-14 With a DC SQUID Phys. Rev. Lett. 69 : 684 1992
- [26] Bardeen, J., and Cooper L.N., and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** 1175 (1957)
- [27] Kittel, Charles, *Introduction to Solid State Physics, 8<sup>th</sup> Edition*, 2005
- [28] Schmidt, V. V.; Muller P., Ustinov A.V., (Eds.). The Physics of superconductors: Introduction to Fundamentals and Applications. Springer-Verlag (1997).
- [29] Tinkham, M., *Introduction to Superconductivity*. Second Edition McGrawHill (1996).
- [30] Orlando, T., Delin, K., *Foundations of Applied Superconductivity*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc (1991).
- [31] Reitz, J. R., Milford F. J., Christy R. W., Fundamentos de la teoría electromagnética, Cuarta Edición, Addison-Wesley Iberoamerica (2000).
- [32] Feynman R. P., R. B. Leighton and M. Sands, The Feynman Lectures on Physics, Vol III, Addison-Wesley, Reading, (1965).
- [33] Bloch F., Nuclear Induction, Phys. Rev., 70, 460 (1946).
- [34] Hahn E. L., Echo of Spin, Phys. Rev., 80, 580 (1950).
- [35] Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism (Clarendon, Oxford) (1980).
- [36] Greenberg Y. S., Application of superconducting quantum interference devices to nuclear magnetic resonance, Rev. Mod. Phys. 70 175 (1998).
- [37] Guimarães A. P., Magnetism and Magnetic Resonance in Solids, Wiley Interscience Publication, (1998).

- [38] Lambert J. B., Mazzola E. P., Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, An Introduction to Principles, Application, and Experimental Methods, Pearson Education, (2003).
- [39] Blink-Stoy R.J. Theories of Nuclear Moments, Reviews of Modern Physics, Vol. 28, 75 (1956).
- [40] Cohen-Tannoudji, C., B. Diu and F. Laloe, Quantum Mechanics, Vol. I, Paris-New York, Hermann and John Wiley Sons, (1977).
- [41] Bulnes J. J. D. Emaranhamento e Separabilidade de Estados em Computação Quântica via Ressonância Magnética Nuclear, Tese de Doutorado, CBPF, (2005).
- [42] Jackson, J D., Classical Electrodynamics. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 3rd edition (1999).
- [43] Peiris S. M., G.I. Pangilinan, T.P. Russel, J. Phys. Chem., A 104 11188. (2000).
- [44] Oxtou I.A., O. Knop, M. Falk, J. Mol. Struct. 37 69 (1977).
- [45] Haldar B., and R. M. Singru, Temperature dependence of positron-annihilation lifetime, free volume, conductivity, ionic mobility, and number of charge carriers in a polymer electrolyte polyethylene oxide complexed with NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, Phys. Rev. B., 54, 7143 (1996).
- [46] Seel M. and A.B. Kunz, Ab initio study of the interaction of polyoxymethylene with polyoxymethylene, ammonium perchlorate, and the aluminum (100) surface, Phys. Rev. B, 37, 8915 (1988).
- [47] Oxtoby D. W., H.P. Gillis, N.H. Nachtrieb, Principles of Modern Chemistry, Saunders College Publishing, Fort Worth, TX, (1999).
- [48] *Naminosuke Kubota*, Propellants and explosives: thermochemical aspects of combustion, Weinheim : Wiley-VCH,. Edition: 2nd completely rev. and extended ed (2007).
- [49] Sciamareli, Jairo, Takahashi, Marta Ferreira Koyama, Teixeira, José Maria. Solid polyurethane-based composite propellant: I- influence of the bonding agent. *Quím. Nova* [online]. vol. 25, no. 1, pp. 107-110, (2002). Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000100018&](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100018&)> Acesso em: 17 de janeiro de 2007.

