

Tese de Mestrado

**Detecção de Sinais de Ressonância Magnética
Nuclear por SQUID**

Victor Montero del Aguila

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, julho do 2001

Agradecimentos

A Deus por me proporcionar saúde e alegria para a realização deste trabalho.

Agradeço aos Professores Ivan S. de Oliveira e Geraldo R. C. Cernicchiaro por sua orientação, pela compreensão nas horas de dificuldades, pela liberdade dada na realização deste trabalho e principalmente por sua amizade. Ao Professor Alberto Passos Guimarães pela grande ajuda com suas sugestões no manuscrito.

Ao pessoal do laboratório de RMN em especial a Salvador Belmonte pela grande ajuda com o programa LabVIEW e detalhes técnicos do espectrômetro de RMN do CBPF.

Ao pessoal da oficina mecânica, em especial ao Fernando.

Ao professor A. O. Caride, a Myriam e ao Ricardo da CFC; a Wanda e Luzia do DMF; ao pessoal da biblioteca, da Dinâmica pela atenção e boa vontade que sempre me foi dispensada.

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

Aos amigos e colegas de toda hora: G.F. Janampa, R. Casana, L. Peché, R. Pujada, J. Días Bulnez, B. Sandoval, P. Ucceda, F. Samanamud, H. Chavez, G. Janampa, V. de Jesus, G. Cuba, G. Gomero, D. Proleon, L. Carrion, M. Orsaria, F. Vizcarra, G. Flores, J. Larrea, Walker, F. Toscano, M. Abanto, Wallace, I. Gewehr, Felipe e Paulo.

Ao CBPF pelos recursos e infraestrutura necessários a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudos.

A FAPERJ e CNPq pelo suporte financeiro.

*A mi tío Yldesouso
Cardenas Ruiz
(1:00am-07/04/57 al
12/00), quien fue
como un padre para
mí.*

Resumo

Este trabalho consiste no estudo da viabilidade de implementação e construção de um sistema de detecção de sinais de ressonância magnética nuclear (eco de spin) utilizando-se um SQUID e demodulação a diodo a baixa temperatura (Hélio líquido).

Descrivemos um sistema de detecção baseado num SQUID DC (Superconducting Quantum Interference Device) o qual é usado como um detetor de ressonância magnética nuclear (RMN) pulsada em campo magnético zero, para o estudo de metais magnéticos. O sistema permite a direta observação do sinal de RMN para frequências até 50 MHz. Este é o primeiro exemplo de tal implementação de RMN por SQUID para esta faixa de frequências. Primeiro implementamos um sistema SQUID comercial e um sistema "Reset" para desabilitar o sistema de retroalimentação do SQUID durante o tempo de aplicação dos pulsos à amostra. Um sistema de demodulação por diodo, seguido de um filtro passa baixa são acoplados ao SQUID por meio de um transformador de fluxo, tudo isto a 4.2 K. O SQUID opera com o sistema de retroalimentação, para que sua dinâmica seja uma saída linear, a qual esta limitada pela máxima taxa de cambio deste circuito. Finalmente, apresentamos um exemplo da medida do espectro de RMN de ^{57}Fe em ferro metálico, a 4.2 K. A posição da linha (46.64 MHz) e sua largura (0.06 MHz) estão em muito boa concordância com o que é medido por um espectrômetro de RMN convencional. Cabe ressaltar que a aquisição de dados e correção da linha de base do eco de spin e integração do sinal não são diretas, mas podem ser facilmente implementadas por software.

Abstract

We describe a system in which a DC superconducting quantum interference device (SQUID) is used as a detector in a zero-field pulse nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer, dedicated to the study of magnetic metals. The system allows the direct observation of spin-echo NMR signals for frequencies up to 50 MHz. To the best of our knowledge this is the first example of such SQUID implementation to this frequency range. The setup is based on a commercial DC SQUID coupled to a diode demodulation system, both kept at 4.2 K, and to a low-pass filter through a transformer. The SQUID operates in a flux locked loop, which means that the output is linear with wide dynamic range, which is in turn limited by the slew rate of the whole circuitry. We present an example of ^{57}Fe NMR spectrum in metallic iron, taken at 4.2 K. Line position (46.64 MHz) and linewidth (0.06 MHz) are in good agreement to those measured in a conventional NMR spectrometer. Data acquisition and data treatment such as baseline subtraction and signal integration are not straightforward, but can be easily implemented by software.

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Introdução	1
1 Princípios gerais de RMN	4
1.1 Introdução	4
1.2 Propriedades magnéticas da matéria	5
1.3 Propriedades magnéticas do núcleo	6
1.4 RMN em um sistema de spins livres. Tratamento clássico	7
1.5 RMN em um sistema com interação	10
1.5.1 Referencial girante	11
1.6 A técnica pulsada.	13
1.7 O Espectrômetro de RMN convencional	18
1.7.1 Transmissor	21
1.7.2 Duplexador e ponta de prova	21
1.7.3 Receptor	22
2 Aplicação do SQUID DC para RMN	23
2.1 Introdução	23
2.1.1 Breve histórico	23
2.2 Aspectos básicos do SQUID	25

2.2.1	Corrente num supercondutor	25
2.2.2	Quantização de fluxo magnético	26
2.2.3	O efeito Josephson	27
2.2.4	O SQUID DC	30
2.2.5	Ruído branco	33
2.2.6	Acoplamento ao SQUID	36
2.2.7	Circuito de retroalimentação	37
2.3	Deteção de RMN por SQUID	40
3	Descrição experimental	43
3.1	Introdução	43
3.2	Montagem do sistema de deteção SQUID e calibração	43
3.2.1	Critério para otimização do acoplamento do sistema de entrada	49
3.2.2	A resposta em frequência do SQUID	51
3.3	Desenho e construção do demodulador a baixa temperatura	55
3.3.1	Por que um <i>demodulador a baixa temperatura</i> ?	55
3.3.2	Considerações sobre o demodulador por diodo.	56
3.3.3	Circuito demodulador	67
3.4	Critério para a construção do gradiômetro	67
3.5	Amplificador SQUID	69
3.6	Espectrômetro de RMN-SQUID	70
3.6.1	Gradiômetro	70
3.6.2	Demodulador	71
3.6.3	Resposta do detector à aplicação de um sinal de amplitude modulada	71
3.6.4	Circuito “Reset”	73
4	Resultados	74
4.1	Introdução	74
4.2	Teste aplicando um quantum de fluxo	75
4.3	RMN do Ferro metálico	77

4.4 Problemas técnicos	83
Conclusão	87
A Transformador de fluxo	93

Lista de Figuras

1-1	Precessão do momento magnético nuclear ($\gamma > 0$) em torno do campo magnético efetivo B_{ef} , sendo que por sua vez B_{ef} juntamente com o momento magnético giram ao redor de B_o com frequência ω , e (na ausência de relaxação).	9
1-2	Precessão do momento magnético ao redor de B_I , na ressonância.	10
1-3	Seqüência de dois pulsos de rádio frequência ($\pi/2$ e π), separados por um tempo $\Delta\tau$. Após a aplicação dos pulsos mencionados obtêm-se um eco de spin depois de um intervalo de tempo de $2\Delta\tau$, contado a partir do primeiro pulso.	17
1-4	Esquema dos conjuntos de spins (no referencial girante), onde estão submetidas à seqüência de dois pulsos de rádio frequência, com o intuito de se observar o eco de spin.	19
1-5	Espectrômetro RMN convencional utilizado no CBPF	20
2-1	(a)Configuração do SQUID DC; (b) Característica Corrente-Voltagem (I-V) para um fluxo de $n\phi_0$ e $(n + 1/2)\phi_0$; (c) Característica de Tensão (V) versus Fluxo (ϕ) para corrente de polarização constante I_p , indicando-se como a variação do fluxo se converte em uma variação de tensão.	32
2-2	Circuito de entrada, ou também chamado transformador de fluxo, para acoplar ao SQUID.	36

2-3	Diagrama de blocos do circuito de retroalimentação. “A” é o ganho do amplificador. A integral $\int dt$ representa a operação de integração do circuito integrador. K é o coeficiente de transferência, que converte a voltagem de saída V_{out} em fluxo ϕ_{fb} que realimenta a entrada do SQUID DC.	38
2-4	Configurações mais usuais para o acoplamento ao SQUID em RMN.	41
3-1	Montagem feita para testar o sistema SQUID, e calibrar o sistema de retroalimentação em unidades de quantum de fluxo, por sua vez para obter um máximo de sensibilidade na relação de fluxo pela voltagem, para um quantum de fluxo (um máximo de voltagem na figura (Fig. 3-2(b))).	45
3-2	(a) Sinal aplicado do gerador, com 262 mV de voltagem pico a pico. (b) Resposta do SQUID para o sinal aplicado. (c) Linearização da resposta do SQUID pelo sistema de retroalimentação.	46
3-3	Saída do SQUID, para o sinal triangular aplicado, com o sistema de retroalimentação ativado. O sinal de cima (primeiro) com $V_{dc} = 0.00$ V (aplicado). O sinal de baixo (segundo) é com $V_{dc} = 0.300$ V aplicados. O sinal do meio (terceiro) é observado depois de ter sido aplicado um “reset” ao SQUID, estando o segundo sinal aplicado, para observar uma exata transição de um quantum de fluxo.	48
3-4	Sistema de entrada do SQUID.	50
3-5	Densidade espectral com (L_p) em curto.	52
3-6	(a) Sinal modulado. (b) Circuito detector de envoltória. (c) Sinal após o diodo sem capacitor. (d) Ação após o filtro idealizado.	54
3-7	Conjunto do primeiro estágio de detecção; primeiro circuito de entrada, começa com a bobina (L_{p1}) e termina com a bobina (L_2), o gradiômetro (L_{p1}), o demodulador, e a bobina (L_{p2}) para acoplar ao sistema de entrada do SQUID.	55
3-8	Característica do primeiro diodo (D1)1N5711	60
3-9	Características do segundo diodo (D2)1N5711	61

3-10	Características do diodo Hitachi	62
3-11	Curva característica do diodo Hitachi a 4.2K.O parâmetro ajustado é $nkT/q = 3.556(9)$ mV.	65
3-12	Circuito do demodulador (por diodo).	68
3-13	Bobina L_{rf} utilizada na aplicação dos pulsos de rádio frequência à amostra. Gradiômetro de primeira ordem, composto de duas bobinas L_{p11} e L_{p12} , enroladas em sentidos contrários.	69
3-14	Esquema do amplificador baseado num SQUID DC	70
3-15	Teste de demodulação, aplicando um sinal de amplitude modulada.	72
3-16	Transformada de Fourier, do sinal detectado, ao ser testado o demodulador, quando aplicamos um sinal de amplitude modulada de 46 MHz (frequência da portadora), e modulada com 5 kHz (frequência da portadora).	72
3-17	Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN por SQUID.	73
4-1	Quantum de fluxo com o espectrômetro montado.	76
4-2	Temporização, pulsos de rádio frequência e o pulso "reset", para a detecção do sinal de RMN do ^{57}Fe em ferro metálico, onde $t_r=2$ ms, $t_{rd}=20$ μ s.	79
4-3	Sinal do eco de spin visto diretamente do osciloscópio.	80
4-4	Écos a diferentes frequências	81
4-5	Visão tridimensional dos ecos de spins.	82
4-6	Espectros de RMN do ^{57}Fe . Detectado pelo espectrômetro RMN-SQUID (azul). Detectado pelo espectrômetro RMN convencional de campo zero (vermelho).	84
A-1	Circuito para ilustrar a conservação de fluxo, e para fazer a derivação para um transformador de fluxo.	94

Lista de Tabelas

3.1	Classificação por tipo de acoplamento	44
4.1	Parâmetros das bobinas	76

Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica experimental de medidas locais de grande utilidade na investigação da estrutura interna da matéria em muitos campos, e de ampla aplicação em física da matéria condensada, química analítica, biologia, medicina, e, mais recentemente, em computação quântica [1]. Entre suas muitas aplicações em física da matéria condensada, a RMN é utilizada para a determinação dos campos hiperfinos locais, gradientes de campos elétricos e dos tempos de relaxação spin-spin e spin-rede [2].

O Grupo de magnetismo do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), estuda propriedades físicas fundamentais e aplicações de diversos sistemas magnéticos, alguns com forte interesse tecnológico. Em particular, o laboratório de RMN do CBPF tem grande interesse em ligas metálicas [3], compostos intermetálicos [4, 5], filmes finos [6] e instrumentação para RMN [7]. Filmes finos apresentam sinais de RMN de muito baixa intensidade, exigindo por sua vez mais sensibilidade que os sistemas disponíveis até o momento. O projeto de estudo de filmes finos por RMN pulsada, é, atualmente, de grande interesse para o grupo de magnetismo do CBPF. Os sistemas estudados normalmente no laboratório de RMN do CBPF apresentam frequências de ressonância da ordem de dezenas a centenas de MHz. Sabe-se porém que SQUIDs (Superconducting Quantum Interference Devices), apresentam grande sensibilidade a sinais muito baixos. Aproveitando-se desta grande sensibilidade, SQUIDs foram utilizados nos últimos 20 anos, nas aplicações da RMN, em estudos em campos fracos [8, 9, 10, 11].

Com esta motivação, nos propomos desenvolver uma técnica de detecção com a aplicação do SQUID para estudos de RMN de altas frequências. Fez-se necessário portanto

desenvolver uma eletrônica dedicada (além da implementação do sensor SQUID da “Conductus”), incluindo um estágio que funciona a baixas temperaturas (temperatura de Hélio líquido), para poder operar na faixa de frequência e sensibilidades requeridas para tais experimentos. Atualmente porém a aplicação de SQUIDs e RMN são técnicas bastante distintas da física experimental [12]. Com o intuito de integrar e esclarecer estes dois tópicos, este trabalho está estruturado da maneira que se segue:

No Capítulo 1 este trabalho descreve o fenômeno da RMN. Aqui faz-se uma descrição semi-clássica, com ênfase no que se poderia utilizar na aplicação do SQUID para RMN.

No Capítulo 2 está relacionada à chamada *eletrônica de supercondutores* que vem adquirindo importância nos últimos 30 anos. Este título (*eletrônica*) obscurece o fascinante e fundamental princípio de que a supercondutividade é um fenômeno quântico macroscópico [13]. A história da supercondutividade se caracteriza por períodos de maior e menor atividade, apresentando picos no número de descobrimentos de grande importância, tais como a formulação da teoria BCS [14], supercondutividade de tipo II e o efeito Josephson [15]. Principalmente este último efeito (efeito Josephson) e a quantização do fluxo [16] têm uma tremenda importância em física fundamental e em tecnologia. A utilização dessas duas propriedades dos supercondutores (efeito Josephson e quantização do fluxo) resultou em um tipo de detector de fluxo magnético que não tem paralelo no que diz respeito à sensibilidade. Estes são os chamados SQUIDs. Devido à sua extrema sensibilidade, os SQUIDs apresentam considerável dificuldade para sua implementação. Apesar destas dificuldades, os SQUIDs são utilizados em muitas áreas da física, relatividade geral, detecção de ondas gravitacionais, partículas fundamentais, biomagnetismo, geofísica, etc. [13, 17, 18].

No Capítulo 3 é apresentada uma descrição detalhada da implementação do SQUID, assim como também os critérios para montagem, seguidos das características do detector e do seu sistema de leitura, juntamente com os resultados obtidos para a resolução em energia e linearidade do detector de sinais de RMN por SQUID.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais da aplicação do nosso espectrômetro de RMN por SQUID pulsado, a campo zero, para o ^{57}Fe em ferro metálico.

O sistema permite a observação direta do sinal de RMN para frequências até 50 MHz, e mostra uma boa concordância com as medidas feitas no espectrômetro convencional de RMN. Até onde sabemos, este é o primeiro exemplo de tal implementação de RMN por SQUID, nesta ordem de frequências.

Finalmente, é feita uma análise crítica dos resultados obtidos, assim como também das dificuldades encontradas durante a construção, e são propostas melhorias no sistema.

Capítulo 1

Princípios gerais de RMN

1.1 Introdução

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 que se aplicava radiação de rádio frequência, onde observava-se que o feixe molecular absorve energia para um 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 electromagnético (indutivo). Nesse mesmo ano F. Bloch publica seu famoso artigo onde formula as equações que agora levam seu nome [19].

Em 1950 E. L. Hahn, com a aplicação de pulsos de rádio frequência observa pela primeira vez os ecos de spin [20].

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 da técnica pulsada.

Este capítulo tem por objetivo fornecer os conhecimentos básicos necessários à compreensão dos princípios gerais de RMN, desde um ponto de vista semi-clássico, enfatizando suas características que podem ser relacionadas com o uso do SQUID para a detecção de RMN e ecos de spin. Para detalhes no assunto abordado neste capítulo, recomendamos a leitura adicional das referências [21].

1.2 Propriedades magnéticas da matéria

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

$$\vec{M} = \vec{H}\chi \quad (1.1)$$

No vácuo, $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ onde a permeabilidade magnética μ_0 do vácuo é uma constante ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1} \text{ T}$ no SI) e, χ é a suscetibilidade magnética (quantidade adimensional). A suscetibilidade magnética χ (por volume) de uma amostra é em geral a soma de três termos:

$$\chi = \chi_e + \chi_L + \chi_n \quad (1.2)$$

Onde χ_e é a suscetibilidade eletrônica, χ_L a suscetibilidade diamagnética e χ_n é a suscetibilidade paramagnética nuclear. χ_L é uma quantidade negativa e não depende da temperatura, χ_e e χ_n são positivas e dependem da temperatura. A parte nuclear, χ_n , é diversas ordens de magnitude menor que χ_e e χ_L [2]. Felizmente χ_n pode ser medida por métodos ressonantes.

1.3 Propriedades magnéticas do núcleo

As propriedades magnéticas de um núcleo são definidas pelo seu momento magnético $\vec{\mu}$. Por sua vez, o momento magnético está relacionado com o momento angular total \vec{I} ¹ (spin) do núcleo, em unidades \hbar , da seguinte maneira:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1.3)$$

Onde o fator γ descreve a razão do momento magnético com seu momento angular, também conhecida como *fator giromagnético*. É comum expressar o momento em termos do *magneton nuclear* μ_n [2]:

$$\vec{\mu} = g_n \mu_n \vec{I} \quad (1.4)$$

onde g_n é chamado de fator-g nuclear e $\mu_n = 5.0507866 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ com $\gamma \hbar = g_n \mu_n$. Dos princípios básicos da mecânica quântica sabemos que I_z tem $(2I + 1)$ valores discretos: $m_I = (-I, -I + 1, \dots, I - 1, I)$. Quando este núcleo é submetido a um campo magnético constante \vec{B}_o , a energia de interação magnética será dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o \quad (1.5)$$

a qual implica a quantização dos níveis de energia:

$$E_{m_I} = -\gamma \hbar B_o m_I \quad (1.6)$$

O espaçamento entre os níveis de energia é dada por:

$$\Delta E_{m_I} = E_{m_I} - E_{m_I+1} = \gamma \hbar B_o \equiv \hbar \omega_o \quad (1.7)$$

que não depende de m_I , e onde ω_o é a frequência de Larmor.

¹Momento angular total: $\vec{J} = \hbar \vec{I}$

1.4 RMN em um sistema de spins livres. Tratamento clássico

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

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \Rightarrow \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (1.8)$$

dado que $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ e onde γ é definido na equação (Eq. 1.3). Esta (Eq. 1.8) também é válida para a interpretação quântica. Definindo-se um operador $\frac{dF}{dt}$ por [21]:

$$\int \Phi^* \frac{dF}{dt} \Psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \Phi^* F \Psi d\tau \quad (1.9)$$

onde F é um operador Hermitiano que não depende explicitamente do tempo, e define-se por [21],²:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, F] \quad (1.10)$$

Com este formalismo podemos calcular os valores esperados de μ_x, μ_y, μ_z e com ajuda da equação (Eq. 1.10) e a relação de comutação do momento angular $[I_x, I_y] = iI_z$, etc., temos:

$$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \langle \vec{\mu} \rangle \times \gamma \vec{B} \quad (1.11)$$

que resulta ser justamente na equação clássica. Esta equação (Eq. 1.11) envolve o valor esperado de um momento magnético. Como a magnetização é $\vec{M} = n \langle \vec{\mu} \rangle$ (n é o número de momentos por unidade de volume), segue-se que a magnetização obedece à equação

²a dedução é muito parecida em [22], para o valor esperado de um observável.

$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}$, em um conjunto de spins isolados, que tem a mesma forma para um único spin.

Uma solução desta equação $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}$ para um campo magnético constante é a precessão do momento magnético total com uma frequência característica ω_o , em torno da direção em que tal campo foi aplicado

$$\omega_o = \gamma B_o \quad (1.12)$$

Nos experimentos de ressonância magnética nuclear, em adição a B_o , aplica-se radiação eletromagnética linearmente polarizada, $2B_1 \vec{i} \cos \omega t$, que pode ser descrita como a soma de dois campos girantes [21], $B_1(\vec{i} \cos \omega t + \vec{j} \sin \omega t)$ e $B_1(\vec{i} \cos \omega t - \vec{j} \sin \omega t)$, sendo que o primeiro nunca se encontra em fase com $\vec{\mu}$. Tratando-se de um campo fraco, a interação média entre ambos é, então, nula. Já o mesmo não acontece com o segundo campo girante (Fig. 1-1). Por conseguinte em adição ao campo estático B_o utilizaremos o segundo campo:

$$\vec{B} = B_o \vec{k} + B_1(\vec{i} \cos \omega t - \vec{j} \sin \omega t) \quad (1.13)$$

Com o campo aplicado (Eq. 1.13, no sistema de laboratório) o momento magnético mostra um movimento complicado no espaço. Onde o momento magnético gira com a frequência de $\Omega = \gamma B_{ef}$ ($\vec{\Omega} = -\gamma \vec{B}_{ef}$) ao redor do campo efetivo \vec{B}_{ef} (Fig. 1-1) (considerando que o momento magnético para $t = 0$ foi orientado ao longo da direção z):

$$\vec{B}_{ef} = (B_o - \frac{\omega}{\gamma}) \vec{k}' + B_1 \vec{i}' \quad (1.14)$$

Além disso, o momento magnético $\vec{\mu}$ juntamente com $^4 \vec{B}_{ef}$, giram ao redor da direção do campo magnético constante B_o , com a frequência do campo oscilante ω ($-\vec{\omega} = \omega \vec{k}$)

³Onde ω é uma quantidade positiva.

⁴Note que os vetores unitários \vec{k}' , \vec{i}' , giram no sistema de laboratório (x, y) com a frequência ω . Mas são estacionários no sistema (x', y') (sistema girante, que mais adiante detalharemos).

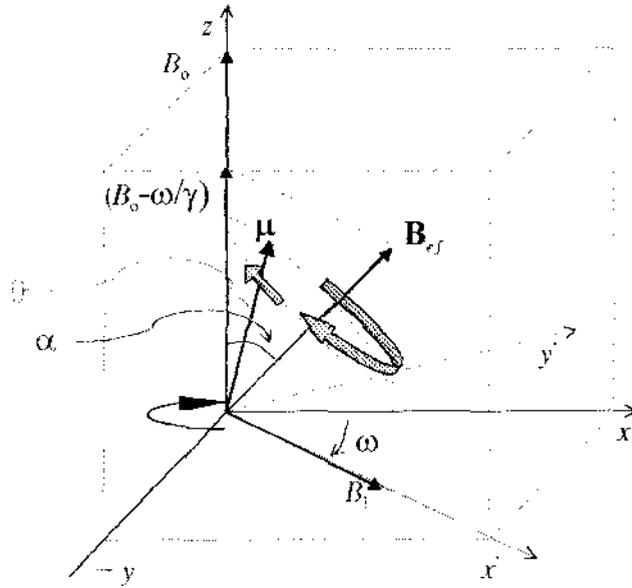


Figura 1-1: Processão do momento magnético nuclear ($\gamma > 0$) em torno do campo magnético efetivo B_{ef} , sendo que por sua vez B_{ef} juntamente com o momento magnético giram ao redor de B_0 com frequência ω , e (na ausência de relaxação).

(Fig. 1-1).

O ângulo θ entre $\vec{\mu}$ e \vec{B}_0 tem uma dependência com o tempo:

$$\cos \theta = \frac{\mu_z(t)}{\mu_0} = \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha \cos \Omega t \quad (1.15)$$

onde $\|\vec{\mu}\| = \mu_0$ e α é o ângulo entre \vec{B}_{ef} e \vec{B}_0 . Onde este ângulo é dado por:

$$\sin \alpha = \frac{\omega_1}{\Omega}; \cos \alpha = \frac{\Delta\omega}{\Omega} \quad (1.16)$$

Onde $\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \omega - \gamma B_0$; e $\omega_1 = \gamma B_1$ ($\vec{\omega}_1 = -\gamma \vec{B}_1$).

Vemos desde as equações (Eq. 1.15), (Eq. 1.16) que na região da ressonância ($|\Delta\omega| \ll \omega_1$) (Fig. 1-2) o momento magnético que inicialmente encontrava-se paralelo ao campo \vec{B}_0 agora precessiona no plano $y-z$ ao redor do campo \vec{B}_1 que é perpendicular à direção original do campo. A precessão periodicamente orienta-se antiparalelamente

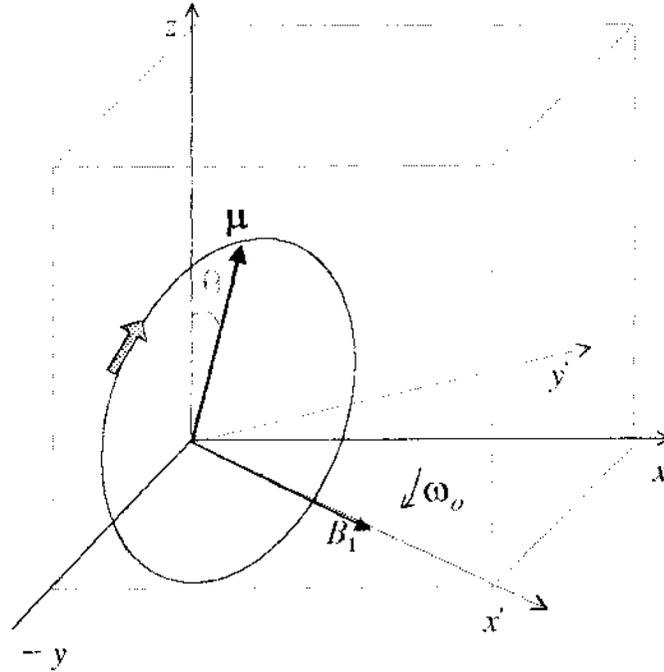


Figura 1-2: Precessão do momento magnético ao redor de B_1 , na ressonância.

ao campo \vec{B}_0 .