- [50] Prask, H. J., Choi C. S., Chesseeer N.J., ROSASCO G. J., Ammonium-Perchlorate structure and dynamics at low-temperatures, *J. Chem. Phys.* 88 (8) 5106 (1988).
- [51] Choi C. S., H. J. Prask, Crystal structure of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  at 298, 78, and 10 K by neutron diffraction, *J. Chem. Phys.* 61 (9) 3523 (1974).
- [52] Brown R.J., R.D. Weir, E. F. Westrum, The thermodynamics of perchlorates. I. Heat capacity of  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$  from 7 to 345 K and the analysis of heat capacities and related data of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  and  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$ , *J. Chem. Phys.* 91 (9) 399 (1989).
- [53] Fagaly, R. L., Superconducting quantum interference device instruments and applications, *Rev. Sci. Instrum.*, 77, 101101 (2006).
- [54] Matlachov, A. N., P. L. Volegov, M.A. Espy, J. S. George, R. H. Kraus Jr., SQUID detected NMR in microtesla magnetic fields, *J. Magn. Reson.* 170, 1–7 (2004).
- [55] Espy, M. A., A. N. Matlachov, P. L. Volegov, J. C. Mosher, R. H. Kraus Jr., SQUID-based simultaneous detection of NMR and biomagnetic signals at ultra-low magnetic fields, *IEEE Trans. Appl Superconduct.* 15 (2) 635–639 (2005).
- [56] J. R. Claycomb and J. H. Miller, Jr., Superconducting magnetic shields for SQUID applications, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 70, (12), 4562, (1999).
- [57] Texas Instruments Incorporated, *INA217 Datasheet*, (2002). Disponível em: <<http://www-s.ti.com/sc/ds/ina217.pdf>>. Acesso em: 28 de junho de 2004.
- [58] Kitchin, C., Counts, L., *A Designer's Guide To Instrumentation Amplifiers (2nd Edition)*, Analog Devices Incorporated, (2004). Disponível em: <[http://www.analog.com/UploadedFiles/Associated\\_Docs/404380967COMPL ETE\\_IN\\_AMP\\_GUIDE.pdf](http://www.analog.com/UploadedFiles/Associated_Docs/404380967COMPL ETE_IN_AMP_GUIDE.pdf)>. Acesso em: 23 de agosto de 2006.
- [59] Mendonça, A., Zelenovsky, R., *PC: Guia Prático de Hardware e Interfaceamento*, 3ª Edição. MZ Editora Ltda (2002)

- [60] Nash, E., *A Practical Review of Common Mode and Instrumentation Amplifiers*, Analog Devices Incorporated, (1998/1999). Disponível em: <http://www.analog.com/library/techArticles/amplifiersLinear/Common.pdf>.  
Acesso em: 23 de agosto de 2006.
- [61] <http://www.physics.nist.gov/cuu/Units/units.html> .
- [62] David R. Smith and F. R. Fickett, Low temperature Properties of silver, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **100**, (2) 119 (1995).  
<http://nvl.nist.gov/pub/nistpubs/jres/100/2/j12smi.pdf>.
- [63] Handbook of Chemistry and Physics, 78<sup>TH</sup> 12-47 (1997-1998).
- [64] VKirichenko O.V, Peschansky V.G., Magnetoacoustic resonance in layered Conductors, J. Phys. I France 4 823-825 (1994).
- [65] Ashcroft Neil W., and N. David Mermin, ed. Thomson, (1976).
- [66] Hegde B. G., Rastogi A, Damle R, Chandramani R, Bhat S. V., An electron spin-resonance study of ClO<sub>3</sub> radicals in NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> single crystals, J. Phys.: Condens. Matter, 9, 3219 (1997).
- [67] Chakraborty T., khatri S. S., Verma A. L., Temperature-dependent Raman study of ammonium perchlorate single-crystal: The orientational dynamics of the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions and phase transitions, J. Chem. Phys. 84 7018 (1986).
- [68] Chakraborty T., and A. L. Verna, Temperature-dependent Raman study of ammonium perchlorate single crystals: Evidence for NH<sub>4</sub><sup>+</sup> quantum rotation below 30 K, Phys. Rev. B, 39, 3835 (1989).
- [69] Hüller Alfred, Rotational tunneling in solids: the theory of neutrons scattering, Phys. Rev. B, 16, 1844 (1977).
- [70] Deville G., Bernier M., Delrieux, J. M., NMR Multiple echoes observed in solid He-3 Phys. Rev. B 19 5666 (1979).
- [71] He Q. H., W. Richter, S. Vathyam, and W. S. Warren, Intermolecular multiple quantum coherences and cross correlations in solution nuclear magnetic resonance, J. Chem. Phys. 98, 6779 (1993).