1.5 RMN em um sistema com interação

Para spins com interação, as equações de movimento (Eq. 1.8) são substituídas pelas equações de Bloch [19]. O ponto principal da formulação de Bloch é que a interação entre os núcleos leva a um processo de relaxação, que é descrita supondo-se que as componentes da magnetização, tanto transversal (no plano xy) quanto longitudinal (no eixo z), quando postas fora do equilíbrio por intermédio de um campo de rádio-freqüência retornam exponencialmente (no tempo) à sua posição de equilíbrio termodinâmico.

As equações de Bloch são:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right)_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (1.17)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right)_z + \frac{M_o - M_z}{T_1} \quad (1.18)$$

Onde T_2 é o tempo de relaxação transversal, T_1 o tempo de relaxação longitudinal e M_o é a magnetização de equilíbrio da amostra na presença de B_o , que supomos estar ao longo do eixo z . Usando as (Eq. 1.17), (Eq. 1.18) e a equação (Eq. 1.13) as componentes podem ser escritas como:

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

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma M_z B_1 \cos(\omega t) - \gamma M_x B_o - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.20)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_x B_1 \sin(\omega t) - \gamma M_y B_1 \cos(\omega t) - \frac{M_z - M_o}{T_1} \quad (1.21)$$

1.5.1 Referencial girante

Para facilitar a visualização do movimento dos momentos nucleares no espaço, costuma-se introduzir um sistema de coordenadas girante. Com este intuito considerem-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 sistemas com a mesma origem. A derivada temporal de um vector arbitrário \vec{V} no sistema girante S' é dada por:

$$\frac{D\vec{V}}{dt} = \frac{d\vec{V}}{dt} + \vec{\omega} \times \vec{V} \quad (1.22)$$

Onde $\frac{d\vec{V}}{dt}$ é a derivada no sistema estacionário S .

Desta forma, o vector ${}^S\vec{M}$ da equação (Eq. 1.8), com ajuda da equação (Eq.1.22), se

${}^S\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$, Onde V é o volume da amostra.

transformará em:

$$\frac{D\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times \vec{B} + \vec{\omega} \times \vec{M} = \gamma\vec{M} \times \left[\vec{B} - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right] = \gamma\vec{M} \times \vec{B}_{ef} \quad (1.23)$$

Onde \vec{B}_{ef} é o campo efetivo da equação (Eq. 1.14). No caso particular em que o campo estático e de rádio frequência da equação (Eq. 1.13) são aplicados, isto é visto no sistema de laboratório, o campo efetivo no sistema do referencial girante passa a ser: $\vec{B}_{ef} = (B_o - \frac{\omega}{\gamma}) \vec{k}' + B_1 \vec{i}'$.

Assim, do ponto de vista de um observador no referencial S' que gira com velocidade angular $\omega = \omega_o = \gamma B_o$ (na ressonância) a (Eq. 1.23) ou a (Eq. 1.8) que descrevem o movimento dos spins nucleares sob atuação do campo estático e um oscilante (Eq. 1.13), na ressonância (desprezando relaxação) serão:

$$\frac{D\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times \vec{B}'_{1(t)} \equiv -\vec{M} \times \vec{\omega}'_1 \quad (1.24)$$

onde $\vec{\omega}'_1 = -\gamma \vec{B}'_{1(t)}$ por sua vez $B_1(t)$ não possui dependência temporal no referencial girante, sendo neste caso $\vec{B}'_1(t) = B_1 \vec{i}'$.

A equação (Eq.1.24), pode ser reescrita, fenomenologicamente para se obter a equação de Bloch no referencial girante, considerando relaxação;

$$\frac{dM'_x}{dt} = (\omega_o - \omega) M'_y - \frac{M'_x}{T_2} \quad (1.25)$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = \gamma M'_z B_1 - (\omega_o - \omega) M'_x - \frac{M'_y}{T_2} \quad (1.26)$$

$$\frac{dM'_z}{dt} = -\gamma M'_y B_1 - \frac{M'_z - M_o}{T_1} \quad (1.27)$$

O tratamento acima descrito é apenas um artifício matemático para simplificar as equações (Eq. 1.19), (Eq. 1.20), (Eq. 1.21) e poder tratar estas, de uma maneira mais simples.

1.6 A técnica pulsada.

Primeiro solucionaremos as equações de Bloch transversais (Eq. 1.17) com o termo de relaxação, na forma matricial como segue:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2} & \gamma B_o \\ -\gamma B_o & -\frac{1}{T_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

donde:

$$M_x(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) [M_x(0) \operatorname{sen}(\gamma B_o t) + M_y(0) \cos(\gamma B_o t)] \quad (1.29)$$

$$M_y(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) [M_x(0) \cos(\gamma B_o t) - M_y(0) \operatorname{sen}(\gamma B_o t)] \quad (1.30)$$

onde $M_x(0)$ $M_y(0)$ são as condições iniciais para $t = 0$. Se a magnitude da magnetização transversal para $t = 0$ é M_T e, o ângulo entre M_T e o eixo x é δ_o para $t = 0$, então:

$$M_x(t) = M_T \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) [\cos(\gamma B_o t - \delta_o)] \quad (1.31)$$

$$M_y(t) = M_T \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) [\operatorname{sen}(\gamma B_o t - \delta_o)] \quad (1.32)$$

Agora, consideramos a aplicação de um pulso de rádio frequência⁶ curto ($t_a \ll T_2$) e intenso ($\omega_1 \gg \Delta\omega$). Tal processo faz com que a magnetização nuclear gire sob um ângulo θ , dado por:

$$\theta = \gamma B_1 t_a = \omega_1 t_a \quad (1.33)$$

Originalmente a magnetização está em equilíbrio termodinâmico com uma componente no eixo z . Se for aplicado um pulso, como o pulso é curto, podemos, então, desprezar o termo de relaxação nas equações de Bloch (Eq.1.17) durante a aplicação dos pulsos com

⁶Uma bobina solenóide produz um campo de intensidade B_1 que varia senoidalmente no tempo por um intervalo de tempo t_a .

$\Delta\omega = 0$. A magnitude da magnetização transversal para $t = t_a$ é $M_o \text{sen}(\omega_1 t_a)$, onde M_o é a magnetização de equilíbrio termodinâmico na direção de $B_o(z)$. Então para $t > t_a$ a evolução do momento magnético após o pulso, desde (Eq.1.31), é:

$$M_x(t) = M_o \text{sen}(\omega_1 t_a) \exp\left(-\frac{t-t_a}{T_2}\right) \left[\cos(\omega_o t - \tilde{\delta}_o)\right] \quad (1.34)$$

onde $\tilde{\delta}_o$ é o ângulo entre $M_o \text{sen}(\omega_1 t_a)$ e o eixo x após o pulso. Vemos como resultado de um pulso, a componente trasversal da magnetização (que é máxima quando $\omega_1 t_a = \pi/2$) induz na bobina de detecção uma força electromotriz (voltagem induzida) que lhe é proporcional. Este sinal decai⁷ espontaneamente em função do tempo à medida que a relaxação transversal ocorre. Este sinal com frequência ω_o pode ser descrito também como um sinal de amplitude modulada. Onde a portadora tem frequência ω_o , e o sinal modulante é $M_o \text{sen}(\omega_1 t_a) \exp\left(-\frac{t-t_a}{T_2}\right)$, ou envoltória, ou seja, o sinal modulante interfere exclusiva e diretamente na amplitude da portadora.

Como já referimos anteriormente, o sinal de RMN detectado é um sinal de amplitude modulada. Como a informação de interesse é o sinal modulante, o que se tem a fazer é demodular o sinal de RMN, para obter só o sinal modulante. Pelo processo de demodulação via multiplicadores (“DBM”) e filtros, os sinais de RMN não são detectadas no sistema de laboratório, e sim em um sistema girante ao redor de z com uma frequência ω , tal que $(|\omega - \omega_o| \ll \omega_o)$, processo que é muitas vezes descrito como “transformação para um sistema girante”.

Com o objetivo de fazer uma breve discussão do experimento de RMN, que é em grande parte a base deste trabalho, é de grande ajuda ver o diagrama de bloco da figura (Fig. 1-5), imaginando um espectrômetro ideal. O sintetizador produz um sinal senoidal estável com frequência ω na faixa de MHz. Este sinal é dividido em dois: **(1)** um vai para o modulador de pulsos, onde a senóide procedente do sintetizador é “modulada” conforme os pulsos enviados pelo gerador de pulsos, e **(2)** o segundo é o sinal de referência ω , que por sua vez é dividido em duas referências (no bloco do demodulador) defasadas com

⁷ Designado pela abreviatura FID da expressão em língua inglesa “free induction decay”.

0° e 90° , que vão cada uma delas a um misturador (multiplicador). Quando os pulsos de rádio frequência são aplicados à amostra, a amostra responde com a frequência ω_o , e esta resposta (sinal) é amplificada no pré-amplificador, e segue para o misturador (multiplicador, “DBM”), ou demodulador. Neste ponto é que se produz o salto para o sistema girante com frequência ω pelo processo conhecido como demodulação. Um multiplicador é um instrumento que aceita dois sinais com frequências ω_1 e ω_2 e produz dois sinais com frequências $\omega_1 + \omega_2$ e $\omega_1 - \omega_2$. Em nosso caso, o multiplicador produz dois sinais com frequências $|\omega + \omega_o|$ e $|\omega - \omega_o|$. Estes dois sinais seguem para um amplificador de áudio, o qual tem a característica de não deixar passar altas frequências, acima de 1 MHz, de modo que só o sinal com frequência $|\omega - \omega_o| = \Delta\omega$ (baixa frequência) é amplificado, e o sinal $|\omega + \omega_o|$ (alta frequência, maior que 1 MHz) é filtrado pelo filtro passa-baixas do amplificador de áudio. Assim, para a detecção no sistema girante (processo de demodulação) à frequência de referência ω da rádio frequência, o multiplicador aceita os sinais (Eq. 1.34) com frequência ω_o e o sinal de referência com frequência ω , e produz os sinais já mencionados anteriormente. Depois da etapa do amplificador de áudio teremos o sinal com frequência $|\omega - \omega_o|$, em outras palavras o sinal da equação (Eq. 1.34) com frequência ω_o é trocado por um sinal com frequência $|\omega - \omega_o|$. A fase deste sinal depende da diferença de fase entre o sinal de referência e a resposta à frequência ω_o chegada ao misturador. Se arbitrariamente chamamos a direção dada pelo pulso B_1 a direção x' no sistema girante, e detectando (“olhando”) na direção x' na ressonância (com ω exatamente igual a ω_o) produz um sinal zero (geralmente num osciloscópio), explicamos, quando variamos a fase da referência até que sua resposta seja zero para um pulso na ressonância, então sabemos que estamos “olhando” a componente de \mathbf{M} ao longo de $+x'$ ou $-x'$ no sistema girante. Os eixos x' e y' são de fato puramente arbitrários, um sinal de zero na ressonância simplesmente indica que a referência e o sinal da amostra estão fora de fase em $\pm 90^\circ$, claramente por variação da fase do sinal de referência ω em relação do sinal da amostra ω_o , pode-se “olhar” quaisquer parte do plano $x'y'$ do sistema girante. Esta idéia de demodulação é também válida para ecos de spin que seguidamente veremos.

Com o intuito de introduzir a técnica de dois pulsos, como já referimos anteriormente,

se o campo de rádio frequência está ligado em ressonância, e o campo B_1 com amplitude e duração adequadas para produzir uma rotação dos spins nucleares de um ângulo θ de $\pi/2$ designa-se, naturalmente, por um pulso de $\pi/2$; se o pulso tiver uma largura dupla, é um pulso π . Se for aplicado um pulso $\pi/2$, este fará com que a magnetização transversal (no plano xy) seja máxima, enquanto a magnetização longitudinal (no eixo z), mínima. Porém, após o máximo na magnetização transversal haverá um decaimento desta com o tempo, dado que os momentos magnéticos individuais perdem coerência, sendo a este associado por dois motivos: **(1)** cada momento sente um campo magnético que varia aleatoriamente com o tempo (devido a flutuações em B , especialmente originados de outros momentos), **(2)** cada momento sente campos magnéticos diferentes devido à inhomogeneidade espacial do campo magnético no interior da amostra. Assim sendo, a magnetização transversal decai com um tempo característico T_2^* , que é dado por:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B \quad (1.35)$$

onde T_2 é o tempo de relaxação spin-spin (flutuações dos valores de campo hiperfino⁸ [2, 21, 23]), e ΔB é a inhomogeneidade do campo. Em virtude desta inhomogeneidade do campo magnético, cada região possui diferentes valores de frequência de Larmor, havendo pacotes de spin (isócronas) precessionando mais rapidamente ou mais lentamente que os pacotes, que por acaso, possuem frequência de Larmor média ω_0 . Este é um fato que faz que a magnetização transversal tenha seu valor reduzido, sendo esta em média um processo reversível (só em presença de inhomogeneidade em princípio é totalmente reversível, pelo fato de não ter dissipação). No referencial de laboratório lembrando como anteriormente descrito, se verão pacotes com velocidades de $\omega_0 - \delta\omega$, ω_0 , $\omega_0 + \delta\omega$. Supondo que o referencial está com frequência ω_0 , então os pacotes de spin com frequência ω_0 serão estacionários, os pacotes com velocidades $+\delta\omega$ se adiantarão e pacotes com velocidades de $-\delta\omega$ se atrasarão (supondo $\delta\omega$ positivo).

⁸Não será tratada nesta discussão, tendo em vista que no presente trabalho não estudamos interações hiperfinas. Entretanto, pode-se facilmente encontrar na literatura.

Imaginemos agora a aplicação consecutiva de dois pulsos ($\frac{\pi}{2}$ e π) de rádio frequência separados por um intervalo de tempo $\Delta\tau$ aos núcleos (Fig. 1-3). Acontece um fenômeno de refocalização total de spins após um tempo $2\Delta\tau$ contado a partir do primeiro pulso, conhecido como eco de spin [20, 2] (Fig. 1-3). Descreveremos a seguir no referencial

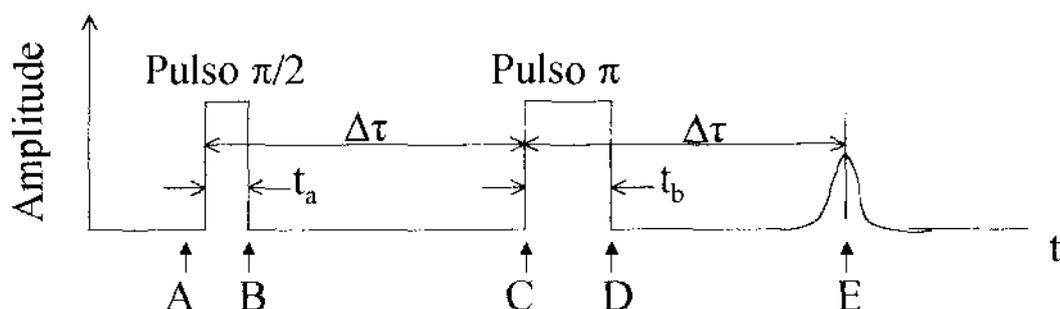


Figura 1-3: Sequência de dois pulsos de rádio frequência ($\pi/2$ e π), separados por um tempo $\Delta\tau$. Após a aplicação dos pulsos mencionados obtêm-se um eco de spin depois de um intervalo de tempo de $2\Delta\tau$, contado a partir do primeiro pulso.

girante, com a ajuda das figuras (Fig. 1-3) e (Fig. 1-4). Por exemplo, o ponto A na figura (Fig. 1-3) corresponde ao estado do conjunto de spins na figura (Fig. 1-4(A)), e B com (B), e assim sucessivamente até E com (E), das figuras (Fig. 1-3) e (Fig. 1-4) respectivamente. Com isto em mente podemos dizer, que: originalmente a magnetização está em equilíbrio termodinâmico com uma componente no eixo z (Fig. 1-4(A)). Depois de aplicado o primeiro pulso ($\pi/2$) na direção x a magnetização nuclear se alinha com o eixo y (Fig. 1-4(B)). Devido à inhomogeneidade do campo estático e à interação spin-spin, ocorre uma dispersão das frequências de Larmor no interior da amostra, e os conjuntos de spins tendem a se desfocalizar da máxima magnetização transversal inicial (Fig. 1-4(C)). Após a aplicação do segundo pulso (π) (Fig. 1-4(D)), há uma inversão dos conjuntos de spins, de forma que os que estavam se afastando agora se aproximam, de maneira a refocalizar a magnetização transversal inicial (Fig. 1-4(E)). Em outras palavras: o pulso $\pi/2$, conforme descrito anteriormente, devido à aplicação do campo de rádio frequência por um intervalo de tempo t_a (Fig. 1-3), produz uma máxima magnetização transversal (Fig. 1-4(B)). Decaindo em seguida (Fig. 1-4(C));

aqui se deixa que os spins se desfocalizem durante um intervalo de $\Delta\tau$, após este tempo aplica-se o pulso durante o intervalo de tempo $t_b = 2t_a$ (Fig. 1-3), implicando em uma inversão (Fig. 1-4(D)), com a mesma magnitude da magnetização do que em (Fig. 1-3C). Agora a magnetização não mais decai, mas sim aumenta seu valor pelo fato de estarem se refocalizando (refocalização total de spins e máxima magnetização transversal, é conhecido como eco de spin), por conseguinte o mesmo tempo que os spins levam em se desfocalizar ($\Delta\tau$) levarão para se refocalizar, desta forma o eco e spin pode ser observado ao cabo de um tempo de $2\Delta\tau$, contado desde o primeiro pulso (Fig. 1-3E).

Desta maneira, na intenção de se obter um espectro de RMN, o que se tem a fazer é medir o valor integrado do sinal do eco de spin, em função da frequência. Assim quando o sistema estiver em ressonância se terá um pico no espectro, trazendo informações sobre os desdobramentos de energia hiperfina nuclear. Em outras palavras: Uma determinada frequência de ressonância determina o campo hiperfino do sítio associado, através da leitura da linha de RMN. Esta leitura pode ser feita através da frequência de ressonância $f_0 = \gamma_{Fe} B_{hf} / 2\pi$, onde $\gamma_{Fe} = 2\pi \times 1.3756 \text{ MHz T}^{-1}$ é o fator giromagnético nuclear do ^{57}Fe e B_{hf} é o campo hiperfino em tal sítio.

1.7 O Espectrômetro de RMN convencional

O espectrômetro consiste de 4 partes básicas: o transmissor, o receptor, o duplexador e a ponta de prova. Os circuitos, transmissor e receptor são incorporados em um sistema controlado por computador para transmitir os pulsos à amostra e registrar a resposta do sinal. Uma visão geral destas partes é apresentada na figura (Fig. 1-5).

Tendo em consideração a vasta literatura a respeito do funcionamento dos espectrômetros de RMN [7], faremos aqui apenas uma breve descrição. Cabe ressaltar que o espectrômetro de RMN do CBPF foi projetado e construído pelo grupo [7]; devido a isto apresenta uma grande flexibilidade no uso, facilitando por tanto a incorporação do nosso sistema.

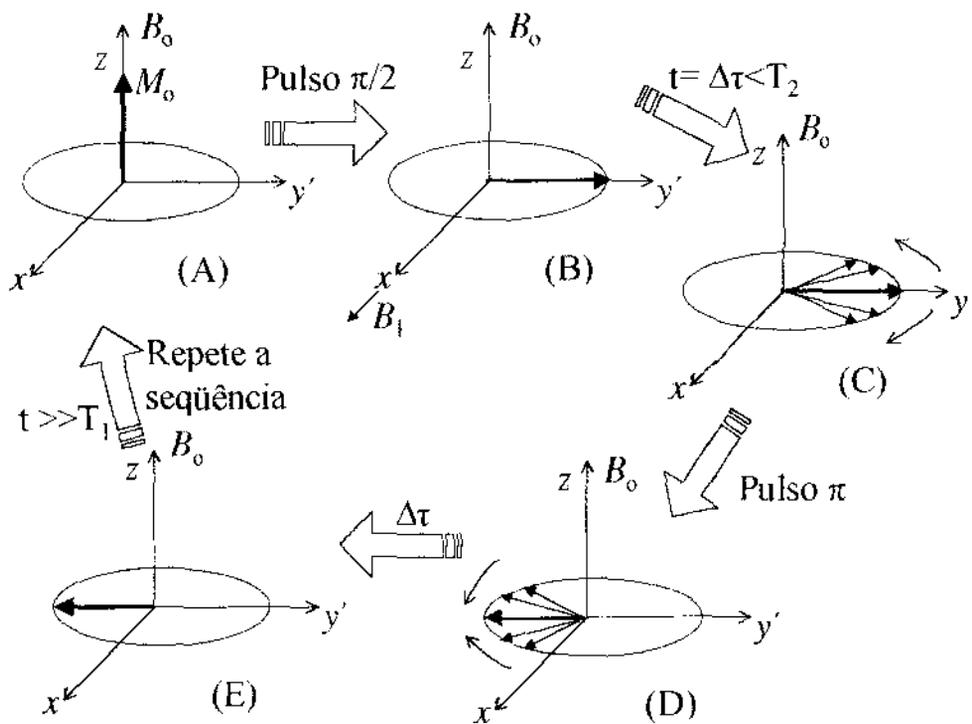


Figura 1-4: Esquema dos conjuntos de spins (no referencial girante), onde estão submetidas à seqüência de dois pulsos de rádio frequência, com o intuito de se observar o eco de spin.

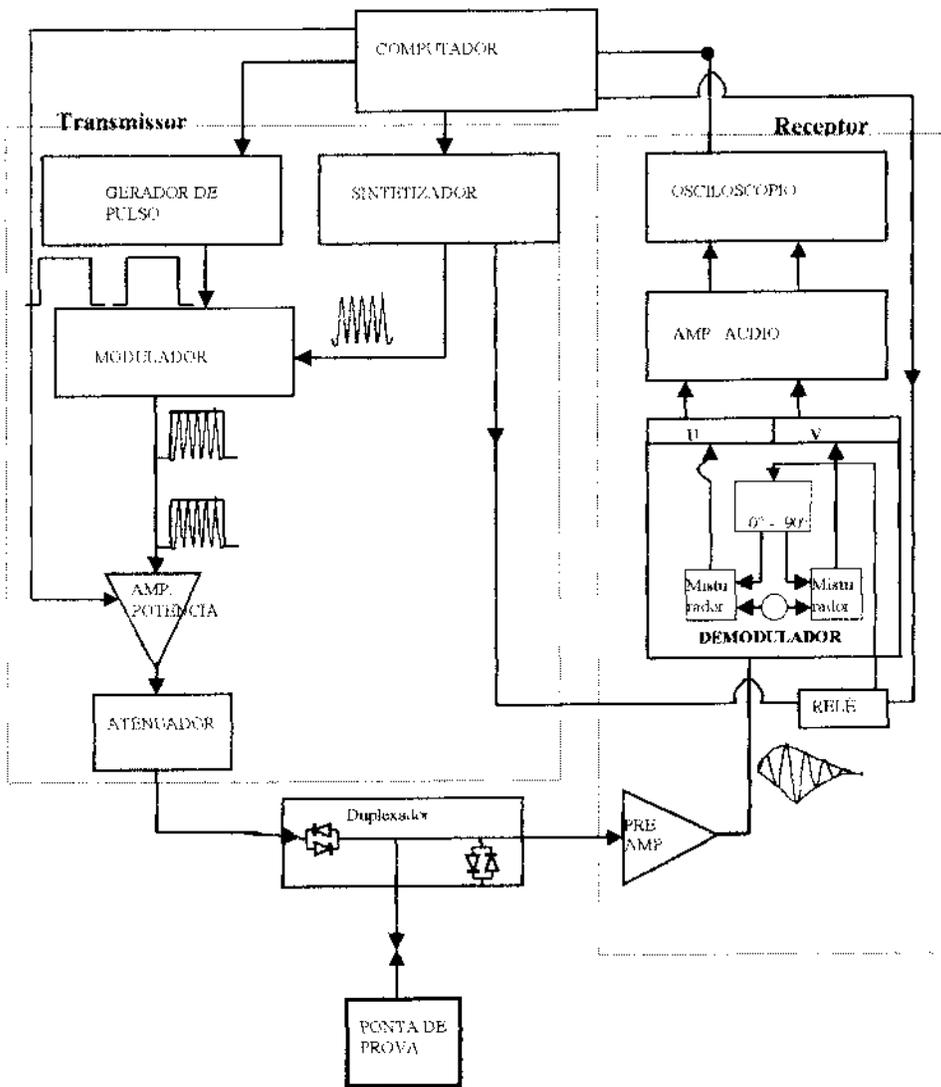


Figura 1-5: Espectrômetro RMN convencional utilizado no CBPF

1.7.1 Transmissor

Esta parte está composta de: um sintetizador Fluke 6061A, um programador de pulsos (“Mini pulse kit”) da Tecmag (fabricante), um modulador duplamente balanceado (DBM), utilizado para modular a rádio frequência com os pulsos, um amplificador de potência ENI de 100 W (5 – 400 MHz) e um atenuador programável P556 (Wavetek). O transmissor tem como função enviar os pulsos de radio frequência à amostra, que por sua vez responde a esta perturbação com um sinal, captado pela bobina receptora. Neste sistema a bobina de excitação é também a bobina de recepção.

1.7.2 Duplexador e ponta de prova

Este é constituído por duas partes: (A) dois pares de diodos cruzados, ligados em série com a ponta de prova (na saída do amplificador de potência), e (B) dois pares de diodos cruzados, ligados em paralelo com a ponta de prova (na entrada do pré-amplificador) ver figura (Fig.1-5). A função da primeira parte (A), do elemento denominado duplexador é: (1) impedir que o fraco sinal da amostra (da ordem de microvolts) vá em direção à saída do amplificador de potência e (2) diminuir a entrada de ruído ou eliminar qualquer sinal não desejado (pequeno) após os pulsos. A função da segunda parte (B), do duplexador é: proteger a entrada do pré-amplificador dos pulsos de rádio frequência, atuando como uma chave, impedindo que grandes voltagens (de ordem de volts) vão em direção à entrada do pré-amplificador, e só deixar passar pequenos sinais à entrada do pré-amplificador.

A ponta de prova é constituída por uma extensa haste, em cuja extremidade está uma bobina. De uma forma geral podemos dizer que após os pulsos de radio frequência a resposta da amostra, ou o sinal emitido pela amostra, induz uma voltagem proporcional a ωM (onde M é a magnetização a uma temperatura dada), e a magnetização é proporcional a ω/T , de modo que a voltagem induzida é proporcional a ω^2 .

1.7.3 Receptor

O receptor é constituído por um pré-amplificador “Doty Scientific LN-2I” (500 MHz e 31 dB). Após esta etapa de amplificação, o sinal é demodulado (por DBM’s (“Double-Balanced Mixer”)), num sistema de detecção do sinal em fase e quadratura, onde obtemos a informação de interesse que é a envoltória do chamado *eco de spin*. Depois deste estágio o sinal é amplificado por um amplificador de áudio.

Capítulo 2

Aplicação do SQUID DC para RMN

2.1 Introdução

2.1.1 Breve histórico

A supercondutividade foi descoberta em 1911 [24], pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926), ao estudar a resistividade de certos materiais puros a baixas temperaturas. Em 1916, F.B. Silsbee [25] mostrou que a quebra do estado supercondutor era devido ao efeito do campo magnético associado à corrente elétrica. Mas sua característica mais importante não é só a resistividade nula a baixas temperaturas. Em 1933 [26], os físicos alemães W. Meissner e R. Ochsenfeld observaram que quando aplicado um campo magnético sobre uma amostra no estado supercondutor, as linhas de campo da indução magnética não penetravam no material, ou seja, o estado supercondutor comporta-se como um material diamagnético perfeito. Este efeito ficou conhecido como “*Efeito Meissner-Ochsenfeld*”.

Em 1953 [27], surge a constatação experimental de que os supercondutores possuem um *hiato* de energia, isto é, um intervalo de energia entre o estado normal e o estado supercondutor.

J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer [14], em 1957, desenvolveram uma bem sucedida teoria microscópica dos supercondutores, que ficou conhecida como a *teoria*

BCS.

Em 1961 R. Doll, M. Näbauer [16] na Alemanha e B. S. Deaver, W. M. Fairbank [28] na Califórnia, independentemente, encontraram evidências experimentais da *quantização do fluxo magnético*. R. Doll e M. Näbauer, ao medir o *quantum de fluxo* não deixaram de expressar seu assombro (*“that is about 40% of the calculated value. So for the reason for this discrepancy is not clear.”*) ao verificarem que o quantum de fluxo era a metade do valor teórico esperado, em outras palavras se esperava o quantum de fluxo próximo ao valor de $\frac{h}{c}$ e não perto de $\frac{h}{2e}$, onde encontram um valor de 40% de $\frac{h}{c}$ do quantum de fluxo.

O *“efeito de tunelamento”*¹ foi descoberto por Giaever 1960 [29], medindo o hiato de energia em supercondutores, por tunelamento de elétrons, este efeito consiste em um elétron passar de uma junção condutora para uma supercondutora (N-I-S), através de uma fina camada isolante. Em 1962, B. D. Josephson [15], encontram dois efeitos, chamados *Efeito Josephson DC*, *Efeito Josephson AC*. O primeiro consiste na passagem de uma supercorrente através da junção supercondutor-isolante-supercondutor, sem voltagem aplicada. No segundo efeito, quando é aplicada uma voltagem DC numa junção do mesmo tipo, surgem correntes oscilatórias de rádio frequência. Em 1963 P.W. Anderson e J. M. Rowell [30] efetuaram a primeira observação experimental do efeito de tunelamento Josephson DC (S-I-S) mostrada através das curvas características de *corrente-voltagem* de uma junção Sn-I-Pb à temperatura de 1.5 K. Nesse mesmo ano J. M. Rowell [31] estuda a dependência da corrente Josephson com o campo aplicado da junção Pb-I-Pb a 1.3 K.

O *“SQUID DC”*² [32]: em 1964 é observado pela primeira vez o efeito de interferência quântica em junções Josephson.

¹O termo de tunelamento, é aplicável quando um elétron passar através de uma região onde o potencial é tal que, uma partícula clássica com mesma energia cinética, não pode passar.

²Mais adiante detalharemos.

2.2 Aspectos básicos do SQUID

Um SQUID é formado de um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson, o qual permite medir fluxo magnético que atravessa o anel devido ao efeito de interferência quântica.

Neste trabalho utilizamos um SQUID com duas junções, chamado “SQUID DC” por estar polarizado com corrente contínua.

2.2.1 Corrente num supercondutor

Num supercondutor os elétrons formam os chamados *pares de Cooper*. Todos os pares ocupam o mesmo nível de energia, ou o mesmo estado quântico, formando um condensado. São representados por uma função de onda de amplitude Ψ_0 e de fase Θ , $\Psi(r) = \Psi_0 e^{i\Theta(r)}$, com $\rho = |\Psi_0|^2$ que é a densidade dos pares de Cooper. A ação de um campo magnético sobre os pares de Cooper é expressa pelo potencial vetor \vec{A} que modifica a fase da função de onda, e o momento pode ser escrito como:

$$\hbar\nabla\Theta = m^*v_p + q^*\vec{A} \quad (2.1)$$

onde m^* é a massa do par de Cooper, $q^* = 2e$ é a carga do par de Cooper, e v_p é a velocidade do par. Em ausência do campo magnético a densidade de corrente ρv_p pode ser escrita na forma de $\frac{\hbar}{2im}(\Psi\nabla\Psi + \Psi\nabla\Psi^*)$. Substituindo aqui $\Psi(r) = \Psi_0 e^{i\Theta(r)}$ encontramos que $\hbar\nabla\Theta = m^*v_p$. Então o momento total $\hbar\nabla\Theta$ num campo magnético aplicado é a soma do momento m^*v_p mais o momento $q^*\vec{A}$. Por conseguinte a densidade de corrente (de probabilidade)³, com a aplicação de um campo magnético, é expressada pela formula:

³É preciso multiplicar a densidade de corrente de probabilidade (\vec{J}_s^*), pela carga do “par de Cooper” q^* para obter a densidade de corrente elétrica ($\vec{J}_s = q^*\vec{J}_s^*$).

$$\vec{J}_s^* = \frac{1}{m^*} \left(\hbar \nabla \Theta - q^* \vec{A} \right) \Psi_0^2 \quad (2.2)$$

2.2.2 Quantização de fluxo magnético

Imaginemos um anel de metal supercondutor. Primeiro consideremos que encontra-se acima da temperatura crítica $T > T_c$, ou seja, está no estado normal. Então aplicamos um campo magnético \vec{B}_0 paralelo ao eixo do anel. Seguidamente baixamos a temperatura com este campo aplicado, até chegar à temperatura onde encontra-se no estado supercondutor. O campo agora é expelido do interior do supercondutor, porém o fluxo magnético no buraco do anel se fixará num determinado valor. Depois o campo aplicado é desligado, e o fluxo fixo (preso), permanecerá com o mesmo valor. Este fluxo é produzido pela corrente gerada ⁴(Eq. 2.2) na superfície interna do buraco do anel. Escolhendo um caminho conveniente C_1 , pelo meio do material, onde $\vec{J}_s = 0$, e usando a (Eq. 2.2), fazemos a integral de linha pelo caminho fechado C_1 , e temos:

$$\hbar \oint_{C_1} \nabla \Theta \cdot d\vec{l} = q^* \oint_{C_1} \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (2.3)$$

e pelo teorema de Stokes $\oint_{C_1} \vec{A} \cdot d\vec{l} = \int (\nabla \times \vec{A}) \cdot d\vec{s} = \oint_{C_1} \vec{B} \cdot d\vec{s} = \phi$, com isto e com (Eq. 2.3), temos:

$$\phi = \oint_{C_1} \vec{A} \cdot d\vec{l} = \frac{\hbar}{q^*} \oint_{C_1} \nabla \Theta \cdot d\vec{l} \quad (2.4)$$

Onde ϕ é o fluxo magnético através do contorno C_1 . Podemos facilmente ver da (Eq. 2.4) que Θ é uma função de múltiplos valores. Mas por outro lado, a função de onda deve satisfazer a condição de unicidade, ou seja, ao dar uma volta completa no anel, deve recuperar seu valor inicial. Conseqüentemente, a mudança de fase ao dar a volta deve ser um múltiplo inteiro de 2π . Por conseguinte, $\oint_{C_1} \nabla \Theta \cdot d\vec{l} = 2\pi n$, e de (Eq.2.4)

⁴Esta equação é uma generalização da equação de London.

encontramos que o fluxo fixo ϕ (preso) é:

$$\phi = n\phi_0 \tag{2.5}$$

Onde n é um inteiro e:

$$\phi_0 = \frac{h}{q^*} = \frac{h}{2e} \tag{2.6}$$

O valor numérico de $\phi_0 = 2.06783461(61) \times 10^{-15}$ Wb.

2.2.3 O efeito Josephson

Considere dois supercondutores, S_E e S_D , separados por uma fina camada de material isolante. Tal estrutura é chamada de uma junção Supercondutor-isolante-Supercondutor (SIS) ou junção SIS. Cada supercondutor é descrito por uma função de onda macroscópica Ψ_E (Ψ_D); para o supercondutor S_E a função de onda Ψ_E é dada por $\Psi_E = \rho_E^{1/2} \exp(i\varphi_E)$ com $\rho_E = |\Psi_E|^2$, que é a densidade dos pares de Cooper em S_E e fase φ_E . A mesma definição é válida para Ψ_D . Se a camada do isolante é bastante 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 não estiver polarizada. As fases dos dois supercondutores permanecem correlacionadas quando a espessura do isolante é de ordem de 10Å a 30Å . Como mencionamos na introdução deste capítulo, este problema foi analisado teoricamente por Josephson. Aqui uma simples derivação fenomenológica originalmente dada por Feynman [33] é apresentada. O sistema SIS é tratado como um sistema de dois níveis acoplados, onde Ψ_E (Ψ_D) é o eigenestado do supercondutor do lado esquerdo (direito) da junção. No sistema acoplado de dois supercondutores, as transições entre S_E e S_D são expressadas de maneira a seguir. A evolução

temporal da função de onda Ψ_E e Ψ_D é descrita pela equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_E}{\partial t} = E_E \Psi_E + K \Psi_D \quad (2.7)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_D}{\partial t} = E_D \Psi_D + K \Psi_E \quad (2.8)$$

Onde E_E e E_D são as energias de cada supercondutor e K é a constante de acoplamento da interação entre Ψ_E e Ψ_D , 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 $E_E - E_D = 2eV$. Escolhendo o zero de energia, por conveniência, como a metade desta quantidade e as duas equações convertem-se em

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_E}{\partial t} = eV \Psi_E + K \Psi_D \quad (2.9)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_D}{\partial t} = -eV \Psi_D + K \Psi_E \quad (2.10)$$

Substituindo as expressões de Ψ_E e Ψ_D dadas anteriormente nas equações (Eq. 2.9) e , após separar a parte real e a parte imaginária, são obtidas as seguintes equações:

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = +\frac{2K}{\hbar} (\rho_E \rho_D)^{1/2} \text{sen}(\varphi_E - \varphi_D) \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \rho_D}{\partial t} = -\frac{2K}{\hbar} (\rho_E \rho_D)^{1/2} \text{sen}(\varphi_E - \varphi_D) \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \varphi_E}{\partial t} = \frac{K}{\hbar} \left(\frac{\rho_E}{\rho_D} \right)^{1/2} \cos(\varphi_E - \varphi_D) + \frac{eV}{\hbar} \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \varphi_D}{\partial t} = \frac{K}{\hbar} \left(\frac{\rho_E}{\rho_D} \right)^{1/2} \cos(\varphi_E - \varphi_D) - \frac{eV}{\hbar} \quad (2.14)$$

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

$$J \equiv \frac{\partial \rho_E}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_D}{\partial t} \quad (2.15)$$

Com ajuda da equação (Eq. 2.11), temos:

$$J = \frac{2K}{\hbar} (\rho_E \rho_D)^{1/2} \text{sen}(\varphi_E - \varphi_D) \quad (2.16)$$

para supercondutores idênticos $\rho_E = \rho_D = \rho_0$ e:

$$J = J_c \text{sen}\varphi \quad (2.17)$$

onde $J_c = \frac{2K\rho_0}{\hbar}$ é a máxima densidade de corrente, e $\varphi = \varphi_E - \varphi_D$ é a diferença de fase entre os dois supercondutores. Note que na realidade a densidade dos pares de Cooper não muda, por causa da corrente desde a fonte de voltagem (bateria). Já que, sem correntes da bateria, rápido carregaria o lado direito (descarregando o lado esquerdo), mas como estão conectados a uma bateria, a corrente que circula não carregaria o lado direito (ou seja, descarregando o lado esquerdo) já que desenvolverá correntes de bateria para manter constante o potencial. Estas correntes de baterias não foram incluídas nestes cálculos. Se as incluímos, ρ_E e ρ_D não variarão em realidade, mas ainda assim a corrente através da juntura está dada pela equação (Eq. 2.17). A equação (Eq. 2.17) mostra que a densidade de corrente de tunelamento depende da densidade dos pares de Cooper ρ_0 , da constante de acoplamento K , e da diferença de fase φ através do isolante. Mais informação se pode obter desde as teorias microscópicas.

A equação (Eq. 2.13) descreve a dependência temporal da diferença de fase

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{\partial\varphi_E}{\partial t} - \frac{\partial\varphi_D}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (2.18)$$

e as equações (Eq. 2.17) e (Eq. 2.18) descrevem o efeito Josephson DC e AC; estas relações são as bases para a teoria geral das junções Josephson. Por exemplo, se aplicamos uma voltagem DC V_0 através da junção, a diferença de fase é:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2eV_0}{\hbar}t \quad (2.19)$$

onde φ_0 é uma constante de integração. Por conseguinte, aparece uma corrente de tunelamento alternada

$$J = J_c \text{sen} \left(\varphi_0 + \frac{2eV_0}{h} t \right) \quad (2.20)$$

através da junção. Esta corrente oscila a uma frequência de $f_J = \frac{2eV_0}{h}$. f_J é chamada de frequência Josephson e a taxa de variação entre a frequência e a voltagem é dada por $\frac{f_J}{V_0} = 4.8359767 \times 10^{14} \text{ Hz V}^{-1} \simeq 483.6 \text{ MHz } \mu\text{V}^{-1}$. O fenômeno do surgimento de uma corrente AC na junção quando polarizada com uma voltagem DC, é conhecido como *efeito Josephson AC*.

Outro efeito peculiar é o que se observa quando a voltagem V_0 aplicada é igual a zero. A densidade de corrente de tunelamento permanece finita $J = J_c \text{sen} \varphi_0$. A existência de um fluxo de corrente supercondutora através da junção, na ausência de voltagem aplicada, é conhecida como *efeito Josephson DC*.

Lembrando o que mencionamos anteriormente, que o SQUID está composto por uma ou duas junções Josephson, podemos resumir que a operação do SQUID é baseada em dois efeitos; *a quantização de fluxo magnético e o efeito Josephson*.

2.2.4 O SQUID DC

SQUID DC ou SQUID de corrente contínua, mostrado na figura (Fig. 2-1(a)) consiste de um anel supercondutor de indutância L interrompido por duas junções Josephson. Cada junção está associada com uma capacitância C e uma resistência R .

Para produzir a curva característica de Corrente-Voltagem (I-V) como mostrado na figura (Fig. 2-1(b)) [34, 35], varia-se a corrente de polarização I com $\phi_e = n\phi_0$ aplicado, e medindo-se a voltagem desenvolvida se tem a curva mostrada na figura (Fig. 2-1(b)), da mesma maneira se optem a segunda curva característica com fluxo aplicado $\phi_e = (n + \frac{1}{2})\phi_0$ (Fig. 2-1(b)). Variando-se o fluxo magnético aplicado ao SQUID, sua corrente crítica oscila periodicamente entre os valores máximos $\phi_e = n\phi_0$ e valores mínimos $\phi_e = (n + \frac{1}{2})\phi_0$, tendo por período de oscilação ϕ_0 ou $h/2e$.

A operação de um SQUID é baseada na sensibilidade da corrente crítica I_c das junções Josephson para uma mudança no fluxo magnético aplicado ϕ_e . Se o SQUID é polarizado com uma corrente constante apropriada I_p ($I_p > 2I_c$) (ver figura Fig. 2-1(b)) e em seguida variamos o fluxo magnético aplicado entre $n\phi_0$ e $(n + \frac{1}{2})\phi_0$, a voltagem através do SQUID variará entre V_1 e V_2 (Fig. 2-1(b)). Além disso, se incrementamos o fluxo aplicado, maior que um quantum de fluxo, a voltagem desenvolvida oscilará com período ϕ_0 (Fig. 2-1(c)) e também oscilará entre V_1 e V_2 como indica a figura (Fig. 2-1(c)). Na prática, utiliza-se somente uma parte da curva característica de voltagem vs. fluxo aplicado ($V - \phi_e$) (Fig. 2-1(c)) quando ϕ_e é incrementado. Se a indutância do anel é desprezada por ser muito pequena, o valor médio da voltagem é dado por:

$$V(\phi_e, I_p) = \frac{R}{2} \sqrt{I_p^2 - 4I_c^2 \cos^2 \left(\frac{\pi\phi_e}{\phi_0} \right)} \quad (2.21)$$

Aqui vemos que a corrente induzida no anel do SQUID por um fluxo externo ϕ_e causa uma mudança de voltagem $V(\phi_e)$ nos terminais do SQUID, este fluxo aplicado convertido em voltagem e amplificado forma o sinal de saída do SQUID. O sinal tem uma *escala natural*; devido à propriedade fundamental dos supercondutores *é uma função periódica em unidades de quantum de fluxo magnético*.

Portanto, nesta aproximação, um SQUID vem a ser como uma simples junção Josephson com resistência normal $R/2$ e corrente crítica dependente do fluxo.

$$I_c(\phi_e) = 2I_c \left| \cos \left(\frac{\pi\phi_e}{\phi_0} \right) \right| \quad (2.22)$$

Quando consideramos a indutância L do SQUID não existe uma expressão analítica para a voltagem média $V(\phi_e, I_p)$ neste caso. Simulações [36] mostram que um bom desempenho é obtido se a indutância reduzida, definida como $\beta = \left(\frac{2LI_c}{\phi_0} \right)$, é da ordem de 1.

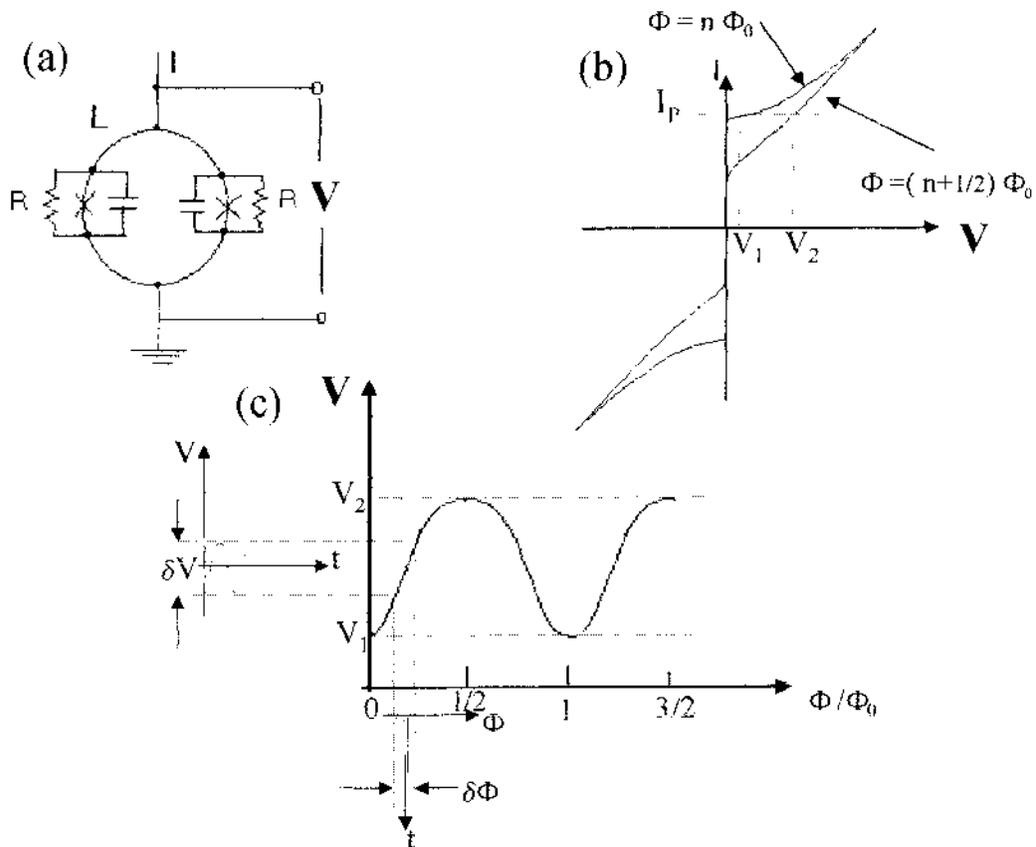


Figura 2-1: (a)Configuração do SQUID DC; (b) Característica Corrente-Voltagem (I-V) para um fluxo de $n\phi_0$ e $(n + 1/2)\phi_0$; (c) Característica de Tensão (V) versus Fluxo (ϕ) para corrente de polarização constante I_P , indicando-se como a variação do fluxo se converte em uma variação de tensão.

A óptima condição para operação é obtida com corrente de polarização ligeiramente em excesso de $2I_c$ e onde a função transferência V_ϕ vem a ser máxima. Nesse caso a altura da modulação, ΔV , a função transferência de fluxo voltagem, V_ϕ , e a resistência dinâmica, R_d , são estimadas como segue [37]:

$$\Delta V = V(\phi_e = \frac{\phi_0}{2}) - V(\phi_e = 0) \cong \frac{R\phi_0}{4L} \quad (2.23)$$

$$V_\phi \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \phi_c} \right)_I = \frac{R}{L} \quad (2.24)$$

$$R_d = \left(\frac{\partial V}{\partial I_p} \right)_{\phi_e} \cong R \quad (2.25)$$

2.2.5 Ruído branco

Na seção anterior, vimos que o SQUID tem uma resistência associada a ele, a cada junção Josephson. Pois justamente todo resistor apresenta um ruído em voltagem através dos seus terminais, em princípio com a mesma amplitude em todo o espectro de frequências. O ruído da voltagem que aparece através dos terminais de um resistor aparece devido ao movimento aleatório ou agitação térmica de elétrons livres sobre o material resistivo. Este ruído tem a mesma potência média por cada Hertz de frequência, e este ruído chama-se *ruído branco*, sendo também conhecido como ruído Johnson ou ruído Nyquist. Para um resistor o ruído de voltagem, a uma determinada temperatura é dado por:

$$V_{ruído}(rms) = V_{nlt} = (4kTRB)^{1/2} \quad (2.26)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em graus Kelvin, B é a largura de banda em Hertz. Assim $V_{ruído}(rms)$ é a voltagem gerada pelo resistor que pode-se medir na saída de um instrumento em uma banda B , com um filtro de banda

passante sem ruído (com largura de banda B). Sendo também expressado como:

$$V_n(rms) = \mathbf{v}_n B^{1/2} = (4kTR)^{1/2} (B)^{1/2} \quad (2.27)$$

onde $\mathbf{v}_n = \sqrt{\langle \Delta v^2 \rangle}$ é a densidade de ruído de voltagem “rms”, que não depende da frequência; \mathbf{v}_n^2 é o valor da densidade quadrática média do ruído ($\langle \Delta v^2 \rangle$).

Por conseguinte, a principal fonte de ruído branco num SQUID DC é o ruído gerado pela resistência R , [ver figura 2-1(a)] que ocasiona um ruído de voltagem $V_N(t)$ através do SQUID DC e um ruído de corrente $J_N(t)$ que flui através do anel do SQUID (Fig. 2-2). A otimização de um SQUID com respeito a este ruído não é uma tarefa simples. Isto depende do transformador de acoplamento entre o anel do SQUID de baixa impedância e a alta impedância do amplificador e o circuito de entrada (Fig. 2-2), [38, 39]. Aqui consideraremos brevemente o ruído de saída do SQUID acoplado indutivamente com o circuito de entrada.

No limite de acoplamento fraco, o ruído da corrente $J_N(t)$ induz uma voltagem $-M_i \frac{dJ_N}{dt}$ (pela lei de Faraday, ver apêndice A) dentro do circuito de entrada (Fig. 2-2) e uma corrente $-M_i \left(\frac{dJ_N}{dt} \right) / Z_i$ onde M_i é a indutância mútua entre o circuito de entrada e o anel do interferômetro (SQUID) (Fig. 2-2), e Z_i é a impedância do circuito de entrada (input). Então, por causa do circuito de entrada, o ruído da voltagem através do SQUID DC é:

$$V_{dc}(t) = V_N(t) - M_i V_\phi \left(M_i \left(\frac{dJ_N(t)}{dt} \right) / Z_i \right) \quad (2.28)$$

Onde $V_N(t)$ é a voltagem do ruído branco do SQUID sozinho, a qual assume-se que não muda pela presença do circuito de entrada, se o acoplamento ao SQUID é suficientemente pequeno. Para obter a distribuição da potência versus frequência no caso de um processo aleatório, podemos fazer uso da transformada de Fourier:

$$P_T(\omega) = \frac{1}{2T} \left| \int_{-T}^T V_{dc}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.29)$$

para $T \rightarrow \infty$ representa a potência exata. Para um processo estacionário:

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} E[P_T(\omega)] = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \overline{\left| \int_{-T}^T V_{dc}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \overline{|V_{dc}(\omega)|^2} \quad (2.30)$$

onde $E[P_T(\omega)]$ é a média de um ensemble ou valor esperado ($E[x(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} x f_x(x, t) dx$), $f_x(x, t)$ representa a função densidade de probabilidade de uma variável aleatória ($x(t)$), $S(\omega)$ é a função densidade espectral. Escrivendo em termos da densidade espectral a equação (Eq.2.28) toma a forma:

$$S_{V_{dc}} = S_V + \frac{\omega^2 M_i^4 V_\phi^2}{|Z_i|^2} S_J - \frac{2\omega M_i^2 V_\phi \text{Im} Z_i}{|Z_i|^2} S_{V_J} \quad (2.31)$$

onde $S_V = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \overline{|V_N(\omega)|^2}$ da equação (2.30), da mesma maneira são definidas para S_J , e S_{V_J} . Ou, em termos de fluxo do ruído,

$$S_{\phi_{dc}} = \frac{S_V}{V_\phi^2} + \frac{\omega^2 M_i^4}{|Z_i|^2} S_J - \frac{2\omega M_i^2 \text{Im} Z_i}{V_\phi |Z_i|^2} S_{V_J} \quad (2.32)$$

Daqui podemos ver que a energia do ruído tem um mínimo quando V_ϕ é máximo. Para otimizar parâmetros [40], escolhendo os parâmetros ($\beta = \frac{2L I_c}{\phi_0} = 1$, $\Gamma = k_B T / \varepsilon_c = 0.05$, onde $\varepsilon_c = I_c \phi_0 / 2\pi$ é a energia de acoplamento, aplicando um fluxo de $\phi_0 / 4$, para frequências abaixo da frequência Josephson) obtiveram-se os valores otimizados $S_V \cong 16k_B T R$, $S_J \cong 11k_B T / R$, $S_{V_J} \cong 12k_B T$.