- [72] Jeener J., A. Vlassenbroek, and P. J. Broekaert, Unified derivation of the dipolar field and relaxation terms in the Bloch-Redfield equations of liquid NMR, *J. Chem. Phys.*, 103, 1309 (1995).
- [73] Lee S., W. Richter, S. Vathyam, and W. S. Warren, Quantum treatment of the effects of dipole interactions in liquid nuclear magnetic resonance *J. Chem. Phys.* 105, 874 (1996).
- [74] Jeener J., Equivalence between the "classical" and the "warren" approaches for the effects of long range dipolar couplings in liquid nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Phys.*, 112, 5091 (2000).
- [75] Jeener J., Dynamical effects of the dipolar field inhomogeneities in high-resolution NMR: Spectral clustering and instabilities, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1772 (1999).
- [76] Jeener J., Dynamical instabilities in liquid nuclear magnetic resonance experiments with large nuclear magnetization, with and without pulsed field gradients, *J. Chem. Phys.* 116, 8439 (2002).
- [77] Tomaselli M., U. Meier, and B. H. Meier, Tunneling-induced spin alignment at low and zero field, *J. Chem. Phys.* 120, 4051 (2004).
- [78] Punkkinen M., J. P. PYY, A. H. Vourimaki, Spin-lattice relaxation of the nuclear dipolar energy and spin diffusion in  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , *Chem. Phys. Lett.* 145, 567 (1988).
- [79] Svare I., Temperature-dependence of tunnel frequency in ammonium lead hexachloride, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12, 3907 (1979).