Cabe ressaltar que neste tratamento não levamos em conta o ruído do próprio circuito de entrada total que, em princípio, poderia ser maior do que aquele do próprio SQUID. A sensibilidade do SQUID sozinho é calculada pelo primeiro termo da equação (Eq. 2.32), com ajuda do valor otimizado $S_V \cong 16k_B T R$ e das equações (Eq. 2.24), (Eq. 2.25), temos:

$$S_{\phi_{dc}} = \frac{16k_B T L^2}{R} \cong \frac{4}{\pi} \beta \frac{L}{R} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right) \phi_0^2 \quad (2.33)$$

É mais comum expressar a sensibilidade de um SQUID ε_{SQ} em unidades de energia

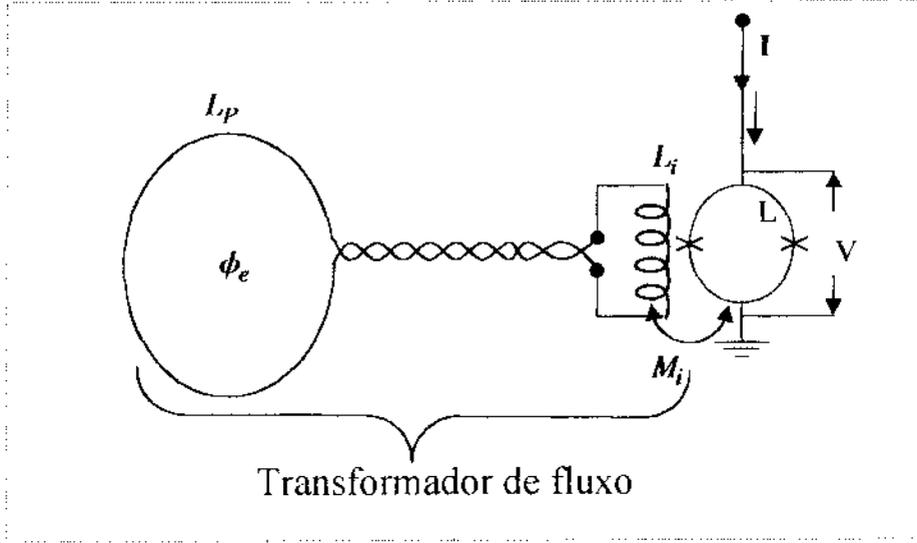


Figura 2-2: Circuito de entrada, ou também chamado transformador de fluxo, para acoplar ao SQUID.

(J / Hz) :

$$\varepsilon_{SQ} = \frac{S_{\phi,dc}}{2L} \equiv \frac{S_{V,dc}}{2LV_{\phi}^2} \quad (2.34)$$

Substituindo a equação (Eq. 2.33) na equação (Eq. 2.34) temos:

$$\varepsilon_{SQ} = 8k_B T' \frac{L}{R} \quad (2.35)$$

2.2.6 Acoplamento ao SQUID

O fluxo magnético externo ϕ_e é acoplado ao anel do SQUID com a ajuda do chamado transformador de fluxo, que consiste de duas bobinas supercondutoras: uma para detectar o sinal L_p e outra L_i para acoplar o sinal ao anel do SQUID via indutância mútua $M_i = k\sqrt{L_i L}$, como mostra a figura (Fig. 2-2).

2.2.7 Circuito de retroalimentação

A retroalimentação (“feedback”), [41] é uma característica de um *sistema de controle de circuito fechado* (Fig.2-3). O termo *sistema de controle* se entende por um arranjo de componentes físicos conectados ou relacionados de tal maneira para ser comandados, diretamente, auto-regulados ou por outros sistemas.

Sistema de controle de *circuito fechado*, é aquele no qual o *controle da ação* depende da saída do sistema. A palavra *ação* nesta expressão não sempre significa, movimento, mudança, ou atividade, por exemplo, neste caso a *ação* refere-se ao controle de fluxo no anel do SQUID de tal maneira a não permitir variação de fluxo magnético no SQUID.

Retroalimentação é definida como uma propriedade de um sistema de circuito fechado, a qual permite que a saída do sistema possa ser comparada com a sua entrada de modo que um controle da ação apropriado possa ser formado como alguma função da entrada e saída do sistema.

Neste caso a retroalimentação controla a variação de fluxo no anel do SQUID (Fig.2-3), que é uma função do sinal de entrada e o sinal de saída (Eq.2.36), de modo que variação de fluxo seja zero. Como sabemos, a voltagem de saída do SQUID, $V(\phi_e)$ é uma função altamente não linear do fluxo magnético externo ϕ_e , como visto na seção anterior (Fig.2-1(c)). O período de $V(\phi_e)$ é igual a ϕ_0 ; este padrão é de forma quase senoidal. Para excluir erros causados pela não linearidade da característica fluxo-voltagem do SQUID e obter uma resposta analógica linear em relação ao fluxo externo (sinal de entrada), o circuito interferométrico é usualmente fornecido com um sistema de retroalimentação, como é o caso do SQUID utilizado neste trabalho.

O sinal de entrada no SQUID é a diferença $\Delta\phi$ entre a medida de fluxo externo ϕ_e e o fluxo gerado pela bobina de retroalimentação ϕ_{fb} . Aqui supomos que o fluxo externo⁵ ϕ_e é aplicável diretamente ao anel do SQUID:

⁵Com um transformador de fluxo (figura 2-2) a expressão acima pode ser simplesmente calculada multiplicando ϕ_e por um fator $(k/2)(L/L_p)^{1/2}$.

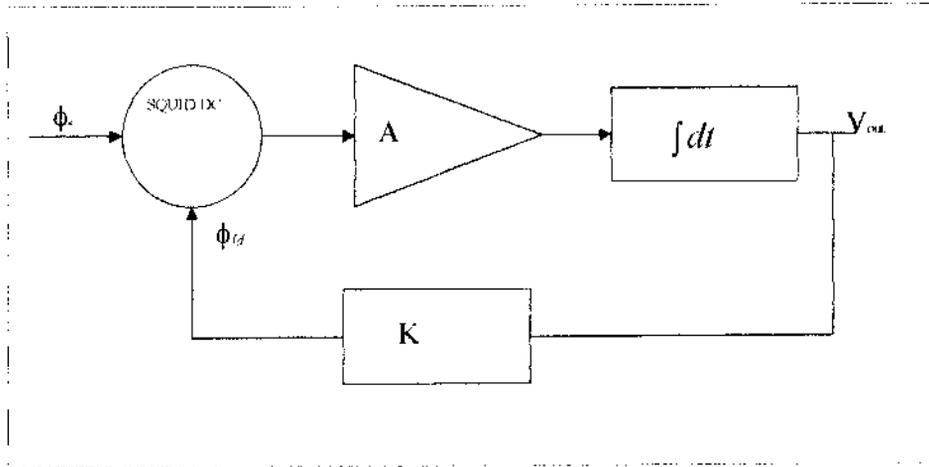


Figura 2-3: Diagrama de blocos do circuito de retroalimentação. “A” é o ganho do amplificador. A integral $\int dt$ representa a operação de integração do circuito integrador. **K** é o coeficiente de transferência, que converte a voltagem de saída V_{out} em fluxo ϕ_{fb} que realimenta a entrada do SQUID DC.

$$\Delta\phi = \phi_c - \phi_{fb} = \phi_c - \mathbf{K}V_{out} \quad (2.36)$$

onde V_{out} é o sinal de saída do integrador e, **K** é o coeficiente de transferência do sistema de retroalimentação que converte V_{out} em fluxo ϕ_{fb} que realimenta a entrada do SQUID.

Para a condição estacionária ($\frac{d\phi_c}{dt} = 0$) o sistema de retroalimentação mantém $\Delta\phi = 0$, o qual mantém constante o fluxo magnético, para trabalhar num ponto da característica fluxo-voltagem (Fig. 2-1(c)); desta maneira o SQUID está trabalhando como detector de variação de fluxo magnético zero. Neste caso o sinal de saída é relacionado linearmente à mudança no sinal de fluxo, mesmo se este for maior do que um quantum de fluxo.

O SQUID converte o sinal $\Delta\phi$ em voltagem $V(\Delta\phi)$ (figura 2-1 (c)) que depois de amplificado segue para o circuito integrador (figura 2-3). Portanto:

$$V_{out} = A\omega_c \int V(\Delta\phi) dt \quad (2.37)$$

Onde \mathbf{A} é o ganho de amplificar e ω_c é a frequência de corte do integrador.

Combinando as equações (Eq. 2.36) e (Eq. 2.37), obtemos as equações básicas que governam a operação do sistema de retroalimentação:

$$\frac{d\Delta\phi}{dt} + \omega_c \mathbf{KAV} (\Delta\phi) = \frac{d\phi_e}{dt} \quad (2.38)$$

Uma análise de um sinal pequeno aplicado em (Eq.2.38) nós dá o erro da amplitude do sistema de retroalimentação do sinal:

$$\Delta\phi = \frac{\omega \phi_e^{ac}}{[\omega^2 + (\omega_c \mathbf{AKV}_\phi)^2]^{1/2}} \quad (2.39)$$

onde ϕ_e^{ac} é a amplitude do sinal externo dependente do tempo de ϕ_e , e $V_\phi = dV/d\Delta\phi$ é o coeficiente de transferência da saída do SQUID. A amplitude de voltagem V na saída do SQUID é dada por:

$$V = V_\phi \Delta\phi = \frac{V_\phi \omega \phi_e^{ac}}{[\omega^2 + (\omega_c \mathbf{AKV}_\phi)^2]^{1/2}} \quad (2.40)$$

E na saída do integrador é dada por:

$$V_{out} = \frac{A\omega_c}{\omega} \Delta\phi = \frac{AV_\phi \omega_c \phi_e^{ac}}{[\omega^2 + (\omega_c \mathbf{AKV}_\phi)^2]^{1/2}} \quad (2.41)$$

A principal função do sistema de retroalimentação é de manter uma resposta linear, assegurando que a amplitude do erro do sinal $\Delta\phi$ será pequena. Na prática, o sinal de erro é minimizado fazendo $\omega_c \mathbf{K}$ tão grande quantum for possível. Se o fluxo é fixado convenientemente num ponto de operação de máxima derivada da curva característica de tensão versus fluxo Fig. 2-1(c), a condição para a operação estável do sistema de

retroalimentação é: $\Delta\phi < \frac{\phi_o}{4}$.

Para pequenas variações de amplitude do fluxo externo aplicado ao SQUID ($\phi_e^{ac} < \frac{\phi_o}{4}$), a condição estável é satisfeita a qualquer frequência, de modo que a amplitude máxima do sinal que pode ser detectado sem perda do ponto de operação é:

$$V_{\max} = V_\phi \phi_o / 4 \quad (2.42)$$

Entretanto, como pode ser visto na equação (Eq. 2.41), o sinal de saída decresce com altas frequências ($\omega \gg \omega_c$).

Se $\phi_e^{ac} > \frac{\phi_o}{4}$, a condição de estabilidade impõe uma restrição sobre a velocidade máxima com a qual o fluxo de entrada pode mudar

$$\omega < \frac{\mathbf{AK}V_\phi\omega_c}{\sqrt{(\phi_e^{ac})^2 + (\phi_o/4)^2}} \frac{\phi_o}{4} \quad (2.43)$$

Com sistema de retroalimentação a largura de banda é dada por $B = \mathbf{AK}V_\phi\omega_c$, e basicamente é determinada por ω_c , a frequência de corte do integrador, e V_ϕ a função de transferência fluxo-voltagem.

2.3 Detecção de RMN por SQUID

Para medir a RMN por SQUID a configuração mais simples de acoplamento (circuitos de entrada) é como mostrada na figura (Fig. 2-4(a)). Em muitas aplicações, incluindo em RMN, o SQUID é usado como um magnetômetro para medir a "mudança do fluxo magnético externo ou a mudança da magnetização longitudinal em RMN". Muitas vezes é preciso adicionar uma resistência como mostra-se na figura (Fig. 2-4(b)) para que atue como um dissipador da energia dos pulsos de radio frequência, e também como um filtro passa baixa.

Existe outro modo de uso de SQUID para RMN. O circuito de entrada (acoplamento) em um SQUID é similar ao que se usa em espectrômetros de RMN convencionais que detectam a magnetização transversal. O circuito consiste de duas bobinas detectoras supercondutores ou não supercondutoras (depende do problema) colocadas numa configuração gradiométrica. A amostra é inserida em uma dessas bobinas. As bobinas estão em série com um condensador variável para que a medida seja em ressonância e a bobina de entrada é acoplada ao anel do SQUID, como se mostra a figura (Fig.2-4(c)); neste modo não podemos utilizar em nosso caso, já que o sensor SQUID tem a banda larga da ordem de 50 kHz e o sinal é da ordem de 50 MHz.

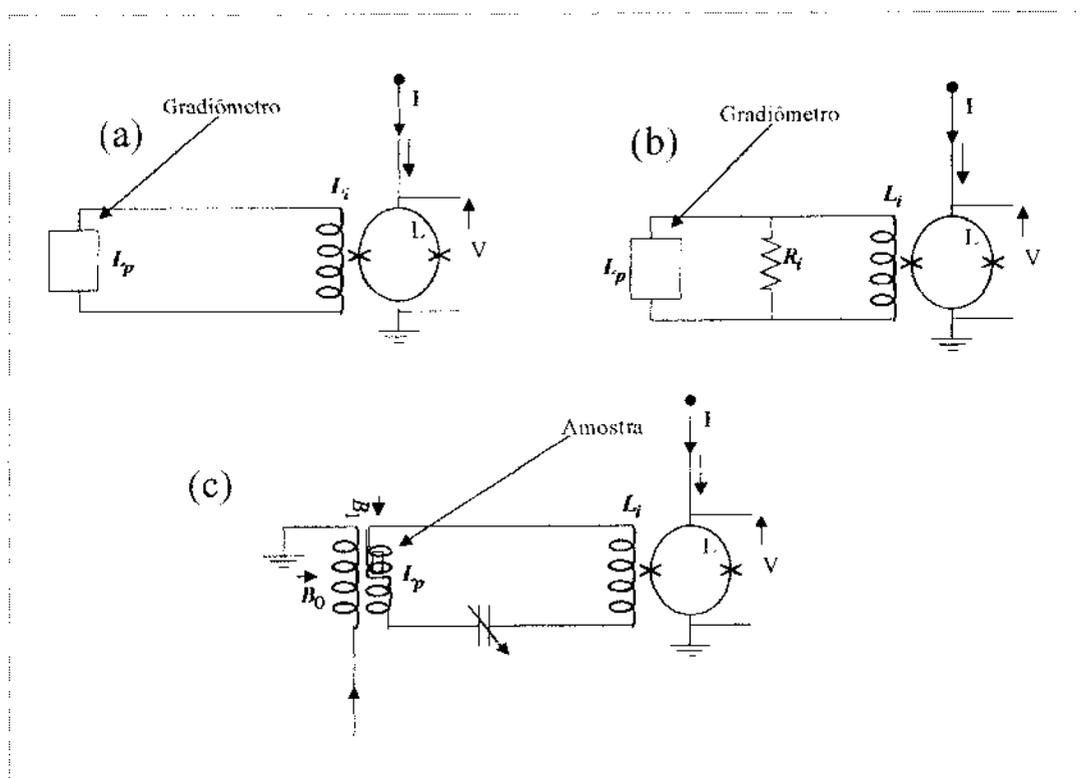


Figura 2-4: Configurações mais usuais para o acoplamento ao SQUID em RMN.

Para este ultimo tipo de configuração (figura 2-4(c)) acima descrita, para altas frequências o SQUID funciona como um amplificador rf de baixo ruído. Isto tem sido desenvolvido para frequências até 200 MHz [42], mas em nenhum caso foram estudadas amostras

com frequências de ressonância acima de 30 MHz [43]. Esta configuração foi utilizada para ressonância quadrupolar nuclear (RQN) por Hilbert (1985 [43]), medidas de RMN por Fan (1989 [44]) e para ruído de spin por Sleator (1985 [45]; 1987 [46]).

Capítulo 3

Descrição experimental

3.1 Introdução

Neste capítulo discutiremos a montagem do *sistema de detecção a SQUID* como também descreveremos a estrutura da parte mecânica que foi projetada e construída, enfatizando as dificuldades encontradas para implementar o sistema, tais como o *sistema de entrada*, a construção e implementação do *gradiômetro*, e o *demodulador a baixa temperatura*, e a *implementação do espectrômetro RMN-SQUID* (ver figura (Fig. 3-17)). Problemas de ruído, aterramento e interferência; dificuldades para a obtenção de componentes (diodo, capacitores, resistores para baixas temperaturas) e materiais (peças de nióbio para blindagens supercondutoras, etc.).

3.2 Montagem do sistema de detecção SQUID e calibração

O sistema SQUID implementado consta de três grandes componentes, como pode-se apreciar da figura (Fig.3-1), que são as seguintes:

1. Um sensor SQUID DC de nióbio, modelo S165C de baixa temperatura da Conductus, o SQUID que utilizamos é classificado, por tipo de acoplamento, como Tipo

Acoplamento ($\mu\text{A}/\phi_0$)	Tipo de SQUID	Entrada de teste
50	Tipo II	$100\mu\text{A}/V_{in}$

Tabela 3.1: Classificação por tipo de acoplamento

II, ver tabela (Tab. 3.1).

2. Um circuito de retroalimentação programável, modelo PFL-100.
3. Uma unidade de interface, modelo PCI-100.

Os três componentes encontram-se dispostos, como pode-se apreciar no gráfico (Fig.3-1), adicionando-se um suporte de metal (que também serve como blindagem de rádio frequência) entre o sensor SQUID DC e o sistema de retroalimentação. Este suporte tem 5 entradas, uma para o sistema de retroalimentação, quatro BNC (de 50Ω) e uma entrada para a haste de RMN (que neste gráfico não está detalhada (Fig.3-1)). Na figura (Fig. 3-1) temos 6 componentes, e esta disposição foi feita para testar o sistema SQUID, e calibrar o sistema de retroalimentação em unidades de quantum de fluxo, por sua vez obter uma melhor resposta na relação sinal-ruído faremos a otimização dos seguintes parâmetros variando a:

- Corrente de polarização no anel do SQUID DC (ver capítulo 2).
- Amplitude de corrente de modulação para a detecção síncrona, com frequência de 256 kHz que é fornecida pelo oscilador (ver figura (Fig. 3-7)).

Explicamos: para calibrar o sistema de realimentação em unidades de quanta de fluxo, com a bobina L_p (Fig. 3-14) em curto, e por sua vez verificar o funcionamento do SQUID disponível, realizamos a experiência seguinte. Utilizando um gerador de sinais modelo *HP8116A*, aplicamos um sinal de forma triangular (Fig. 3-2(a)), de 100 Hz e amplitude pico a pico de 262 mV por meio de um divisor de corrente, através de um resistor em serie de $10\text{k}\Omega$ (com a bobina de retroalimentação), de maneira a obtermos uma corrente de $100\mu\text{A}$ por Volt aplicado (V_{in}) na bobina de retroalimentação L_f (Fig. 3-14). O sinal é captado indutivamente. Em seguida procuramos um máximo de sensibilidade na relação

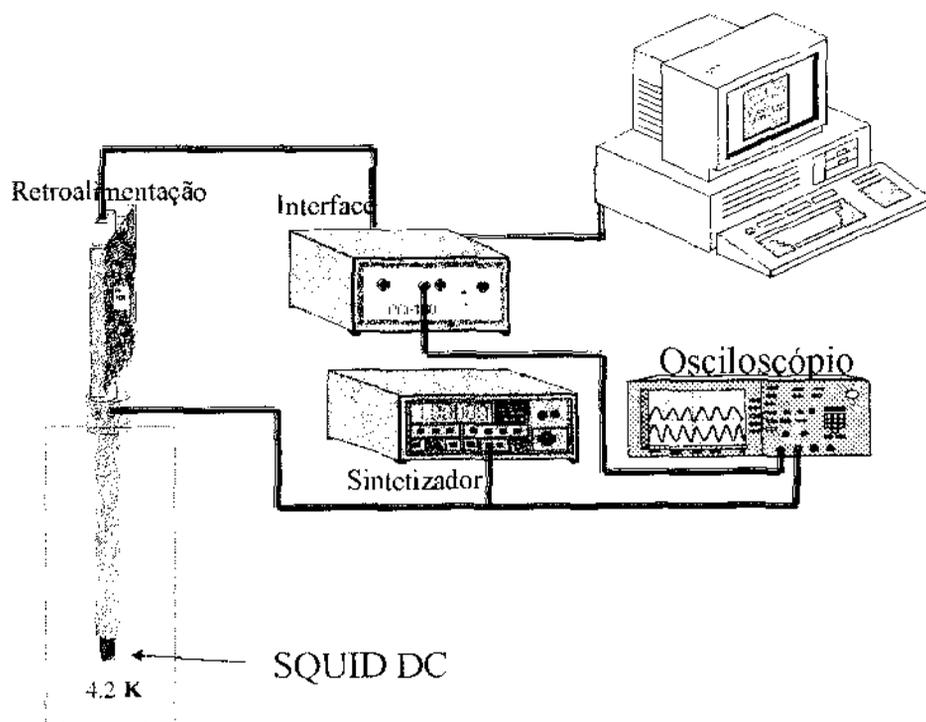


Figura 3-1: Montagem feita para testar o sistema SQUID, e calibrar o sistema de retroalimentação em unidades de quantum de fluxo, por sua vez para obter um máximo de sensibilidade na relação de fluxo pela voltagem, para um quantum de fluxo (um máximo de voltagem na figura (Fig. 3-2(b))).

de fluxo pela voltagem, para um quantum de fluxo, ou em outras palavras, para obter um máximo de voltagem na figura (Fig. 3-2(b)) variando a corrente de polarização do SQUID, como descrito no capítulo anterior, variando a corrente de polarização I_p . Ou

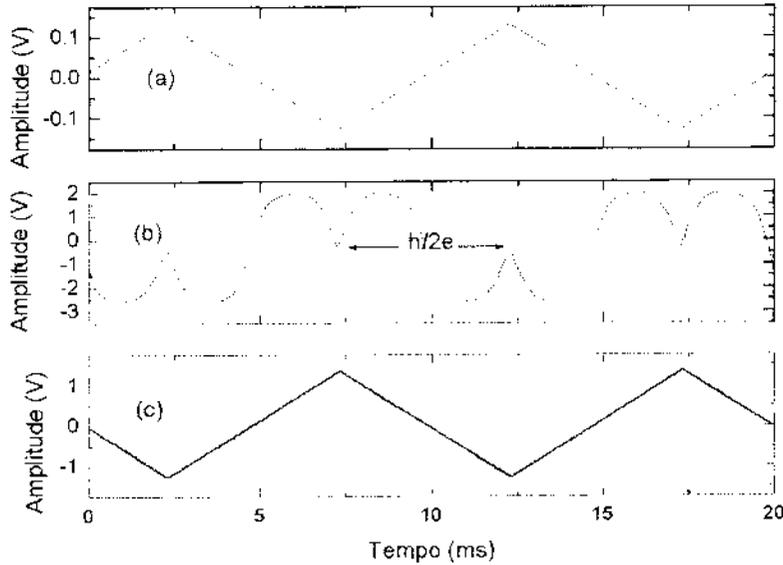


Figura 3-2: (a) Sinal aplicado do gerador, com 262 mV de voltagem pico a pico. (b) Resposta do SQUID para o sinal aplicado. (c) Linearização da resposta do SQUID pelo sistema de retroalimentação.

seja, ao aplicar ao divisor de corrente 262 mV, circulam $26.2 \mu\text{A}$ na bobina de retroalimentação, isto é simplesmente $262 \text{ mV} / 10 \text{ k}\Omega = 26.2 \mu\text{A}$, e esta corrente na bobina de retroalimentação L_f gera fluxo magnético (chamamos fluxo aplicado externamente ϕ_e^a). Como resposta, gera-se uma corrente supercondutora no sistema de entrada (Fig. 3-4), para anular o fluxo aplicado em L_f (do sistema de entrada¹). Por sua vez a corrente supercondutora gerada para cancelar qualquer variação de fluxo magnético total no sistema de entrada, induz fluxo magnético no anel do SQUID. Este sinal captado no anel do SQUID dá como resposta (Fig. 3-2(b)) a voltagem que é uma função periódica do quanta

¹Note: temos quatro bobinas com indutância $L_f/2$, duas no sistema de entrada (a soma das duas indutâncias é L_f) e duas no sistema de retroalimentação.

de fluxo como foi visto no capítulo anterior. O leitor pode-se perguntar do gráfico (Fig. 3-2(b)) com toda razão; como pode estar indicado $h/2e$ no eixo das abcissas se nesse eixo está o tempo? O sinal triangular aplicado (Fig. 3-2(a)) pode-se entender como o fluxo triangular aplicado. Aqui considera-se o tempo como um parâmetro onde o fluxo de forma triangular aplicado pode-se entender como proporcional ao tempo em cada intervalo (por exemplo, no intervalo de 7.5 ms a 12.5 ms no gráfico (Fig. 3-2(a))), portanto para cada tempo associa-se a correspondente voltagem aplicada, que por sua vez é proporcional ao fluxo. Quando se visualiza a periodicidade da voltagem, quando o fluxo vai aumentando linearmente com o tempo, quer dizer que estamos observando a periodicidade em quanta de fluxo, como como visto no capítulo 2 (Fig. 2-1(c)). Quando ativamos o sistema de retroalimentação (lembre o diagrama de blocos (figura 2-3)), o sinal observado (saída do SQUID V_{out}) está na figura (Fig. 3-2(c)), ou seja sua resposta é linear em relação ao fluxo aplicado, e a amplitude pico a pico é de 2.62 V, que corresponde a um quantum de fluxo, por conseguinte se tem a calibração do sistema de retroalimentação em unidades de V/ϕ_0 , em outras palavras por cada variação de um quantum de fluxo no anel do SQUID se terá 2.62 V na saída do SQUID. O sistema de retroalimentação acopla esta quantidade simplesmente dividindo este número entre a resistência de retroalimentação, por exemplo $2.62\text{ V}/100\text{ k}\Omega = 26.2\ \mu\text{A}$, e esta corrente na bobina de retroalimentação L_f gera fluxo magnético (ϕ_{fb}). Este é o mesmo valor que aplicamos, só que esta última (ϕ_{fb}) é para cancelar o sinal que aplicamos, ou seja, a diferença $\phi_c^a - \phi_{fb}$ dá como resultado 0, como se esperava (ver capítulo 2, circuito de retroalimentação).

Um importante conceito do sistema SQUID com o sistema de retroalimentação é que o sistema não mede o valor absoluto do fluxo aplicado, mas sim o valor relativo deste. Com o objetivo de aclarar esta idéia e também corroborar a calibração do sistema de retroalimentação fizemos a seguinte variante da experiência. Primeiro aplicamos um sinal triangular com voltagem DC igual a zero ($V_{dc} = 0.00\text{ V}$), e este sinal detectado pelo SQUID é mostrado na figura (Fig. 3-3)(em preto), em seguida no gerador de sinais aumentamos o nível DC do sinal aplicado em $V_{dc} = 0.30\text{ V}$, o sinal observado é mostrado na figura (Fig. 3-3)(em vermelho), e depois aplicamos um “reset” (para reiniciar o sistema

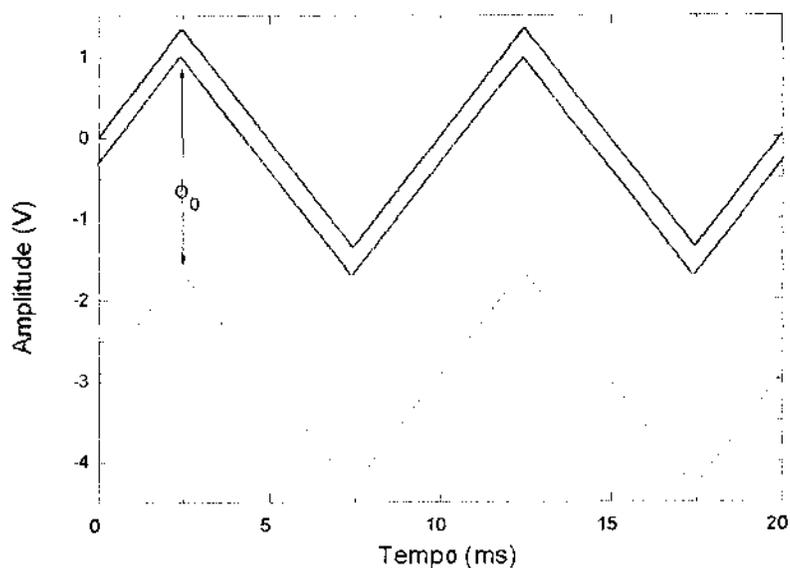


Figura 3-3: Saída do SQUID, para o sinal triangular aplicado, com o sistema de retroalimentação ativado. O sinal de cima (primeiro) com $V_{dc} = 0.00$ V (aplicado). O sinal de baixo (segundo) é com $V_{dc} = 0.300$ V aplicados. O sinal do meio (terceiro) é observado depois de ter sido aplicado um “reset” ao SQUID, estando o segundo sinal aplicado, para observar uma exata transição de um quantum de fluxo.

de retroalimentação), e ocorre um salto de 2.62 V (Fig. 3-3)(em azul), que é o mesmo valor de calibração anteriormente obtido; o efeito do “reset” neste caso é *dar um salto de exatamente de um quantum de fluxo*. Este efeito é ilustrado na figura (Fig. 3-3); note que o “reset” só é aplicado para o SQUID, mas não para o gerador (que ainda está com nível DC de 0.30 V). Este efeito corrobora o resultado da resposta intrínseca do SQUID (com período ϕ_0) ao fluxo magnético, também com isto fica demonstrado que, o SQUID não mede o fluxo magnético absoluto.

3.2.1 Critério para otimização do acoplamento do sistema de entrada

O experimento anterior foi feito com o sistema de entrada em curto (na ausência da bobina L_p). Em seguida trataremos adicionando uma bobina L_p supercondutora de chumbo, já que o chumbo tem sua temperatura transição ao estado supercondutor de 7.2 K. No caso que tratamos, o sinal que queremos medir é acoplado ao anel do SQUID com a ajuda do chamado transformador de fluxo ou sistema de entrada (Fig. 2-2), (que chega do demodulador (Fig. 3-7)). O transformador aqui consiste de três bobinas supercondutoras, uma para detectar o sinal L_p e outra L_i para acoplar o sinal ao anel do SQUID via a indutância mútua $M_i = k\sqrt{L_i L}$, mais uma bobina L_f de retroalimentação como mostra-se na figura (Fig. 3-4).

Aqui $L_i = 165$ nH

$L = 150$ pH é a indutância do anel (SQUID).

$k =$ constante de acoplamento.

$L_f = 70$ pH

Onde o SQUID e o sistema de entrada, ou seja, as três bobinas mencionadas, são fechadas numa blindagem supercondutora para eliminar interferências eletromagnéticas externas. Com o objetivo de obter um valor ótimo de L_p , e como mencionamos anteriormente que o sensor SQUID não mede o fluxo magnético diretamente, mas sim a variação do fluxo magnético $\Delta\phi_e$ causada pela mudança do fluxo magnético externo, procedere-

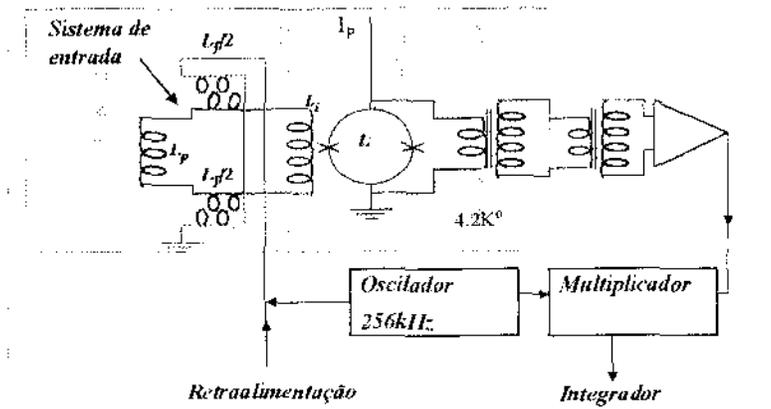


Figura 3-4: Sistema de entrada do SQUID.

mos da maneira a seguir: uma mudança do fluxo magnético $\Delta\phi_e$ produz uma corrente ΔI_i para anular o fluxo magnético $(L_i + L_p + L_f)\Delta I_i = \Delta\phi_e$, que por sua vez produz uma mudança de fluxo magnético $\Delta\phi$ no anel do SQUID:

$$\Delta\phi = M_i\Delta I_i = k \left(\frac{L_i L}{(L_i + L_p + L_f)^2} \right)^{1/2} \Delta\phi_e \quad (3.1)$$

M_i é a indutância mútua entre a bobina L_i e L do SQUID. Em princípio o transformador de fluxo supercondutor tem uma banda “infinita” (quer dizer que sua banda é plana em grande faixa de frequências, superior à banda da eletrônica associada a ela), a qual permite a detecção de uma larga faixa de frequências.

Na prática a sensibilidade do SQUID é definida em termos da pequena variação do fluxo externo $\Delta\phi_e$ que causa uma mudança no fluxo interno, igual ao fluxo do ruído $\Delta\phi_n$, ou seja temos que substituir $\Delta\phi_e$ por $\Delta\phi_n$ na equação (Eq. 3.1). Definindo $S_\phi^{(e)}$ como a densidade espectral do fluxo do ruído, que é referido à bobina de detecção, obtemos:

$$S_\phi^{(e)} = \frac{1}{k^2} \frac{(L_i + L_p + L_f)^2}{L_i L} S_\phi \quad (3.2)$$

Desta equação achamos seu equivalente em energia do ruído, referido à bobina de detecção

ção:

$$\varepsilon_{SQ}^{(e)} = \frac{S_{\phi}^{(e)}}{2L_p} = \frac{1}{k^2} \frac{(L_i + L_p + L_f)^2}{L_i L_p} \varepsilon_{SQ} \quad (3.3)$$

Onde $\varepsilon_{SQ} = S_{\phi}/2L$. Ou, em termos do ruído de voltagem do SQUID, temos:

$$\varepsilon_{SQ}^{(e)} = \frac{(L_i + L_p + L_f)^2 S_V}{2k^2 L_i L_p V_{\phi}^2} \quad (3.4)$$

Onde as expressões S_V e S_{ϕ} são dadas pelas equações (Eq. 2.31) e (Eq. 2.32), respectivamente, para um SQUID DC.

Da equação (Eq. 3.3) vemos que só a fração $(1/k^2) ((L_i + L_p + L_f)^2 / L_i L_p)$ da energia da bobina de detecção é transferida ao SQUID. Desta mesma equação (Eq. 3.3), podemos minimizar a energia de ruído em relação a L_p , ou seja, derivando em relação a L_p e igualando a zero, temos que:

$$L_p = L_i + L_f \quad (3.5)$$

Ou seja, o valor ótimo de L_p para a melhor transferência de energia seria do ordem de 165.70 nH. Em seguida mostraremos a raiz quadrada da densidade espectral $S_{\phi}^{1/2}$ do fluxo de ruído referido ao SQUID, com a bobina de detecção em curto ($L_p \simeq 0$). A densidade espectral foi obtida do sinal digitalizado da saída do SQUID com o sistema de retroalimentação ativo, e salvando o sinal digitalizado no computador. A transformada de Fourier deste sinal digitalizada é feita para obter a raiz quadrada da densidade espectral (Fig. 3-5):

3.2.2 A resposta em frequência do SQUID

O SQUID utilizado para a construção do espectrômetro de RMN por SQUID nesta tese opera na faixa de frequências 0.5 – 50000 Hz (banda de 50 kHz) com o sistema de retroalimentação na zona estável. Enfatizamos que isto não é intrínseco ao dispositivo

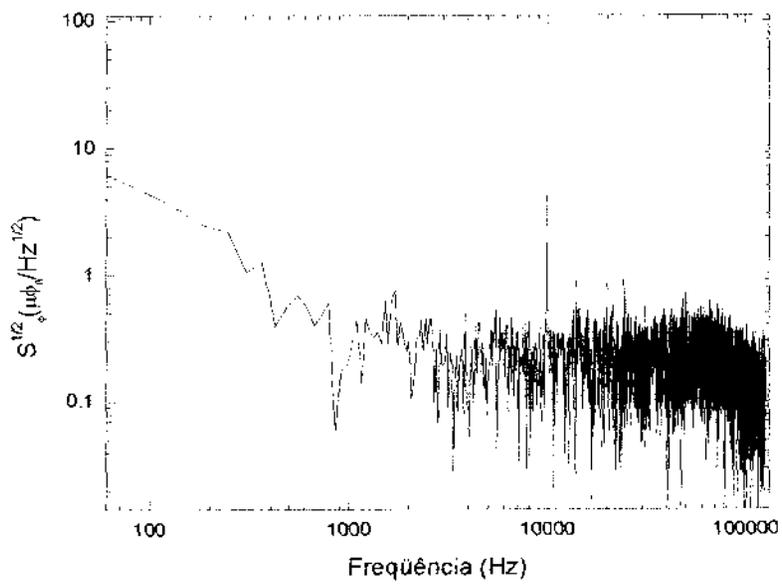


Figura 3-5: Densidade espectral com (I_p) em curto.

SQUID utilizado, e sim uma limitação ao circuito da eletrônica associada a ele: filtros, retroalimentação.

Este sistema com esta faixa de frequência estaria apropriado para aplicação de RMN de baixo campo. Porém, nosso interesse está em estudar sistemas metálicos com ordenamento magnético, que por sua vez apresentam frequências de ressonância de ordem de dezenas a centenas de MHz. Com isto nos deparamos com um problema de difícil solução, e fez-se necessário desenvolver um sistema que compatibilizasse o circuito com a nossa frequência de trabalho. Um sistema de detecção que funciona na faixa de dezenas de kHz e sinais emitidos dos núcleos em questão com frequências da ordem de dezenas de MHz. Para solucionar este problema decidimos estudar a viabilidade de implementar e construir um demodulador a baixa temperatura como primeiro estágio de detecção (ver figura 3-7).

Em princípio a idéia é simples. Para ter compatibilidade em frequência com o SQUID, basta de alguma forma deixar passar a envoltória (de ordem de kHz) do sinal e eliminar a portadora² (da ordem de centenas de MHz), porque o sinal de interesse é a envoltória do sinal do eco, desta maneira em princípio consegue-se a compatibilidade, com a largura de banda do SQUID, com o sistema de retroalimentação ativo. Tenha-se em mente que nesta subsecção queremos deixar clara, simplesmente a idéia de compatibilidade em frequência com a eletrônica do SQUID, mas não especificamente a técnica de demodulação, já que mais adiante falaremos detalhadamente sobre este assunto (demodulação a baixa temperatura por diodo). Por exemplo, imaginemos a resposta dos núcleos (eco de spin) em questão, depois da aplicação de dois pulsos de rádio frequência, como se vê na figura (Fig. 3-6(a)). Se a amplitude do sinal for relativamente grande (amplificado, da ordem de 0.9 V), então para detectar a envoltória do eco, poderíamos utilizar um detetector de envoltória com um diodo para rádio frequência a temperatura ambiente e um filtro

²Os conceitos de envoltória e portadora foram vistos no Capítulo 1.

passa baixa com frequência de corte:

$$f_{m_{max}} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (3.6)$$

como se vê na figura (Fig. 3-6(b)), onde R e C representam o resistor e capacitor respectivamente. Este diodo tem a função de deixar passar só a parte superior do sinal (retificador), como se vê na figura (Fig. 3-6(c)). Como por exemplo, pode ser usado um diodo “Schottky de barreira 1N5711” para a demodulação do referido sinal. A ação do filtro passa baixa mostra-se na figura (Fig. 3-6(d)), onde se tem como resultado o sinal demodulado.

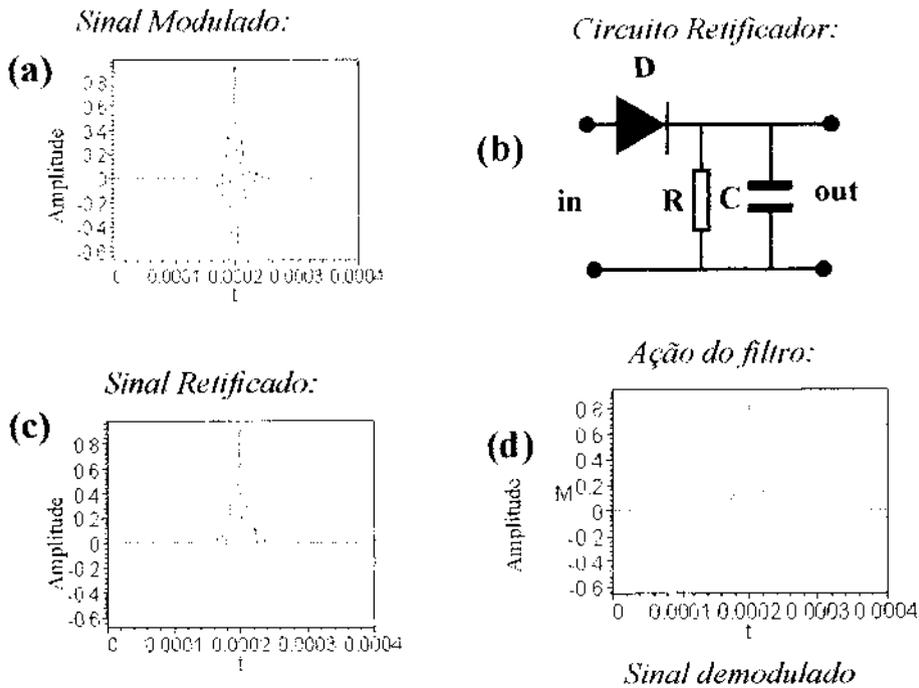


Figura 3-6: (a) Sinal modulado. (b) Circuito detector de envoltória. (c) Sinal após o diodo sem capacitor. (d) Ação após o filtro idealizado.

3.3 Desenho e construção do demodulador a baixa temperatura

Na seção anterior apresentamos a idéia de compatibilidade em frequência com o SQUID por demodulação a diodo, de uma forma simples. Na prática isto não acontece de forma simples devido ao fato da grande sensibilidade do SQUID, que leva a problemas de saturação do sistema de detecção, excesso de ruído, além de problemas da construção do demodulador a baixa temperatura para pequenos sinais. Em seguida apresentaremos os critérios que nos levaram, para a construção do demodulador, como um primeiro circuito de entrada (Fig. 3-7), acoplado indutivamente ao circuito de entrada do SQUID.

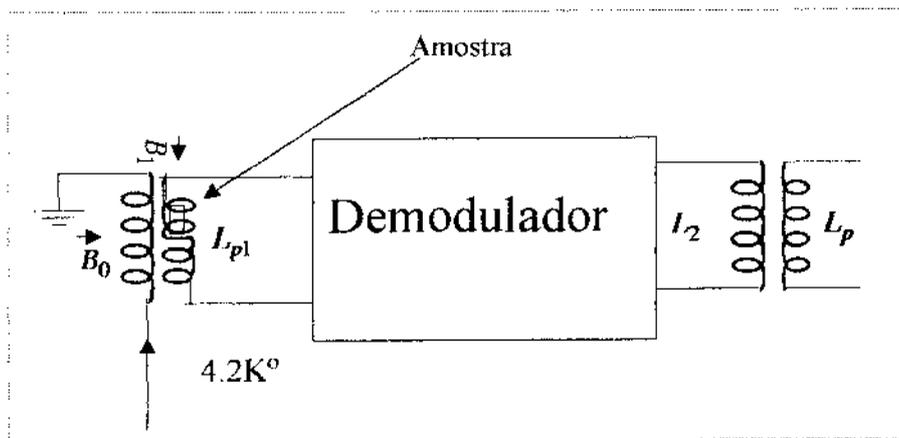


Figura 3-7: Conjunto do primeiro estágio de detecção; primeiro circuito de entrada, começa com a bobina (L_{p1}) e termina com a bobina (L_2), o gradiômetro (L_{p1}), o demodulador, e a bobina (L_{p2}) para acoplar ao sistema de entrada do SQUID.

3.3.1 Por que um demodulador a baixa temperatura?

Utilizamos um demodulador a baixa temperatura (Fig.3-7) por razões que descreveremos a seguir:

1.- O SQUID encontra-se a baixa temperatura ($4.2K$), e se necessita que o primeiro estágio onde está a bobina de captura esteja perto do amplificador SQUID.

2.- Evitar contatos do tipo supercondutor normal (S-N) para evitar ruído “shot” [47, 48]. Estes contatos têm o dobro de ruído com respeito a contatos de materiais normais (N-N). Aqui não nos aprofundaremos neste tema, que nestes últimos anos tem sido motivo de intensa pesquisa [47].

3.- O terceiro motivo é pela configuração do circuito de modulação do próprio SQUID (que é modulado com 256.00 kHz, com uma amplitude de meio quantum de fluxo, através do sistema de entrada, como na figura (Fig. 3-7)). Se queremos colocar um resistor R metálico em paralelo com a bobina L_p para diminuir a intensidade dos pulsos que acoplaram-se ao sistema de entrada, que por sua vez acopla-se ao SQUID. Ao mesmo tempo o resistor R juntamente com o sistema de entrada (como um todo) atua como filtro passa baixa (dada pela equação (Eq.3.7)) da ordem de 50 kHz também filtramos a modulação (256 kHz), por conseguinte eliminamos a detecção síncrona do SQUID.

$$f_c = \frac{R(L_i + L_p + L_f)}{2\pi L_p(L_i + L_f)} \quad (3.7)$$

onde f_c é a frequência de corte.

4.- O quarto e mais importante motivo é: pela limitação da eletrônica de retroalimentação do SQUID que tem a banda com largura de 50 kHz, ou que é estável nessa faixa de frequência.

Outra vantagem do uso do primeiro circuito de entrada é, que com isto é possível reduzir a banda do circuito que acopla ao SQUID com a ajuda de um filtro, se necessário.

Concluimos portanto, que é necessário um demodulador a baixa temperatura. Passamos a descrever o conjunto do primeiro estágio (Fig. 3-7), que dividiremos em três partes: um gradiômetro L_{p1} , o demodulador, e uma bobina L_2 para acoplar o sinal ao sistema de entrada.

3.3.2 Considerações sobre o demodulador por diodo.

Nossa intenção é construir um circuito demodulador à temperatura de 4.2 K. Geralmente os diodos comerciais são caracterizados para temperaturas entre 200 K até 400 K [49], e

são pouco usados a baixas temperaturas, uma vez que é muito difícil conseguir diodos comerciais de baixa potência para pequenos sinais (que funcionem como retificador) e que operem à temperatura de 4.2 K. Mas existe uma vasta gama de diodos a escolher. Aqui consideraremos só dois grupos de diodos, as junções semicondutor-semicondutor e metal-semicondutor. Com este intuito, a seguir faremos uma pequena revisão do diodo.

Façamos uma comparação de um semicondutor com o metal que é um material que possui pelo menos uma banda de energia incompleta. Isolantes têm bandas completamente cheias e completamente vazias separados por um hiato (gap) relativamente grande. Semicondutores assemelham-se aos isolantes, com a diferença que o hiato entre a banda de condução e a banda de valência não é muito grande.

Em semicondutores simples como o Silício e Germânio a condutividade elétrica é devida a elétrons que podem ser excitados termicamente através deste hiato. Isso quer dizer que a densidade de transportadores de carga nos semicondutores, n , não será independente da temperatura. Si puro tem poucos elétrons “livres” e é muito resistivo. Para aumentar a sua condutividade, o Si normalmente é “dopado” com outros elementos. Alguns dopantes como P, As e antimônio, cedem elétrons para a rede cristalina, e como os elétrons são “livres”, esta condutividade aumenta dramaticamente. Uns poucos átomos dopantes aumentam a condutividade do Si. Por exemplo, um átomo dopante por cada 100 milhões de átomos de Si aumentaria a condutividade do Si puro, de aproximadamente 10^5 .

Outros dopantes como, B, In, e Al capturam elétrons para os acomodar na rede deixando o átomo positivamente carregado (por exemplo estes dopantes em átomos de Si). Por sua vez estes íons de Si positivamente carregados, ante a perda, capturam elétrons do átomo vizinho, deixando o outro positivo, dando como resultado que, regiões positivas percorrem o cristal. Tais ausências de elétrons são chamados “buracos”, que se comportam como elétrons positivamente carregados. Eles movimentam-se sob a ação de campos elétricos, e parecem ter uma massa próxima da massa do elétron.

Um semicondutor com mais elétrons móveis do que buracos é chamado de semicondu-

tor tipo³ “n”. Analogamente, um semiconductor dopado com mais buracos que elétrons móveis é chamado semiconductor de tipo “p”.

A corrente através de um diodo ideal é:

$$i(V) = i_{sat} \left[\exp \left(\frac{eV}{n^*kT} \right) - 1 \right] \quad (3.8)$$

Onde V é voltagem através do diodo. i_{sat} é uma constante chamada de corrente de saturação e depende da temperatura e da geometria das junções em particular.

A largura do hiato é aproximadamente de 0.75 eV, 1.16 eV, e 1.52 eV para os três semicondutores Germânio, Silício, AsGa, respectivamente, a 0 K . À temperatura ambiente e pressão normal, os valores do hiato são 0.66 eV para Ge, 1.12 eV para Si, e 1.43 eV para AsGa (para valores de alta pureza). Perto da temperatura ambiente a largura do hiato varia aproximadamente em forma linear com a temperatura.

Neste trabalho utilizamos diodos Schottky Barrier HP1N5711 e um diodo de AsGa. O primeiro tipo de diodo mencionado é uma junção metal -semiconductor (Schottky Barrier).

O modelo para diodos do tipo metal -semiconductor é muito parecido aos diodos semiconductor-semiconductor, considerando que:

1. A barreira alta $q\phi_{Bn} \gg kT$
2. Espalhamento de elétrons são desprezados.

A densidade de corrente total J_{to} no metal - semiconductor é dada pela equação [50]

$$J_{to} = \left\{ A^*T^2 \exp \left(\frac{-q\phi_{Bn}}{kT} \right) \right\} \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right] \quad (3.9)$$

³Não confundir com n (densidade de transportadores de carga).

Realizamos inicialmente testes da demodulação por diodo a temperatura ambiente e a temperatura de nitrogênio líquido (77 K) . Foi aplicado um sinal de amplitude modulada com uma frequência da portadora da ordem de 46 MHz e um sinal modulante da ordem de 25 kHz, com bons resultados para ambos casos mencionados (temperatura ambiente e de nitrogênio).

À temperatura de nitrogênio líquido e hélio líquido as características eletrônicas dos dispositivos se alteram significativamente, afetando a tensão equivalente da temperatura (V_T), normalmente conhecida como potencial termodinâmico $V_T = kT/q = T/11600 \text{ K}^{-1}$ (a temperatura ambiente (300 K) $V_T = 0.026 \text{ V}$). Afetando também a tensão limiar (V_γ) que é, abaixo da qual a corrente é muito pequena (digamos menor que 1% do valor máximo nominal). Para diodos de Ge e Si V_γ é aproximadamente 0,2 V e 0,6 V, respectivamente (a temperatura ambiente), além disso o hiato da banda também muda.

Diodo a baixa temperatura

Como já tínhamos mencionado o modelo do diodo e como ele varia com a temperatura em forma ideal, aqui apresentamos as medidas feitas das características dos diodos que testamos, porque estas são de muita importância para a quantificação da polarização do diodo para a otimização do sinal, pois como se vê nas figuras (Fig.3-8),(Fig.3-9), as curvas características da corrente versus voltagem dos diodos são diferentes, mesmo sendo de igual tipo de diodo (ambos são diodos 1N5711 (metal - semiconductor)).

Como se vê na figura (Fig.3-9) a partir da temperatura de 70 K até 300 K o diodo 1N5711 tem um desempenho dentro do razoável (uma resposta não linear, que aproxima-se à curva I vs V de um diodo ideal), mas à temperatura de 4,2 K todos os diodos que testamos têm características muito diferentes, como se pode ver dos gráficos (Fig. 3-8) e (Fig. 3-9). O primeiro diodo, etiquetado como (D1)1N5711, foi o melhor de entre os que testamos, mas o aumento da taxa de variação corrente voltagem é muito pequena (ver fig. 3-8).