# Anexo I:

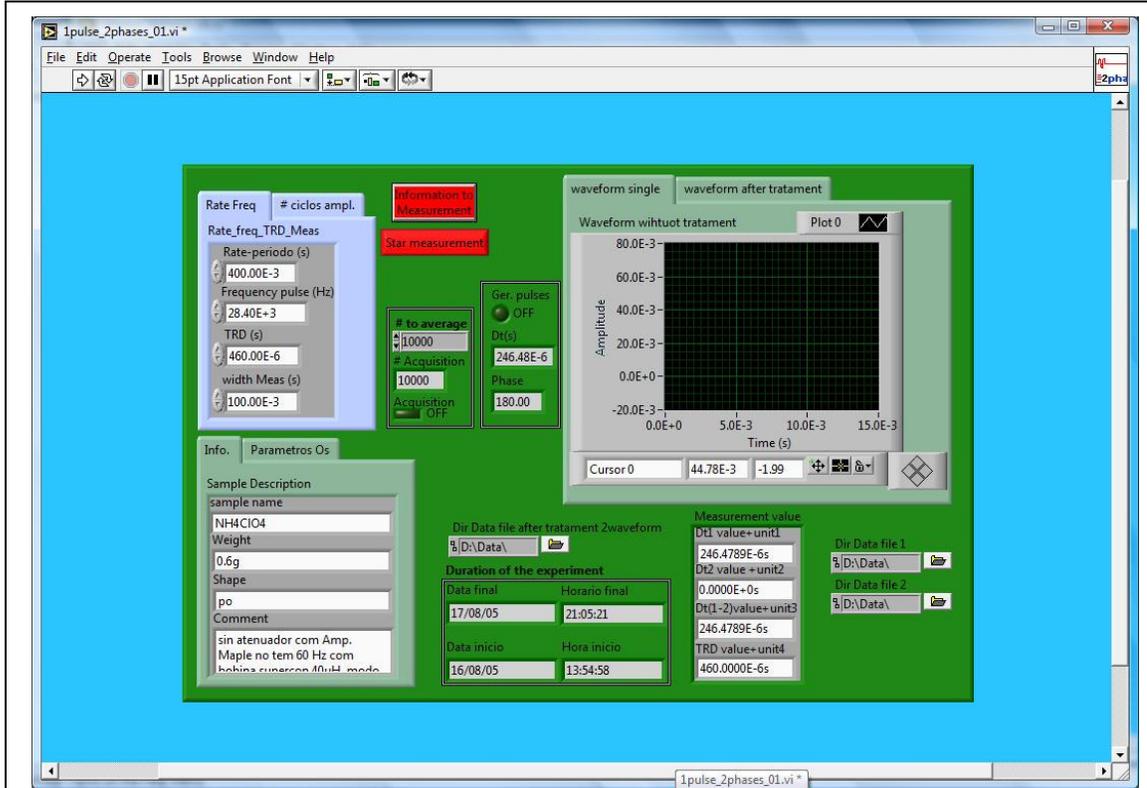