Escolhemos o diodo com a melhor curva característica ($I - V$) (ver figuras 3-8, 3-9, 3-10), e também a melhor região da curva. O diodo Hitachi tem o maior aumento

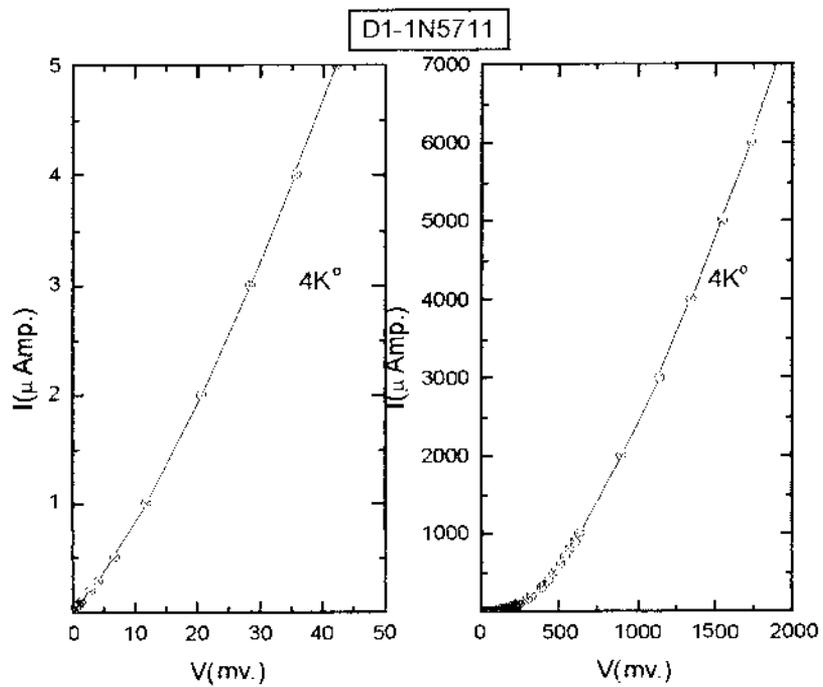


Figura 3-8: Característica do primeiro diodo (D1)1N5711

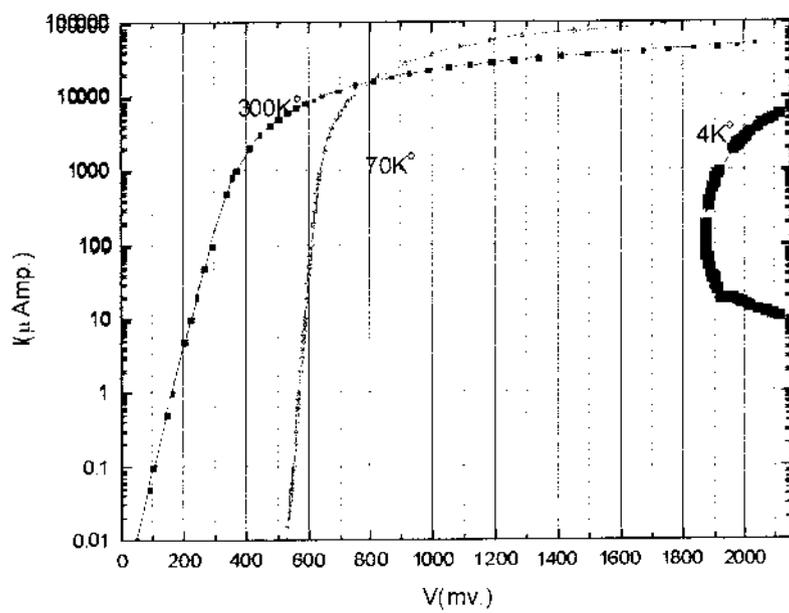


Figura 3-9: Características do segundo diodo (D2)1N5711

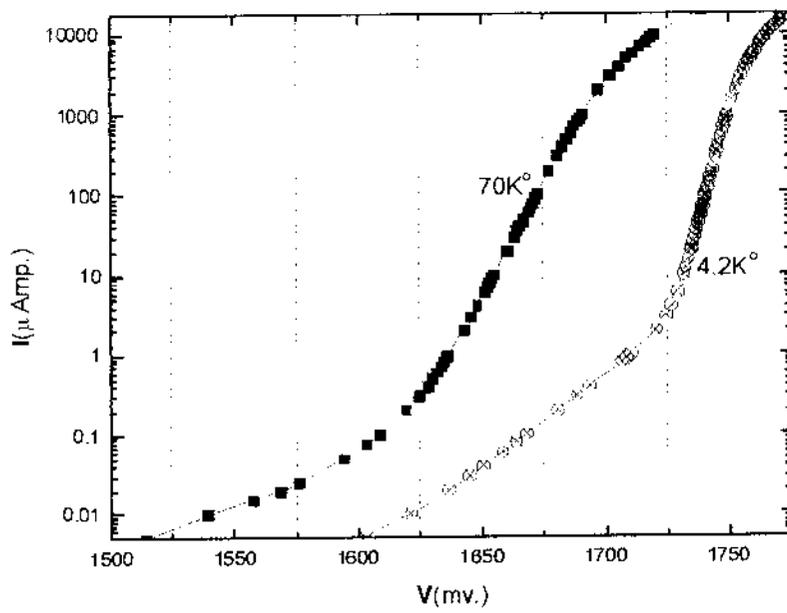


Figura 3-10: Características do diodo Hitachi

da taxa de corrente-voltagem. Da figura (Fig. 3-10) só tomamos uma parte da curva $(I - V)$ (ver figura 3-11) onde estimamos que $nkT/q \cong 3.556 \text{ mV}$ (para $T = 4.2 \text{ K}$), onde $k = 8.617385 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann. Temos na região mencionada o aumento da taxa constante, de uma década de corrente por variação de 8.181 mV de voltagem (para $V > 3nkT/q$). Na prática este aumento da taxa de variação não permanece constante para toda a curva característica $(I - V)$. Então precisa-se procurar de forma empírica o ponto de operação ótimo, para um bom desempenho do sistema de demodulação.

Vamos fazer uma breve revisão dos problemas relacionados com o sistema de demodulação a diodo a baixa temperatura. Para isto, deveremos manter em mente que o diodo é um elemento não-linear.

Como o sistema de demodulação neste caso está no primeiro estágio, é razoável fazer uma análise para pequenas sinais, de modo que a curva característica $(I - V)$ Eq.(3.8 ou 3.9), pode ser expressa em série de Taylor:

$$I(V) = i_{sat} \left[1 + \left(\frac{eV}{nkT} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{eV}{nkT} \right)^2 + \dots - 1 \right] \quad (3.10)$$

Para pequenas amplitudes de voltagem V , a corrente desenvolvida $I(V)$ através do diodo, à temperatura de 4.2 K , do ponto de vista prático é igual a zero, devido ao fato que a constante i_{sat} ou corrente de saturação ser muito pequena, de ordem de $10 \exp(-211) \mu\text{A}$. Esta é uma estimativa numérica, já que não tem sentido falar desta ordem de magnitude (em outras palavras não podemos dizer que tem corrente). Para solucionar este problema é preciso polarizar o diodo com uma voltagem constante (V_{dc}). A equação (Eq.3.8) neste caso toma a forma:

$$I(V(t)) = i_{sat} \left[\exp \left(\frac{e(V_{dc} + V(t))}{nKT} \right) - 1 \right] \quad (3.11)$$

Re-ordenando e expressando em série de Taylor:

$$I(V(t)) = i_{sat} \left[\exp\left(\frac{eV_{dc}}{nkT}\right) \left(1 + \left(\frac{eV(t)}{nkT}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{eV(t)}{nkT}\right)^2 + \dots \right) - 1 \right] \quad (3.12)$$

Daqui temos, com uma adequada polarização e na aproximação quadrática;

$$I(V(t)) = i_{sat}^p \left[1 + \left(\frac{V(t)}{3.556 \text{ mV}}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{V(t)}{3.556 \text{ mV}}\right)^2 + \dots \right] \quad (3.13)$$

onde $i_{sat}^p = (i_{sat}) \exp\left(\frac{eV_{dc}}{nkT}\right) \cong 250 \mu\text{A}$ para uma polarização $V_{dc} \cong 1745 \text{ mV}$. Tomemos um exemplo: suponhamos que o sinal $V(t)$ induzido na bobina de detecção L_{pI} (gradiômetro, ver figura 3-7) pela amostra é da ordem de $30 \mu\text{V}$, então a amplitude da parte AC de $I(V(t))$ é da ordem de $2 \mu\text{A}$ a contribuição do termo linear, e a contribuição do termo quadrático é da ordem de $0.008 \mu\text{A}$.

Os resultados que apresentamos no capítulo 4 foram obtidos com corrente de polarização (i_{sat}^p) de $2009 \mu\text{A}$. Supondo que a voltagem induzida no gradiômetro seja da ordem de $30 \mu\text{V}$, a contribuição AC (ou seja o sinal) da parte linear na equação (Eq. 3.13) é $\cong 16.9 \mu\text{A}$ e a contribuição da parte quadrática é da ordem⁴ de $0.07 \mu\text{A}$.

Demodulação

Um demodulador é responsável por recuperar um sinal de informação, ou sinal modulante, a partir de um sinal modulado. Sejam:

$$\text{Portadora: } V_p(t) = v_p \cdot \cos \omega_p t$$

$$\text{Modulante: } V_m(t) = v_m \cdot \cos \omega_m t$$

Onde v_p é a amplitude da portadora, e v_m é a amplitude do sinal modulante. O sinal modulado será:

$$V(t) = [v_p + V_m(t)] \cdot \cos \omega_p t \quad (3.14)$$

⁴Note que se $nkT/q \cong 3.556 \text{ mV}$ for muito menor, a contribuição quadrática seria muito maior.

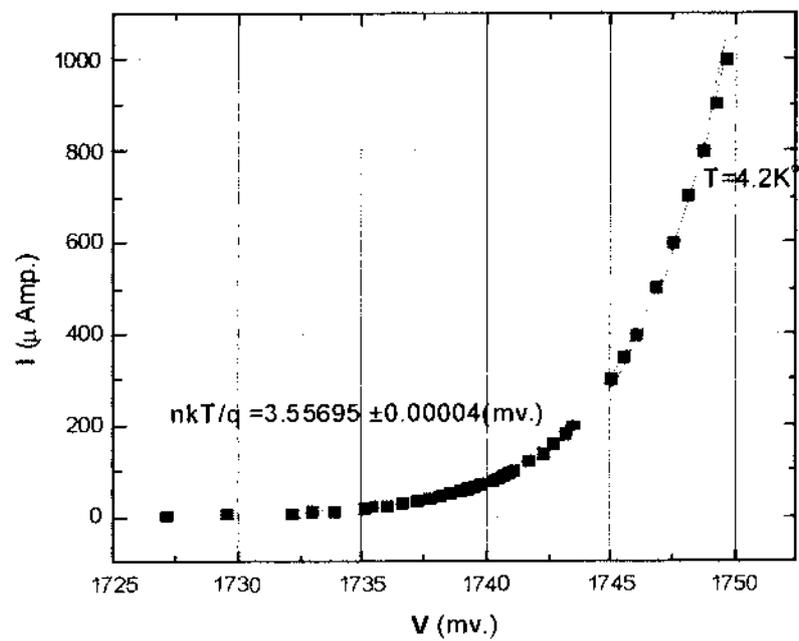


Figura 3-11: Curva característica do diodo Hitachi a 4.2K. O parâmetro ajustado é $nkT/q = 3.556(9)\text{ mV}$.

$$V(t) = v_p \left[1 + \frac{v_m}{v_p} \cos \omega_m t \right] \cdot \cos \omega_p t \quad (3.15)$$

Com o uso da relação trigonométrica de produtos de cossenos em soma de cossenos e tomando $m = \frac{v_m}{v_p}$, chamado índice de modulação, temos:

$$V(t) = v_p \cos \omega_p t + \frac{mv_p}{2} \cos (\omega_p + \omega_m) t + \frac{mv_p}{2} \cos (\omega_p - \omega_m) t \quad (3.16)$$

Para a demodulação por diodo como primeiro estágio a baixa temperatura, temos que fazer o estudo na aproximação de pequenas sinais, para isto utilizaremos os resultados de (Eq.3.13), para temperatura de 4.2 K e com corrente de polarização de $2009 \mu A$. Então $I(V(t))$ tem a forma:

$$I(V(t)) = a + bV(t) + cV^2(t) \quad (3.17)$$

Onde $a = i_{sat}^p$, $b = i_{sat}^p / 3.556 \text{ mV}$, $c = (0.5) i_{sat}^p / (3.556 \text{ mV})^2$, assim é simples desenvolver a (Eq. 3.17),

$$\begin{aligned} I(V(t)) = & a + bv_p \cos \omega_p t + \frac{bmv_p}{2} \cos (\omega_p + \omega_m) t + \frac{bmv_p}{2} \cos (\omega_p - \omega_m) t + \\ & cv_p^2 \cos^2 \omega_p t + cv_p^2 m (\cos \omega_p t) \cos (\omega_p + \omega_m) t + \\ & cv_p^2 m (\cos \omega_p t) \cos (\omega_p - \omega_m) t + \frac{1}{4} cm^2 v_p^2 \cos^2 (\omega_p + \omega_m) t + \\ & \frac{1}{2} cm^2 v_p^2 \cos (\omega_p + \omega_m) t \cos (\omega_p - \omega_m) t + \frac{1}{4} cm^2 v_p^2 \cos^2 (\omega_p - \omega_m) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Usando identidades trigonométricas, desenvolvendo os produtos de cossenos, em soma de cossenos, e após a passagem pelo filtro passa-baixas com frequência de corte de $f_m = \frac{\omega_m}{2\pi}$, teremos apenas o sinal desejado:

$$i_{rec}(V(t)) = a + \frac{cv_p^2}{2} + \frac{cm^2 v_p^2}{4} + cmv_p^2 \cos \omega_m t \quad (3.19)$$

O sinal recuperado é composto de um valor médio (nível D.C.) mais o próprio sinal

modulante, vemos aqui, que a constante c do termo quadrático contribui com a amplitude do sinal modulante. Para valores de $m = 1$, e corrente de polarização $i_{sat}^p = 2009 \mu A$, com os parâmetros a , b e c definidos na equação (Eq.3.17), estimamos a amplitude do sinal modulante, que resulta ser da ordem de $0.07 \mu A$. Devido à grande sensibilidade do SQUID pode-se detectar o fluxo induzido por esta ordem de corrente. Cabe mencionar que o nível DC é eliminado pela presença de um capacitor no circuito de demodulação, ver figura (Fig. 3-12).

3.3.3 Circuito demodulador

O demodulador com o sistema de filtragem permite eliminar a alta frequência, e em princípio só a corrente com a frequência da envoltória pode passar através deste sistema, para logo ser acoplada ao circuito de entrada do SQUID.

O demodulador foi construído baseado em dois critérios; o primeiro sustenta-se na demodulação descrita na sub-seção anterior, e o segundo é baseada numa filtragem apropriada como segue :

$$RC = \frac{1}{2\pi f_{m_{max}}} \quad (3.20)$$

Onde $f_{m_{max}}$ é a máxima frequência do sinal modulante.

3.4 Critério para a construção do gradiômetro

Neste trabalho utilizamos um gradiômetro de primeira ordem (Fig. 3-13), que consta de duas bobinas em série, enroladas em sentidos contrários, para minimizar o acoplamento dos pulsos de rádio frequência, como descrevemos a seguir. Consideremos que os pulsos de rádio frequência são aplicados ao gradiômetro por meio da bobina L_{rf} , considerando-se na aproximação que as bobinas não têm resistência ôhmica:

$$\Delta U + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0 \quad (3.21)$$

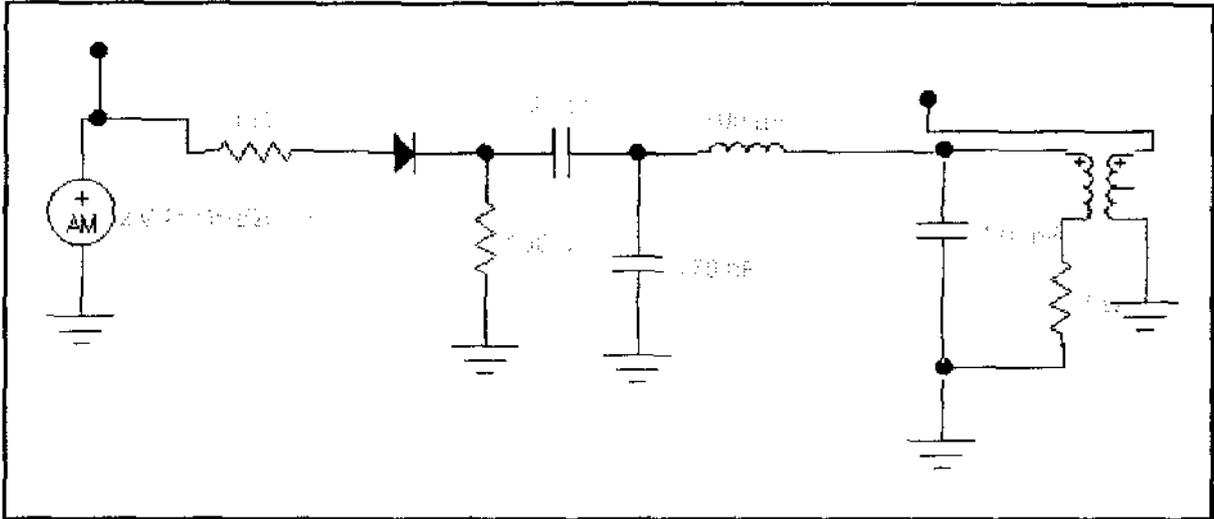


Figura 3-12: Circuito do demodulador (por diodo).

onde ε_1 , ε_2 é a força eletromotriz induzida na bobina L_{p11} e L_{p12} , respectivamente:

$$\Delta U = L_{p11} \frac{dI_2}{dt} + M_{p1} \frac{dI_2}{dt} + M_{p11} \frac{dI_1}{dt} + L_{p12} \frac{dI_2}{dt} + M_{p1} \frac{dI_2}{dt} + M_{p12} \frac{dI_1}{dt} \quad (3.22)$$

Onde as indutâncias mútuas são $M_{p1} = k_p \sqrt{L_{p11} L_{p12}}$, $M_{p11} = k_1 \sqrt{L_{p11} L_{rf}}$, $M_{p12} = k_2 \sqrt{L_{p12} L_{rf}}$. Esta é uma descrição alternativa da indutância mútua [51]. Onde o valor da indutância mútua e a auto indutância dependem da geometria do circuito em consideração.

Fazendo $L_{p11} = L_{p12}$, pelo fato de ter a mesma geometria e igual numero de espiras. Como L_{p11} e L_{p12} , estão enroladas em sentidos contrários a indutância mútua entre estas é negativa ($M_{p1} = -\|k_p L_{p11}\|$). Uma indutância mútua é o negativo da outra $M_{p11} = -\|M_{p12}\|$, assumindo que os coeficientes de acoplamento k_1 e k_2 são iguais. Na equação (Eq.3.22):

$$\Delta U = 2(L_{p11} - \|k_p\| L_{p11}) \frac{dI_2}{dt} \quad (3.23)$$

onde $L_{eff} = 2L_{p11} (1 - \|k_p\|)$ é a indutância efetiva do gradiômetro, com as suposições

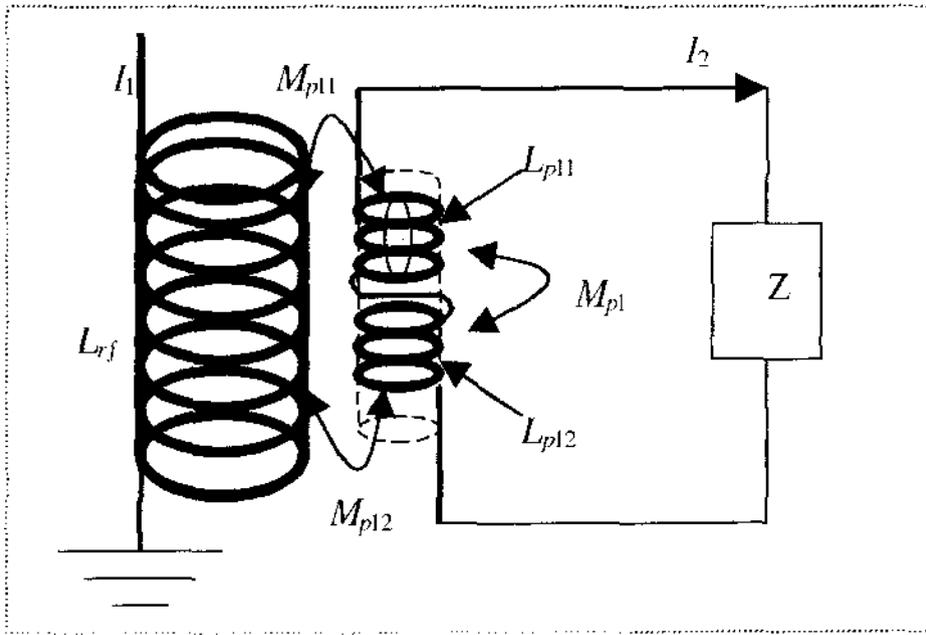


Figura 3-13: Bobina L_{rf} utilizada na aplicação dos pulsos de rádio frequência à amostra. Gradiômetro de primeira ordem, composto de duas bobinas L_{p11} e L_{p12} , enroladas em sentidos contrários.

feitas anteriormente. Em princípio a variação da corrente $\frac{dI_1}{dt}$ acoplada do pulso, foi eliminada por este método. Por conseguinte, trata-se de construir o gradiômetro com a maior simetria possível.

3.5 Amplificador SQUID

Neste caso o SQUID funcionalmente atua como um circuito amplificador de baixo ruído, com as vantagens de apresentar conexões e cabos mais curtos entre a bobina de captação e o circuito amplificador. Isto implica em menor capacitância, menos interferência externa, um melhor acoplamento de impedância, etc. O amplificador é baseado num SQUID, como na Fig.3-14, onde mostramos o circuito de acoplamento ao SQUID, e o sistema de modulação e adição do sistema “reset”:

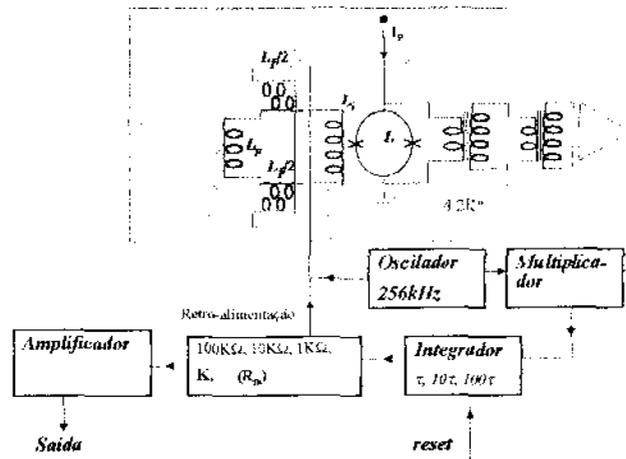


Figura 3-14: Esquema do amplificador baseado num SQUID DC

3.6 Espectrômetro de RMN-SQUID

O espectrômetro consiste de quatro grandes componentes (Fig. 3-17): O sistema de retroalimentação associado com o amplificador SQUID, um gradiômetro para a amostra, um demodulador a diodo a baixa temperatura, e um sistema controlado por computador para transmitir os pulsos à amostra e o registro da resposta do sinal da amostra.

3.6.1 Gradiômetro

Foi construído um gradiômetro, com o critério anteriormente descrito, que passamos a detalhar. O gradiômetro construído consta de duas bobinas de 10 voltas, enroladas em sentido contrario, do tipo também chamado de gradiômetro de primeiro ordem, com 5,10mm de diâmetro interno, separadas por uma distância de 10,00mm. As bobinas são feitas de fio de cobre de 0,15 mm de diâmetro, e dentro de elas vai o porta amostra. Estimamos a indutância desta bobina $L_{p1} \approx 700 \text{ nH}$, ver figura (Fig. 3-7).

Este sistema proporciona uma “discriminação espacial”, me explico: se variações de campos magnéticos são aplicado em ambas bobinas do gradiômetro (bobinas de detecção), as correntes induzidas se cancelarão (ver seção 3.2), e só se terá corrente efetiva induzida na bobina de detecção devido a campos magnéticos que variam só em uma das bobinas

do gradiômetro, por exemplo o sinal da amostra que encontra-se em uma das bobinas do gradiômetro (Fig. 3-13). Em outras palavras tem por objetivo principal rejeitar os pulsos de radio frequência devido à simetria desta bobina (não permite o acoplamento), e só captar o sinal da amostra.

3.6.2 Demodulador

Este circuito (Fig. 3-12), vai conectado com o gradiômetro como é mostrado na figura (Fig. 3-7), sua função é demodular o sinal de rádio frequência emitido pelos núcleos, depois da aplicação dos pulsos de rádio frequência. Depois da demodulação o sinal é acoplado indutivamente ao sistema de entrada do amplificador SQUID (Fig. 3-14).

3.6.3 Resposta do detector à aplicação de um sinal de amplitude modulada

Uma vez montado o detector de RMN-SQUID, aplicamos um sinal de amplitude modulada, para testar o demodulador e o princípio de demodulação feito na seção de “Demodulação”. O sinal aplicado de amplitude modulada tem a forma de $V(t) = [v_p + V_m(t)] \cdot \cos \omega_p t$, onde $V_m(t) = v_m \cdot \cos \omega_m t$ é o sinal modulante. A frequência da portadora é $f_p = \omega_p / 2\pi = 46$ MHz e a frequência do sinal modulante $f_m = \omega_m / 2\pi = 5$ kHz. O sinal é detectado indutivamente pela bobina L_{p1} . Na figura (Fig. 3-15) mostramos três tipos de sinais. O primeiro (Fig. 3-15(1)), é o sinal captado sem a aplicação do sinal de amplitude modulada, em outras palavras é a soma do ruído e interferências. O segundo sinal (Fig. 3-15(2)) é obtido quando aplicamos o sinal de amplitude modulada mas a bateria (Fig. 3-17) está em curto. O terceiro sinal (Fig. 3-15(3)) é obtido quando além de aplicar o sinal de amplitude modulada a bateria é ligada, ou seja o diodo é polarizado. Estas três figuras (Fig. 3-15) foram obtidas com diodo “DI”-1N5711. Como podemos ver diretamente do osciloscópio (Fig. 3-15(3)) a demodulação foi obtida. Se detectou a envoltória do sinal de amplitude modulada com frequência de 46 MHz; fazendo a transformada de Fourier do sinal (Fig. 3-15(3)), obtemos (Fig. 3-16), onde claramente

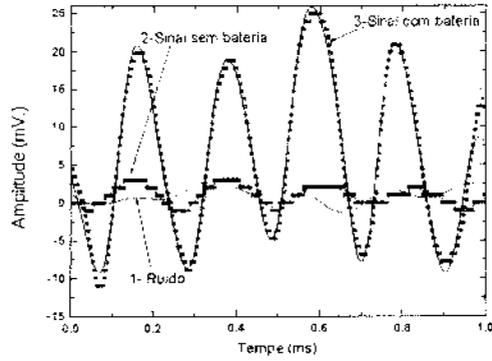


Figura 3-15: Teste de demodulação, aplicando um sinal de amplitude modulada.

podemos ver um pico em 5 kHz correspondente à envoltória do sinal da amplitude modulada. Note que os testes foram obtidos sem a aplicação dos pulsos de rádio frequência, e sem o circuito “Reset”.

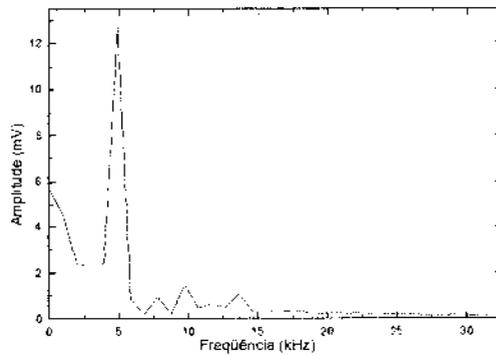


Figura 3-16: Transformada de Fourier, do sinal detectado, ao ser testado o demodulador, quando aplicamos um sinal de amplitude modulada de 46 MHz (frequência da portadora), e modulada com 5 kHz (frequência da portadora).

3.6.4 Circuito “Reset”

Este sistema (“reset”) proporciona uma “discriminação temporal”, em outras palavras, podemos eleger intervalos de tempo onde o amplificador SQUID detecta o sinal ou não detecta, por conveniência. Os intervalos de tempo são dados pelo gerador de pulsos (programável), que servem para gerar uma seqüência de pulsos TTL (+5 V), que tem a função de curto-circuitar o condensador do integrador, de tal maneira que o circuito integrador (Fig. 3-14) não funcione, por conseguinte, tampouco o sistema de retroalimentação. Escolhendo pulsos TTL no intervalo de tempo enquanto os pulsos de rádio frequência são aplicados, podemos em princípio detectar o sinal de RMN após os pulsos de rádio frequência, sem detectar estes pulsos, que saturariam o circuito integrador, e portanto o amplificador SQUID.

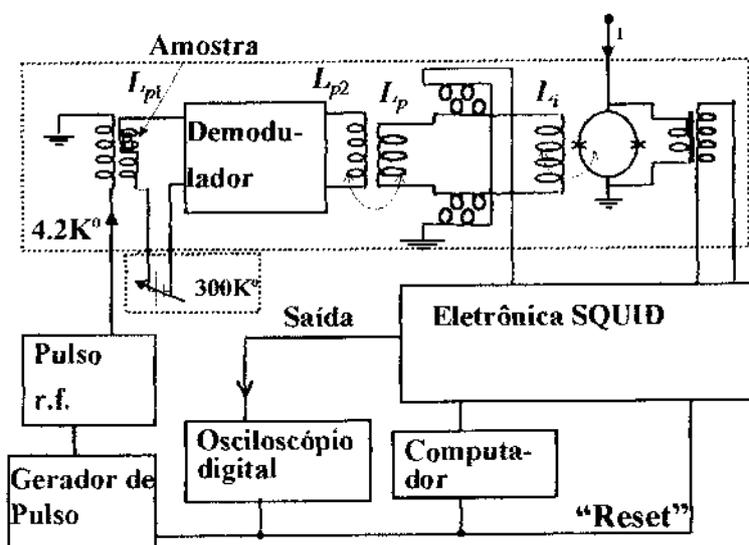


Figura 3-17: Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN por SQUID.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais da implementação e construção do sistema de detecção, para detecção de sinais de ressonância magnética nuclear pulsada com um SQUID DC. Conforme visto na introdução geral, e no Capítulo 1, a detecção de sinais de RMN é de grande importância tanto para a física como para outras áreas da ciência por razões já mencionadas, e no Capítulo 2 os princípios básicos do SQUID e a técnica com SQUID, que caracteriza-se por sua alta sensibilidade. No Capítulo 3 detalhamos os critérios para o desenvolvimento do espectrômetro de RMN baseado num SQUID (RMN-SQUID) e a montagem propriamente dita, na qual de uma forma conveniente se fez a união de ambas técnicas. Com a adição do demodulador a baixa temperatura, uma nova técnica de medida foi implementada, por isto é imprescindível a comparação do espectro de RMN detectado por nosso espectrômetro (RMN-SQUID) implementado, com outro espectro já conhecido na literatura. Portanto, finalmente apresentamos um exemplo da aplicação do espectrômetro RMN-SQUID a campo zero, para o ⁵⁷Fe no ferro metálico. Apresentaremos ainda as vantagens e desvantagens da construção e implementação deste sistema de detecção descrito nesta tese.

4.2 Teste aplicando um quantum de fluxo

Antes de realizar o experimento de medida do espectro de RMN do ^{57}Fe com o espectrômetro RMN-SQUID fizemos o teste da aplicação do quantum de fluxo, como explicado no Capítulo 3. Na prática isto é de muita importância, devido ao fato de que aqui pode-se observar diretamente se a bobina L_p está no estado supercondutor ou não. Se esta bobina não está no estado supercondutor a experiência não pode ser realizada, por várias razões:

1. Quando o sistema de entrada, (descrito no Capítulo 3) não se encontra no estado supercondutor, ele não é capaz de funcionar como um transformador de fluxo (ver Apêndice A e Capítulo 2), portanto, o sinal que se quer detectar por indução tem demasiada perda de energia no condutor normal (por efeito Joule), o que leva a uma grande perda de sensibilidade.
2. Se o sistema de entrada não funciona como um transformador de fluxo, o sistema de modulação não funciona adequadamente para a detecção síncrona, portanto não detecta o sinal de interesse.

Procederemos com o teste de aplicação do quantum de fluxo, como foi feito na montagem e calibração do SQUID, só que agora empregaremos todo o espectrômetro RMN-SQUID montado. É preciso mostrar que o sistema encontra-se estável. Utilizamos uma corrente de polarização (do SQUID (a definição está no Capítulo 2)) de $23.6334(\pm 0.049)\mu\text{A}$ e uma amplitude de corrente de modulação (definida no Capítulo 3) de $19.2796(\pm 0.0122)\mu\text{A}$, e a calibração do sistema de retroalimentação em unidades de quanta de fluxo de $2.56\text{ V}/\phi_0$. Para ilustrar a estabilidade do sistema, mostramos a figura (Fig. 4-1) que é retirada diretamente do osciloscópio sem fazer nenhuma média (modo "sample" do osciloscópio). Esta estabilidade é muito importante porque aqui se manifestará, se fizemos um bom aterramento (blindagem de metal conectados a terra), ou se existe também excesso de ruído mecânico. Cabe mencionar que o transformador que acopla indutivamente o demodulador e o circuito de entrada tem duas bobinas, uma de cobre L_{p2} e outra de chumbo L_p ; os parâmetros destas bobinas estão na tabela 4.1.

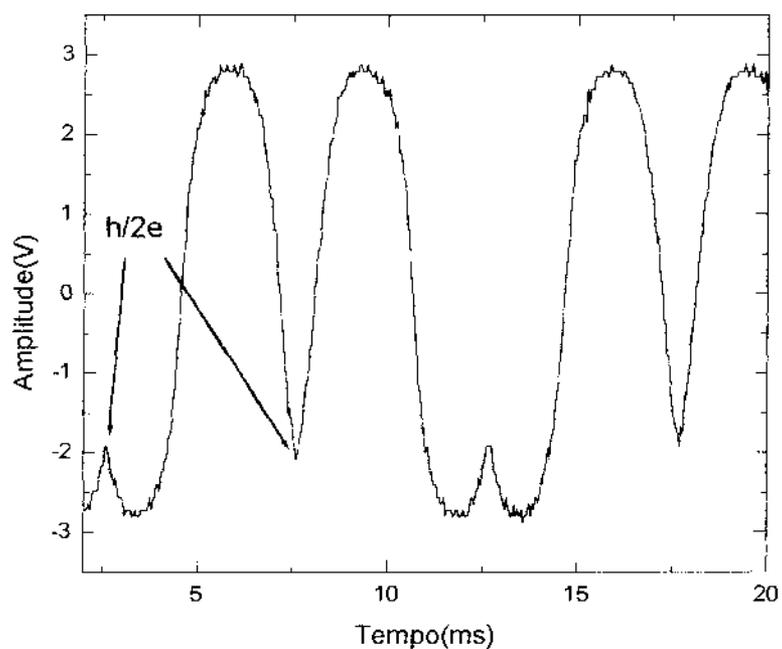


Figura 4-1: Quantum de fluxo com o espectrômetro montado.

Bobina	Indutância estimada	Material
L_{p2}	36nH	Cu
L_p	65nH	Pb

Tabela 4.1: Parâmetros das bobinas

4.3 RMN do Ferro metálico

Como exemplo da aplicação de espectrômetro RMN-SQUID, descrevemos o estudo a campo zero externo no modo pulsado, do ferro ^{57}Fe no Fe metálico, a temperatura de hélio líquido.

Para obter os resultados presentes aqui, adaptamos o espectrômetro de RMN convencional do CBPF [7] a um sistema de detecção e amplificação baseado em um SQUID, tal como detalhado no Capítulo anterior. A obtenção do espectro de RMN do ^{57}Fe em ferro metálico com o espectrômetro RMN-SQUID não é uma tarefa simples devido à amplitude do campo oscilante ($B_{1max} \approx 10\text{ G}$) e a frequência deste. Os sinais magnéticos que podem-se captar pela bobina I_p , que, por sua vez são detectadas pelo SQUID, são da ordem de 10 bilhões de vezes menores que o máximo campo magnético do campo oscilante, anteriormente mencionado. Como nesta experiência a atenuação que estamos utilizando é 20 dB, o campo magnético oscilante é aproximadamente 1 G, isto quer dizer que estamos utilizando um campo oscilante 1bilhão de vezes mais intenso que a sensibilidade do amplificador SQUID. Para dar uma idéia dessa dificuldade, basta comparar essa detecção com a de outro tipo de sinal - o da luz. Para fotografar as estrelas é preciso utilizar um filme muito mais sensível do que o normalmente usado para fotografar à luz do dia. Isso porque a intensidade da luz que vem das estrelas (e incide no filme dentro da câmara) é cerca de um milhão de vezes menor do que a proveniente do céu claro durante o dia. O olho humano é sensível o bastante para observar as estrelas à noite, mas é incapaz de vê-las de dia, pois em condições de grande luminosidade ele não detecta pequenas variações de intensidade de luz um milhão de vezes menores.

Ao contrário do que ocorre com a luz do sol, onde espera-se à noite (por horas após o pôr-do-sol) ou seja, muito depois da influencia do sol para fotografar as estrelas, tem que se esperar alguns poucos microssegundos após os pulsos de rádio frequência para se observar o sinal desejado, o qual só pode ser detectado após a aplicação dos pulsos.

Detectar o sinal de RMN com um espectrômetro de RMN-SQUID, sem "anular" os pulsos de rádio frequência, equivale a ver estrelas aumentando ainda a intensidade do sol

mil vezes ao meio-dia, imediatamente após ter desligado a luz do sol, ou, alguns poucos microssegundos após (ter desligado a luz do sol). Como conseguir isso? A maneira encontrada baseou-se em uma diferença essencial entre os sinais. Se fosse possível uma “discriminação espacial”, distinguindo o sinal da amostra dos pulsos de rádio frequência, arrumando-se convenientemente a bobina de captação em relação à bobina por onde se aplica os pulsos de rádio frequência, e uma “discriminação temporal”, distinguindo o sinal de interesse logo após de ser aplicado os pulsos de rádio frequência, do momento quando estes são aplicados.

Para diferenciar, por “discriminação espacial”, e assim evitar a saturação do amplificador SQUID, (devido à grande potência dos pulsos, em relação à sensibilidade do SQUID) usa-se um sistema com duas bobinas sensoras enroladas em oposição. O problema principal é que esta saturação pode-se ainda manifestar por um longo período de tempo, por conseguinte seria impossível detectar o sinal de interesse. Se a fonte de um campo está distante, ou é grande o suficiente para conter a ambas bobinas, a variação do campo com o tempo é a mesma nas duas bobinas e as correntes induzidas anulam-se. Se a fonte está próxima ou encontra-se em uma das bobinas, a variação do campo com o tempo é maior na bobina mais próxima da fonte. Com isso, as correntes induzidas não se anulam. Há uma corrente resultante que pode ser detectada.

Para diferenciar, por “discriminação temporal”, e assim evitar a saturação do sistema de retroalimentação por conseguinte o amplificador SQUID, usa-se um sistema “reset”, com uma seqüência de pulsos TTL, que são providos por um gerador de pulsos, reiniciando o sistema de retroalimentação, quando são aplicados os pulsos de rádio frequência (durante a aplicação dos pulsos de rádio frequência o sistema de retroalimentação é desligado e a saída do amplificador SQUID é de zero volts). Note, em princípio que se poderia pensar que só bastaria um tipo de discriminação (espacial ou temporal) mas na prática isto não acontece, ambas discriminações são necessárias, tanto do tipo espacial como temporal. Usando-se ambas discriminações (temporal e espacial) e com os parâmetros dos pulsos TTL (Fig. 4-2), de tempo de “reset” $t_r = 2 \text{ ms}$ (tempo no qual a saída do amplificador SQUID é zero volts), tempo de repetição $t = 20 \text{ ms}$ e $t_{rd} = 20 \mu\text{s}$ (tempo

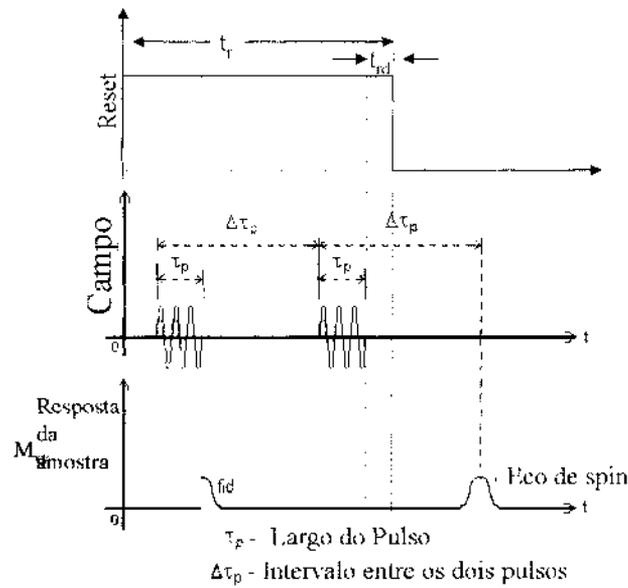


Figura 4-2: Temporização, pulsos de rádio frequência e o pulso “reset”, para a detecção do sinal de RMN do ^{57}Fe em ferro metálico, onde $t_r=2\text{ms}$, $t_{rd}=20\ \mu\text{s}$.

de atraso), procedemos adiante com o experimento de RMN a campo zero de 5 g de ^{57}Fe metálico em pó, excitado pela seqüência de dois pulsos. As medidas foram feitas a 4.2 K no espectrômetro RMN-SQUID descrito no Capítulo 3.

Na figura (Fig. 4-3) mostramos o sinal que observamos diretamente do osciloscópio depois da aplicação da seqüência de dois pulsos ($\tau_a = 3\ \mu\text{s}$ e $\tau_b = 6\ \mu\text{s}$); os sinais de cores vermelho, azul, e verde são obtidos a frequências de 46.585 MHz (abaixo da ressonância), 46.645 MHz (na ressonância), 46.735 MHz (acima da ressonância), respectivamente, com um intervalo entre os pulsos de $\Delta\tau = 70\ \mu\text{s}$, e com um número de acumulações de 256. O sinal de cor azul (Fig. 4-3) é o eco de spins a aproximadamente $70\ \mu\text{s}$ depois do segundo pulso, sem correção da linha de base.

O sinal de cor azul da figura (Fig. 4-3) (sem correção da linha), é visto na figura (Fig. 4-4) com correção da linha de base (sinal de cor azul). Este sinal de cor azul (Fig. 4-4) mostra o eco de spin à frequência de 46.645 MHz. Com a finalidade de eliminar o nível DC e a interferência dos pulsos, subtraímos a linha de base (sinal fora da ressonância)

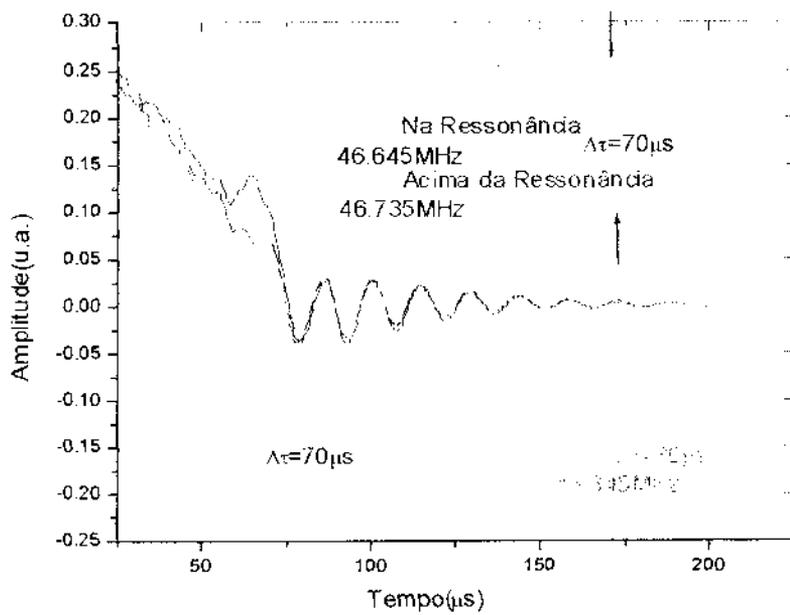


Figura 4-3: Sinal do eco de spin visto diretamente do osciloscópio.

de tal maneira a se ter um gráfico (do eco) para cada frequência, como se pode apreciar na figura (Fig. 4-4) (todas estão na mesma escala). Em seguida, para ter o espectro se fez um varrido em frequência, como é usual em RMN.

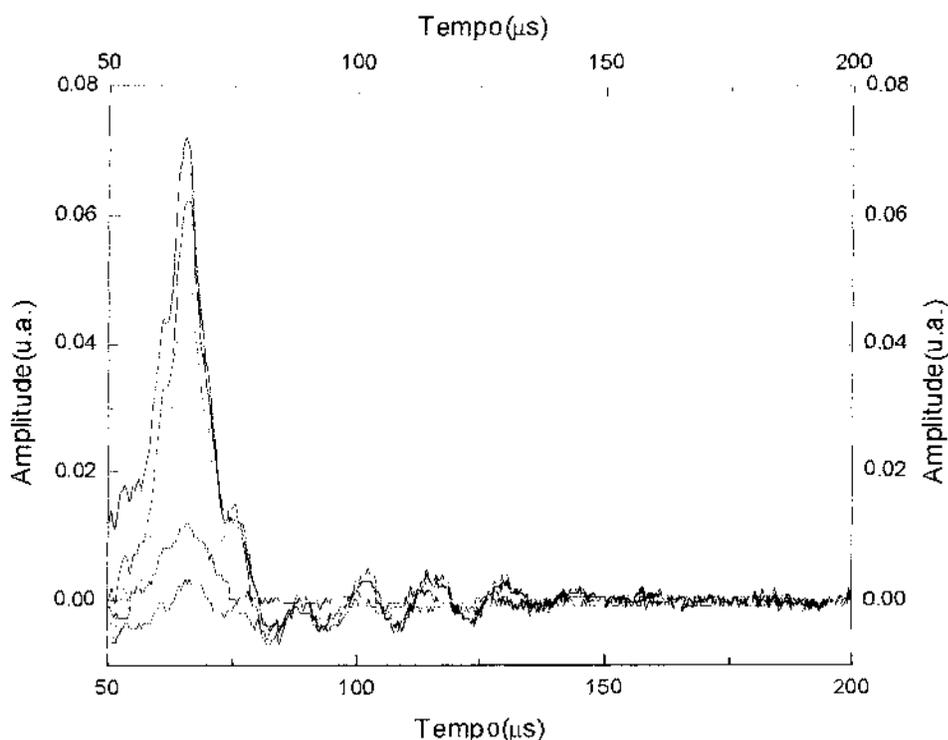


Figura 4-4: Ecos a diferentes frequências

Como modo de ilustração para uma maior facilidade de observar como a forma do eco varia em função da frequência, mostramos só 7 ecos, como pode-se apreciar na figura (Fig. 4-5) que é sua visão gráfica em três dimensões da figura (Fig. 4-4).

Para finalizar mostramos o espectro da figura (Fig. 4-6)(em azul), conseguido com o espectrômetro RMN-SQUID por demodulação a diodo do ^{57}Fe a baixa temperatura (4.2 K), onde os pontos representam o sinal integrado dos valores medidos, ou seja, o valor integrado para cada eco em um determinado valor de frequência. Este espectro foi ajustado com uma Lorenziana e apresenta posição da linha ($\nu = 46.64(2)$ MHz), e

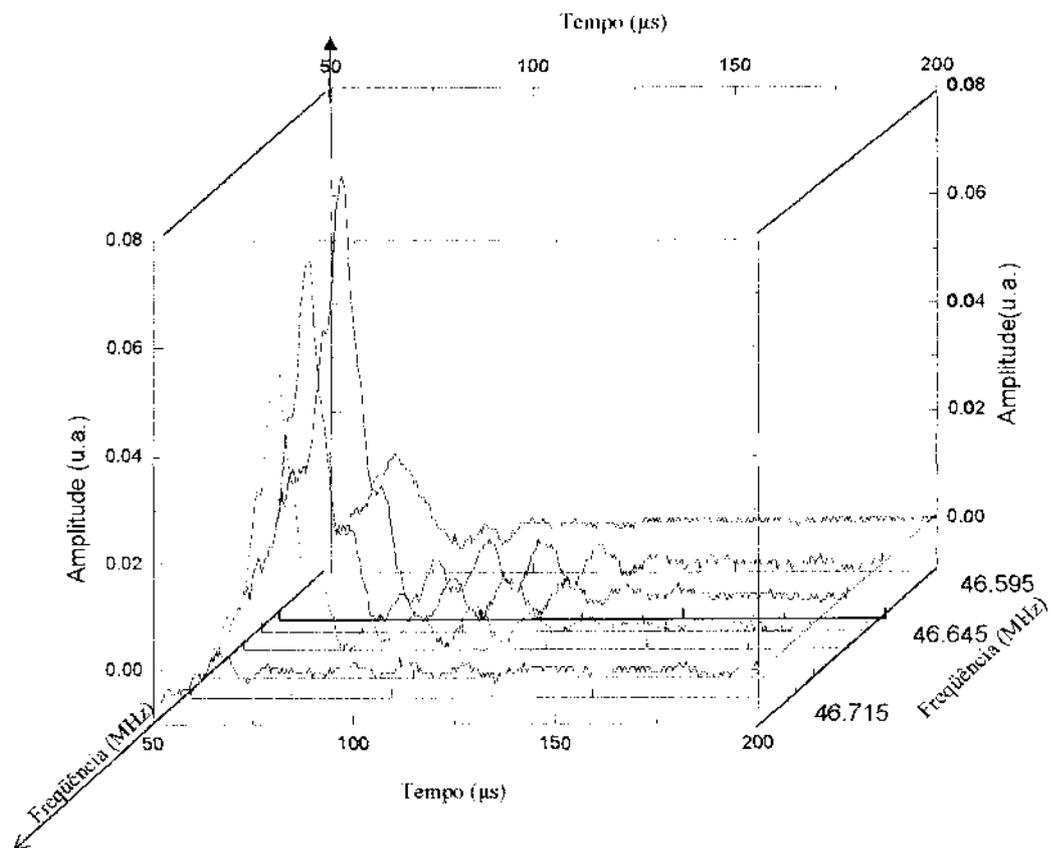


Figura 4-5: Visão tridimensional dos ecos de spins.

largura da linha ($\Delta\nu = 0.06(7)$ MHz). Para nosso conhecimento isto é a maior frequência de ressonância detectada com um espectrômetro de RMN baseado num SQUID DC (como detetor de magnetização transversal) em campo zero no modo pulsado.

Para comparar o espectro de RMN detectado pelo espectrômetro de RMN-SQUID, medimos o espectro do ^{57}Fe (ver figura 4-6) (em vermelho), da mesma amostra, com o espectrômetro de RMN convencional [7] descrito no Capítulo 1. Este espectro apresenta posição da linha ($\nu = 46.64(4)$ MHz) e a largura da linha ($\Delta\nu = 0.04(0)$ MHz) ver figura 4-6 (vermelho). Pode-se ver que entre o espectro de RMN detectado pelo espectrômetro de RMN-SQUID (Fig. 4-6)(em azul), e o espectro de RMN detectado com o espectrômetro de RMN convencional existe boa concordância [52].

4.4 Problemas técnicos

Os problemas técnicos podemos dividir em quatro grandes partes: problemas técnicos de implementação, montagem, ruído, e interferências:

Os problemas de implementação são devidos à dificuldade em se conseguir dispositivos eletrônicos de baixa temperatura (temperatura de Hélio líquido), tais como diodos, indutores, condensadores. Devido ao fato que nós usamos filtros de passa baixa, necessitam-se condensadores e indutores com valores de capacitância e indutância relativamente grandes, e componentes com estas características são difíceis de conseguir-se [53]. Estes dispositivos são de maior tamanho, que por sua vez ocupam maior volume, isto conseqüentemente leva a problemas de montagem, pois o espaço é limitado dentro do criostato.

Dentre os problemas de ruído, relacionados à detecção do sinal de RMN, encontrados na implementação descrita nesta tese, podemos destacar as seguintes:

1. Ruído produzido pelo circuito de demodulação.
2. Ruído produzido por interferências externas.
3. Interferência dos pulsos da rádio frequência.

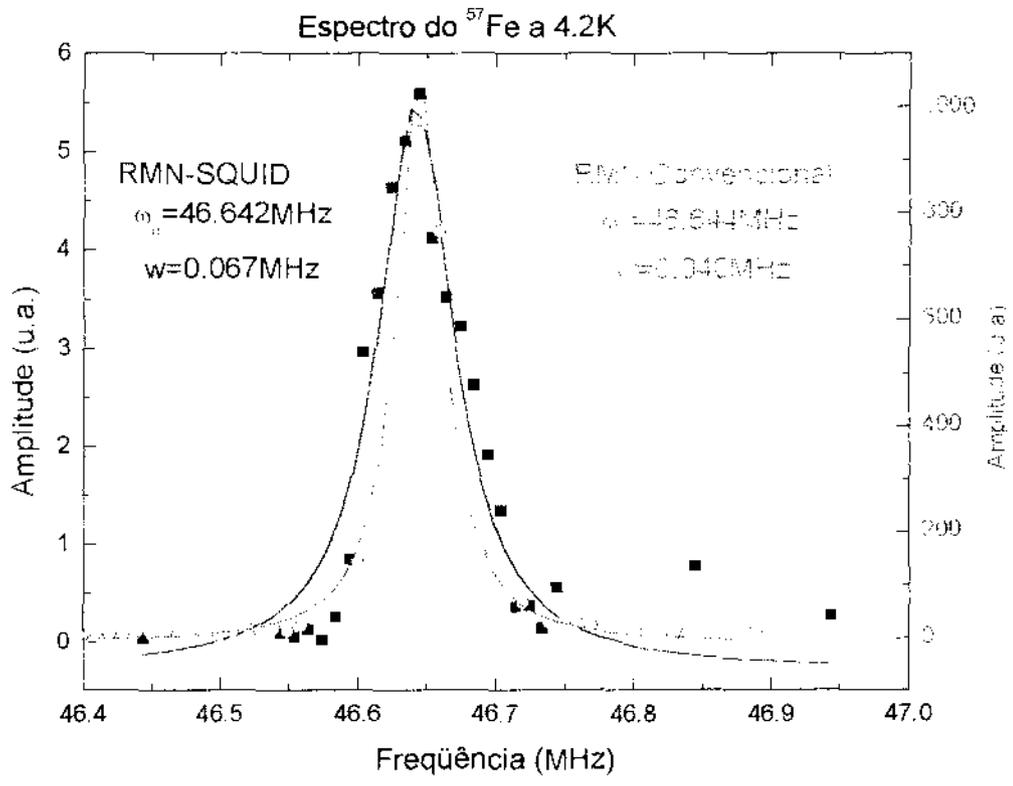


Figura 4-6: Espectros de RMN do ^{57}Fe . Detectado pelo espectrômetro RMN-SQUID (azul). Detectado pelo espectrômetro RMN convencional de campo zero (vermelho).