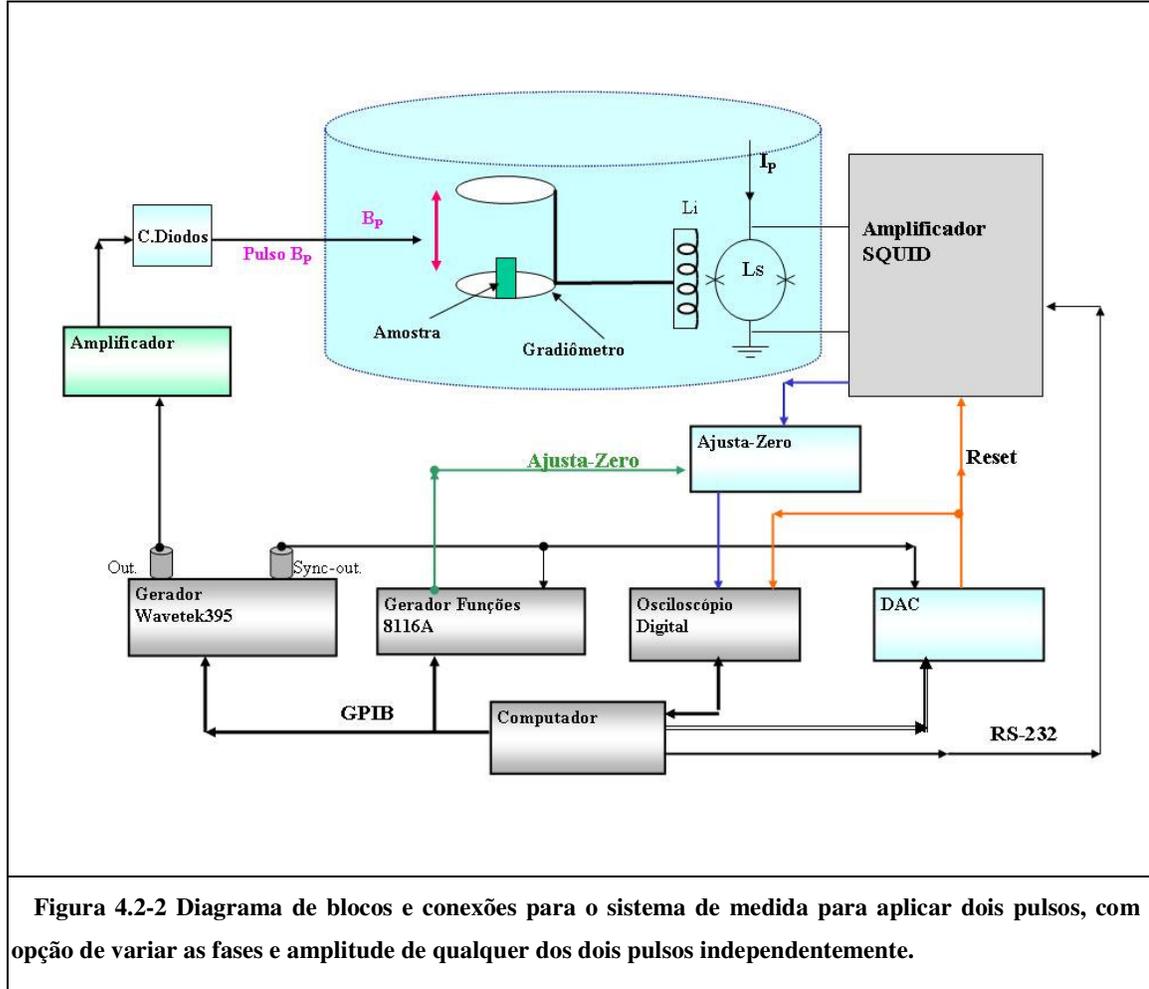


Figura 4.2-1 Versão final do painel de controle do sistema de indução magnética pulsada para a aplicação de um pulso, descrita na seção 3.4.

## Anexo II:



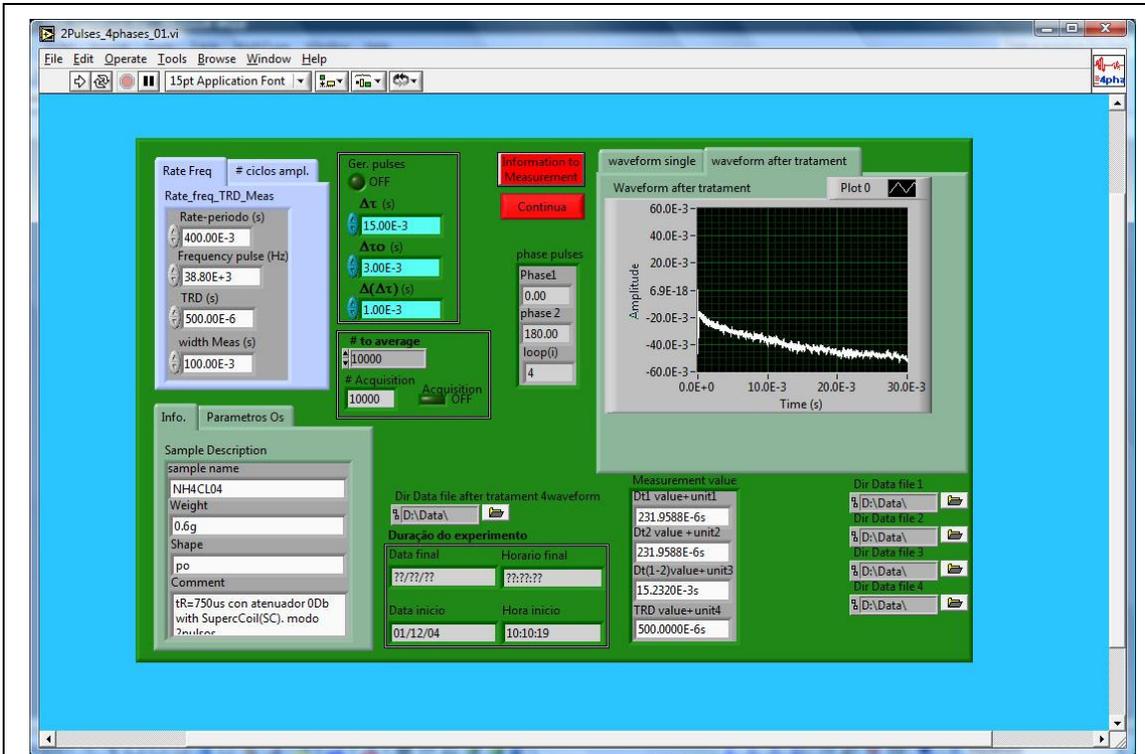
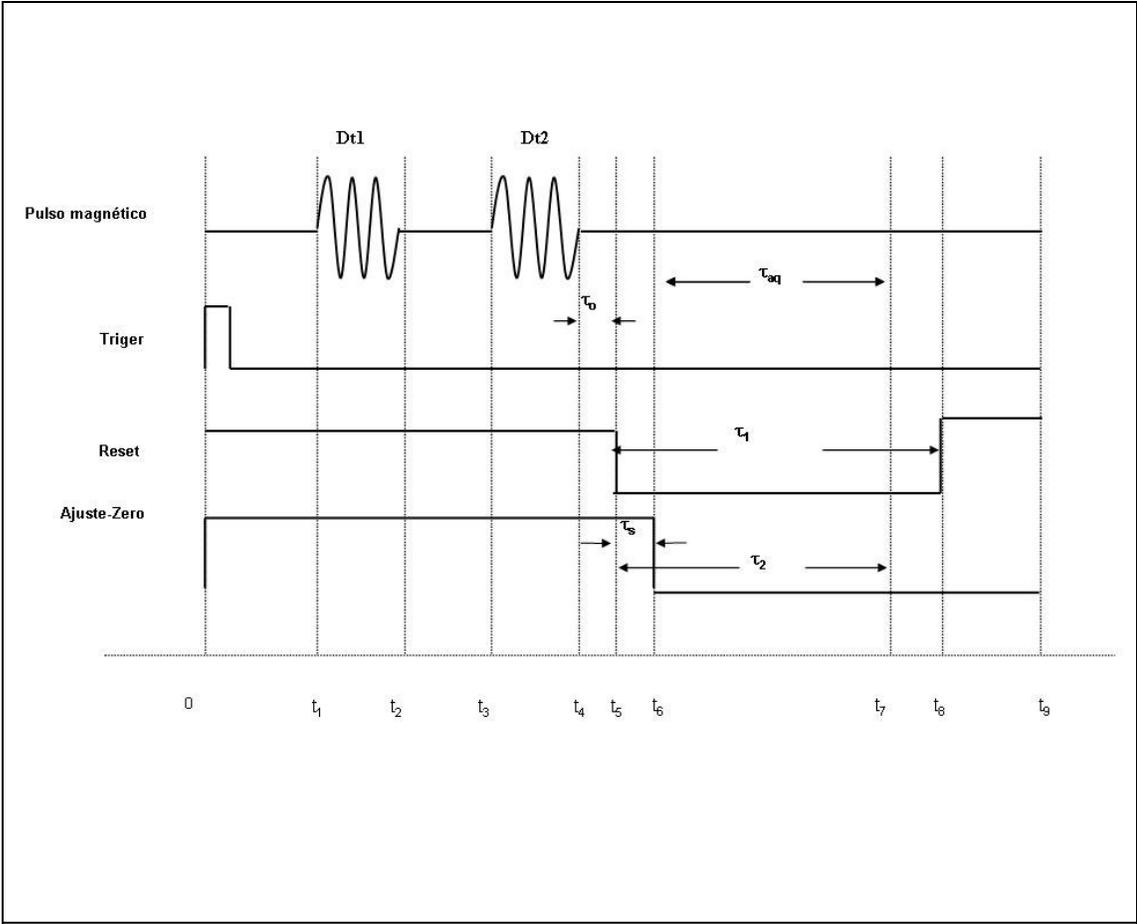


Figura 4.2-3 Painel de controle do sistema de medida para aplicar dois pulsos, com opção de variar as fases e amplitude de qualquer dos dois pulsos independentemente.



**Figura 4.2-4** Parâmetros mais importantes da seqüência temporal e forma dos pulsos para a sincronização de todo o sistema de medida, do sistema de medida para aplicar dois pulsos, com opção de variar as fases e amplitude de qualquer dos dois pulsos independentemente.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)