No circuito de demodulação as principais fontes de ruído são o diodo, o resistor e o circuito de polarização do diodo que se encontram a temperatura ambiente; isto é intrínseco ao circuito de demodulação implementado, portanto não pode-se eliminar por nenhuma eletrônica.

Na eletrônica de supercondutores o acoplamento em um transformador de fluxo (ver Capítulo 2 e Apêndice) não depende da frequência, como é o caso de uma bobina de captação feita de metal normal, onde a voltagem induzida é proporcional a ω (pela lei de Faraday), em um transformador de fluxo a amplitude corrente induzida não depende da frequência, mas sim da amplitude do fluxo magnético (pelo efeito Meissner-Ochsenfeld). Por isso sinais de baixas frequências podem-se acoplar muito facilmente no sistema de entrada como também sinais de altas frequências, como por exemplo ruído mecânico (baixa frequência), e onde incluso o fluxo magnético pode ficar preso (pelo efeito Meissner-Ochsenfeld), se isto acontece pode levar a problemas de detecção, devido a perda de sensibilidade pelo alto nível de fluxo magnético preso no sistema de entrada. Por este motivo, e os motivos mencionados no Capítulo 3, construímos o primeiro circuito de entrada (ver Capítulo 3), de tal maneira que todo o circuito de entrada encontra-se numa blindagem supercondutora. Cabe mencionar que altas frequências podem-se facilmente rejeitar-se, pela blindagem de metal (tipo gaiola de Faraday) e ótimo aterramento, acompanhado com uma blindagem de μ -metal na parte de fora do criostato.

O principal problema é reduzir para um nível apropriado a influência da excitação r.f. pois os pulsos são curtos e intensos. Para isto construímos um gradiômetro que consegue minimizar o acoplamento dos pulsos ao sistema, mas mesmo que este (gradiômetro) foi projetado para isolar o SQUID dos pulsos (para que os pulsos não se acoplem ao sistema) (ver Capítulo 3). Na prática esta influência (pulsos) não se elimina por completo, portanto ainda dificulta a detecção do sinal de RMN. Neste contexto cabe ressaltar que o sistema "reset" é também muito importante (ver seção 4.3 e Capítulo 3).

Lembramos que o SQUID que usamos tem uma largura de banda de 50 kHz, e frequências maiores que estas acompanhados com fluxos razoavelmente grandes detectados pelo anel do SQUID fazem que o circuito de retroalimentação passe ou chegue a uma zona

instável.

Outro grande problema foi a construção e implementação do sistema de demodulação a baixa temperatura como um primeiro estágio no sistema detecção a diodo, com isto é ainda mais difícil (em comparação à RMN-SQUID de baixo campo) [12] reduzir a influência dos pulsos sobre o SQUID, porque o sistema de demodulação tem filtros passa baixa, e os filtros e indutores podem armazenar parte da energia dos pulsos.

Conclusão

Neste trabalho foram apresentadas a construção e os resultados preliminares de um detector de sinais de ressonância magnética nuclear (eco de spin) a campo zero, aplicando um SQUID DC como um amplificador de baixo ruído.

Se implementou e calibrou um sistema SQUID em unidades de quanta de fluxo, a fim de realizar um sistema RMN-SQUID transversal.

Foi construído um sistema de demodulação (por diodo) de rádio frequência a baixa temperatura (4.2 K).

Se realizou um sistema de detecção pulsada RMN-SQUID transversal a zero campo externo.

Se detectou o sinal de eco do ferro metálico a 4.2 K do ^{57}Fe e foi mostrada a forma do eco.

Para finalizar, foi mostrado o espectro do ^{57}Fe no ferro metálico pelo RMN-SQUID transversal, com uma posição da linha de 46.64 MHz e largura da linha de 0.06 MHz, em boa concordância com medidas feitas em um espectrômetro convencional RMN [7].

Uma sugestão para trabalhos futuros seria a implementação de um sistema de demodulação por transistor a baixa temperatura.

Seria muito interessante do ponto de vista prático, nesta ideia de demodulação como primeiro estágio, a implementação com um sensor SQUID DC de retroalimentação positiva para poder analisar ou estudar amostras com maior largura de linha, como é comum nos materiais metálicos e intermetálicos.

Com a experiência que se ganhou em eliminar ruído de temperatura ambiente é bastante factível estudar o efeito do SQUID ante a aplicação de um campo magnético girante

ao SQUID no plano deste, para com isto tentar medir a massa efetiva do par de Cooper.

Se construiu um sistema de alta blindagem magnética por meio de um tubo supercondutor de nióbio, que permite um fator de atenuação de campo magnético da ordem de 10^{-18} , em outras palavras, dentro da cavidade não temos ruído ambiental de campos magnéticos do campo terrestre ou do laboratório. Por exemplo, em presença do campo magnético terrestre o campo no interior do tubo supercondutor será em princípio menor que a sensibilidade do SQUID, portanto pode-se aproveitar ao máximo a sensibilidade do SQUID. Esta blindagem possibilita a implementação de um espectrômetro de RMN-SQUID de baixo campo e de alta sensibilidade, que agora está chamando muito a atenção na pesquisa nestes últimos anos, (ver [12]). A detecção seria feita com o transformador de fluxo (supercondutor) (que tem uma banda plana muito grande, em relação à banda do amplificador SQUID), por conseguinte não se teria ruído pela bobina de captação ou pelo primeiro estágio de detecção, só estaria limitada a sensibilidade do SQUID pelo ruído do próprio SQUID.

Bibliografia

- [1] D.G.Cory, R.Raflamme, and E.Knill. *Fortschr. Phys.* **48**, 875 (2000).
- [2] A.P.Guimarães. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*,. Wiley, New York, first, edition, (1998).
- [3] F.H.C.P.Sinnecker, I.S.Oliveira, P.Tiberto, and A.P.Guimarães. *J. Magn. Magn. Mater.* **218**, 2–3 (2000).
- [4] C.V.B.Tribuzy, A.Biondo, C.Larica, K.M.B.Alves, and A.P.Guimarães. *J Magn Magn Matter* **195**, 49–56 (1999).
- [5] V.L.B.DeJesus, I.S.Oliveira, P.C.Riedi, and A.P.Guimarães. *J Magn. Magn. Mater.* **212**, 125–137 (2000).
- [6] H.J.Santos, F.A.Pinheiro, A.Y.Takeuchi, L.C.Sampaio, C.A.Achete, and M.Cremona. *Phys. Rev. B* **60**, 68–71 (1999).
- [7] S.B.Belmonte, I.S.Oliveira, and A.P.Guimarães. *Meas. Sci. Technol.* **9**, 1951 (1998).
- [8] J.Clarke. *Z. Naturforsch.* **49(a)**, 5 (1994).
- [9] K.Schlenga, R.McDermott, and J.Clarke. *Appl. Phys. Lett.* **75(23)**, 3695–3697 (1999).
- [10] J.Y.Li, C.P.Lusher, and M.F.Digby. *J. Low. Temp. Phys.* **110(1-2)**, 261–267 (1998).
- [11] M.D.Hurlimann, C.H.Pennington, N.Q.Fan, J.Clarke, A.Pines, and E.L.Hahn. *Phys. Rev. Lett.* **69(4)**, 684–687 (1992).

- [12] Y.S.Greenberg. *Rev. Mod. Phys.* **70**(1), 175–222 (1998).
- [13] J.C.Gallop. *SQUIDS the Josephson Effects and Superconducting Electronics*. Adam Hilder, Philadelphia and New York, (1991).
- [14] J.Bardeen, I.N.Cooper, and J.R.Schrieffer. *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [15] B.D.Josephson. *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962).
- [16] R.Doll and M.Näbauer. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 51 (1961).
- [17] T.Ryhänen, H.Seppä, R.Llmonieme, and J.Knuutila. *J. Low Temp. Phys.* **76**, 287 (1989).
- [18] J.Clarke. *Physics Today* **86**, 36–44 (1986).
- [19] F.Bloch. *Phys. Rev.* **70**(7-8), 460 (1946).
- [20] E.L.Hahn. *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [21] C.P.Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin, 3rd edition, (1990).
- [22] C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, and F.Laloë. *Quantum Mechanics*, volume I. Paris - New York, Hermann and John Wiley Sons, New York, (1977).
- [23] M.H.McCausland and I.S.Mackenzie. *Adv. Phys.* **28**, 305 (1979).
- [24] H.K.Onnes. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* **119**, 120 (1911).
- [25] J.Silber. *J. Wash. Acad.* **6**, 597 (1916).
- [26] W.Messner and R.Ochsenfeld. *Naturwiss.* **21**, 787 (1933).
- [27] B.B.Goodmann. *Proc. Phys. Soc.* **66A**, 217 (1953).
- [28] B.S.Deaver and W.M.Fairbank. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 43 (1961).
- [29] I.Giaver. *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147 (1960).

- [30] P.W.Anderson and J.M.Rowell. *Phys. Rev. Letters* **10**, 230 (1963).
- [31] J.M.Rowell. *Phys. Rev. Lett.* **11**, 200 (1963).
- [32] R.C.Jaklevic, J.Lambe, A., and J.E.Mercereau. *Phys. Rev. Lett.* **12**, 159 (1964).
- [33] R.P.Feynman, R.B.Leighton, and M.Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, volume III. Addison-Wesley, Reading, (1965).
- [34] W.C.Stewart. *Appl. Phys. Lett.* **12**, 277 (1968).
- [35] D.E.McCumber. *J. Appl. Phys.* **39**, 3113 (1968).
- [36] C.D.Tesche and J.Clark. *J. Low Temp. Phys.* **29**, 301 (1977).
- [37] J.Clark, W.M.Goubau, and M.B.Ketchen. *J. Low. Temp. Phys.* **25**(1-2), 99-144 (1976).
- [38] J.Clark, C.D.Tesche, and R.P.Giffard. *J. Low. Temp. Phys.* **37**(3-4), 405-420 (1979).
- [39] C.Hilbert and J.Clark. *J. Low. Temp. Phys.* **61**(3-4), 237-262 (1985).
- [40] C.D.Tesche and J.Clark. *J. Low Temp. Phys.* **37**, 397-403 (1979).
- [41] J.J.Distefano, A.R.Stubberud, and I.J.Williams. *Feedback and Control Systems*. Schaum's. New York, McGraw-Hill, second edition, (1990).
- [42] C.Hilbert and J.Clark. *J. Low. Temp. Phys.* **61**(3-4), 263-280 (1985).
- [43] C.Hilbert, J.Clark, T.Sleator, and F.L.Hahn. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 637-639 (1985).
- [44] N.Q.Fan, M.B.Heany, J.Clark, D.Newitt, L.L.Wald, F.L.Hahn, A.Bielecky, and A.Pines. *IEEE. Trans. Magn.* **25**, 1193-1199 (1989).
- [45] T.Sleator, F.L.Hahn, C.Hilbert, and J.Clark. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1742-1745 (1985).

- [46] T.Skator, E.L.Hahn, C.Hilbert, and J.Clarke. *Phys. Rev. B.* **36**, 1969–1980 (1987).
- [47] A.A.Kozhevnikov, R.J.Shoelkopf, and D.F.Prober. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3398 (2000).
- [48] X.Jehl, P.Payet-Burin, and C.W.J.Benakker. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1660 (1999).
- [49] Hewlett Packard, www.semiconductor.agilent.com. *Schottky Barrier Diodes for General Purpose Applications*, (1999). Technical Data.
- [50] S.M.Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. New York : J. Wiley and Sons, (1969).
- [51] J.R.Reitz and F.J.Milford. *Foundations of Electromagnetic Theory*. London, Addison-Wesley, (1960).
- [52] I.S.Oliveira and A.P.Guimarães. *J. Magn. Magn. Mater.* **170**, 277 (1996).
- [53] N.Q.Fan and Clarke, *J. Rev. Sci. Instrum.* **62**, 1453 (1991).

Apêndice A

Transformador de fluxo

A indutância mútua é definida como [51]:

$$M_{ij} = \frac{d\phi_{ij}}{dI_j}, \iff i \neq j \quad (\text{A.1})$$

e de fato a auto indutância é:

$$L_i = \frac{d\phi_{ii}}{dI_i} \quad (\text{A.2})$$

estes parâmetros consideram-se constantes, independentes do tempo.

Pela lei de Faraday, a força eletromotriz induzida [51] no circuito (Fig. A-1) dois é:

$$\varepsilon_2 = -\frac{d\phi_2}{dt} = -\left(\frac{d\phi_{21}}{dt} + \frac{d\phi_{22}}{dt}\right) = I_2 R \quad (\text{A.3})$$

a variação de fluxo pode ser reescrita como: $\frac{d\phi_{21}}{dt} = \frac{d\phi_{21}}{dI_1} \frac{dI_1}{dt} = M_{21} \frac{dI_1}{dt} = M \frac{dI_1}{dt}$ e $\frac{d\phi_{22}}{dt} = \frac{d\phi_{22}}{dI_2} \frac{dI_2}{dt} = L_2 \frac{dI_2}{dt}$. Ordenando a equação (Eq. A.3)

$$\varepsilon_2 = -\frac{d}{dt} (MI_1 + L_2 I_2) = I_2 R \quad (\text{A.4})$$

$\varepsilon_2 = -\frac{d\phi_2}{dt} = -\frac{d}{dt} (\phi_{21} + \phi_{22})$, daqui temos que o fluxo total acoplado na segunda bobina

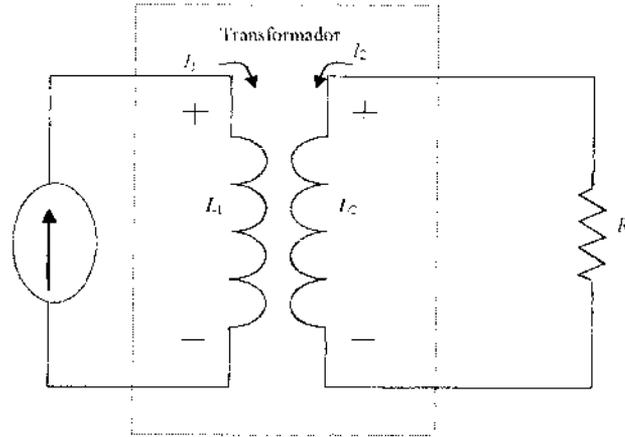


Figura A-1: Circuito para ilustrar a conservação de fluxo, e para fazer a derivação para um transformador de fluxo.

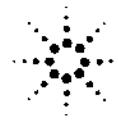
é:

$$\phi_2 = \phi_{21} + \phi_{22} \quad (\text{A.5})$$

onde $\phi_{21} = MI_1$ e $\phi_{22} = L_2I_2$, aqui $M = k\sqrt{L_1L_2}$. Quando o segundo circuito é um supercondutor, fazemos que $R \rightarrow 0$ na equação (Eq. A.4):

$$\varepsilon_2 = -\frac{d\phi_2}{dt} = -\frac{d}{dt}(\phi_{21} + \phi_{22}) = -\frac{d}{dt}(MI_1 + L_2I_2) = 0 \quad (\text{A.6})$$

aqui vemos que o fluxo total ϕ_2 acoplado no indutor dois L_2 , é constante no tempo. ϕ_{21} é o fluxo acoplado pelo circuito externo (circuito 1), e ϕ_{22} é o fluxo criado por ele mesmo. Se substituirmos o resistor (R) por uma bobina supercondutora L_i , teremos no circuito 2 o chamado transformador de fluxo, onde qualquer variação de fluxo na bobina L_2 , repercutirá no fluxo na bobina L_i , conservando o fluxo total no circuito 2.



Schottky Barrier Diodes for General Purpose Applications

Technical Data

**1N5711
1N5712
5082-2300 Series
5082-2800 Series
5082-2900**

Features

- **Low Turn-On Voltage**
As Low as 0.34 V at 1 mA
- **Pico Second Switching Speed**
- **High Breakdown Voltage**
Up to 70 V
- **Matched Characteristics Available**

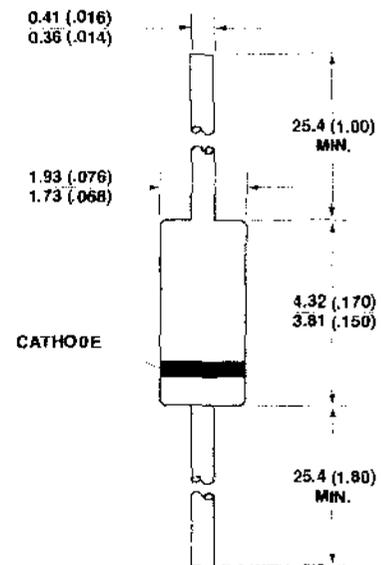
Description/Applications

The 1N5711, 1N5712, 5082-2800/10/11 are passivated Schottky barrier diodes which use a patented "guard ring" design to achieve a high breakdown voltage. Packaged in a low cost glass package, they are well suited for high level detecting, mixing, switching, gating, log or A-D converting, video detecting, frequency discriminating, sampling, and wave shaping.

The 5082-2835 is a passivated Schottky diode in a low cost glass package. It is optimized for low turn on voltage. The 5082-2835 is particularly well suited for the UHF mixing needs of the CATV marketplace.

The 5082-2300 Series and 5082-2900 devices are unpassivated Schottky diodes in a glass package. These diodes have extremely low 1/f noise and are ideal for low noise mixing, and high sensitivity detecting. They are particularly well suited for use in Doppler or narrow band video receivers.

Outline 15



DIMENSIONS IN MILLIMETERS AND (INCHES).

Maximum Ratings

Junction Operating and Storage Temperature Range

5082-2303, -2900	-60°C to +100°C
1N5711, 1N5712, 5082-2800/10/11	-65°C to +200°C
5082-2835	-60°C to +150°C

DC Power Dissipation

(Measured in an infinite heat sink at $T_{CASE} = 25^{\circ}C$)

Derate linearly to zero at maximum rated temperature

5082-2303, -2900	100 mW
1N5711, 1N5712, 5082-2800/10/11	250 mW
5082-2835	150 mW

Peak Inverse Voltage V_{BR}

Package Characteristics

Outline 15

Lead Material	Dumet
Lead Finish	95-5% Tin-Lead
Max. Soldering Temperature	260°C for 5 sec
Min. Lead Strength	4 pounds pull
Typical Package Inductance	
1N5711, 1N5712:	2.0 nH
2800 Series:	2.0 nH
2300 Series, 2900:	3.0 nH
Typical Package Capacitance	
1N5711, 1N5712:	0.2 pF
2800 Series:	0.2 pF
2300 Series, 2900:	0.07 pF

The leads on the Outline 15 package should be restricted so that the bend starts at least 1/16 inch from the glass body.

Outline 15 diodes are available on tape and reel. The tape and reel specification is patterned after RS-296 D.

Electrical Specifications at $T_A = 25^\circ\text{C}$

General Purpose Diodes

Part Number	Package Outline	Min. Breakdown Voltage V_{BR} (V)	Max. Forward Voltage V_F (mV)	$V_F = 1$ V Max. at Forward Current I_F (mA)	Max. Reverse Leakage Current		Max. Capacitance C_T (pF)
					I_R (nA) at V_R (V)		
5082-2800	15	70	410	15	200	50	2.0
1N5711	15	70	410	15	200	50	2.0
5082-2810	15	20	410	35	100	15	1.2
1N5712	15	20	550	35	150	16	1.2
5082-2811	15	15	410	20	100	8	1.2
5082-2835	15	8*	340	10*	100	1	1.0
Test Conditions		$I_R = 10 \mu\text{A}$ * $I_R = 100 \mu\text{A}$	$I_F = 1 \text{ mA}$	* $V_F = 0.45 \text{ V}$			$V_R = 0 \text{ V}$ $f = 1.0 \text{ MHz}$

Note: Effective Carrier Lifetime (τ) for all these diodes is 100 ps maximum measured with Krakauer method at 5 mA except for 5082-2835 which is measured at 20 mA.

Low 1/f (Flicker) Noise Diodes

Part Number 5082-	Package Outline	Min. Breakdown Voltage V_{BR} (V)	Max. Forward Voltage V_F (mV)	$V_F = 1$ V Max. at Forward Current I_F (mA)	Max. Reverse Leakage Current I_R (nA) at V_R (V)		Max. Capacitance C_T (pF)
2303	15	20	400	35	500	15	1.0
2900	15	10	400	20	100	5	1.2
Test Conditions		$I_R = 10 \mu\text{A}$	$I_F = 1 \text{ mA}$				$V_R = 0 \text{ V}$ $f = 1.0 \text{ MHz}$

Note: Effective Carrier Lifetime (τ) for all these diodes is 100 ps maximum measured with Krakauer method at 20 mA.

Matched Pairs and Quads

Basic Part Number 5082-	Matched Pair Unconnected	Matched Quad Unconnected	Batch Matched ⁽¹⁾	Test Conditions
2900				ΔV_F at $I_F = 1.0, 10 \text{ mA}$
2800	5082-2804 $\Delta V_F = 20 \text{ mV}$	5082-2805 $\Delta V_F = 20 \text{ mV}$		ΔV_F at $I_F = 0.5, 5 \text{ mA}$ * $I_F = 10 \text{ mA}$ ΔC_O at $f = 1.0 \text{ MHz}$
2811			5082-2826 $\Delta V_F = 10 \text{ mV}$ $\Delta C_O = 0.1 \text{ pF}$	ΔV_F at $I_F = 10 \text{ mA}$ ΔC_O at $f = 1.0 \text{ MHz}$
2835			5082-2080 $\Delta V_F = 10 \text{ mV}$ $\Delta C_O = 0.1 \text{ pF}$	ΔV_F at $I_F = 10 \text{ mA}$ ΔC_O at $f = 1.0 \text{ MHz}$

Note:

1. Batch matched devices have a minimum batch size of 50 devices.

SPICE Parameters

Parameter	Units	5082-2800	5082-2810	5082-2811	5082-2835	5082-2303	5082-2900
B_V	V	75	25	18	9	25	10
C_{j0}	pF	1.6	0.8	1.0	0.7	0.7	1.1
E_G	eV	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69
I_{BV}	A	$10\text{E}-5$	$10\text{E}-5$	$10\text{E}-5$	$10\text{E}-5$	$10\text{E}-5$	$10\text{E}-5$
I_S	A	$2.2 \times 10\text{E}-9$	$1.1 \times 10\text{E}-9$	$0.3 \times 10\text{E}-8$	$2.2 \times 10\text{E}-8$	$7 \times 10\text{E}-9$	$10\text{E}-8$
N		1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
R_S	Ω	25	10	10	5	10	15
P_B	V	0.6	0.6	0.6	0.56	0.64	0.64
P_T		2	2	2	2	2	2
M		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Typical Parameters

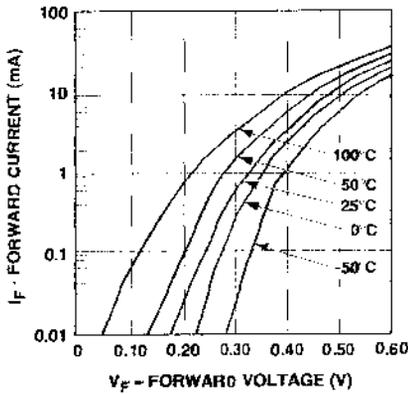


Figure 1. I-V Curve Showing Typical Temperature Variation for 5082-2300 Series and 5082-2900 Schottky Diodes.

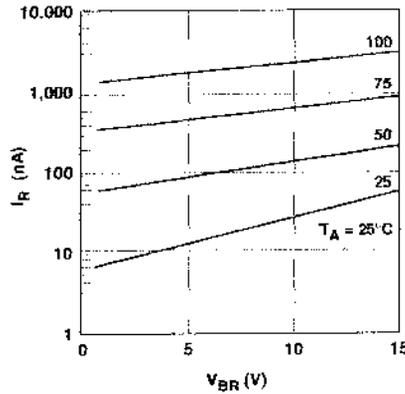


Figure 2. 5082-2300 Series Typical Reverse Current vs. Reverse Voltage at Various Temperatures.

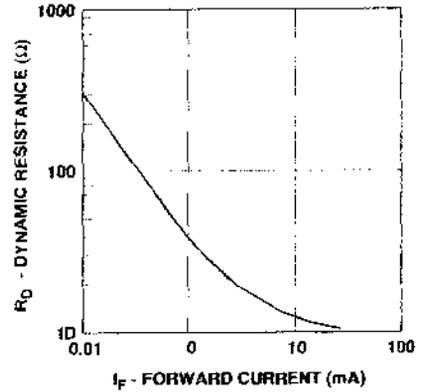


Figure 3. 5082-2300 Series and 5082-2900 Typical Dynamic Resistance (R_D) vs. Forward Current (I_F).

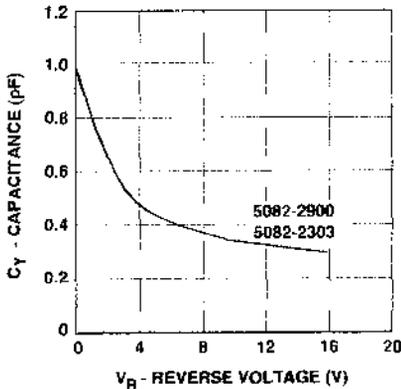


Figure 4. 5082-2300 and 5082-2900 Typical Capacitance vs. Reverse Voltage.

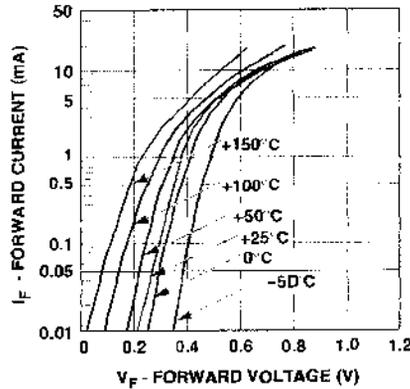


Figure 5. I-V Curve Showing Typical Temperature Variation for 5082-2800 or 1N5711 Schottky Diodes.

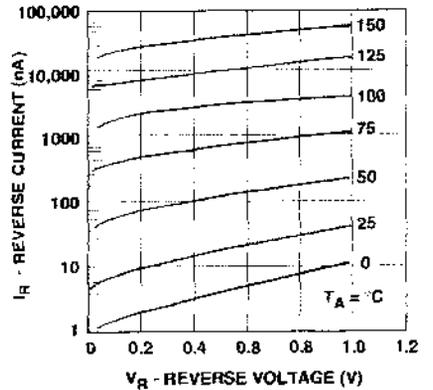


Figure 6. (5082-2800 OR 1N5711) Typical Variation of Reverse Current (I_R) vs. Reverse Voltage (V_R) at Various Temperatures.

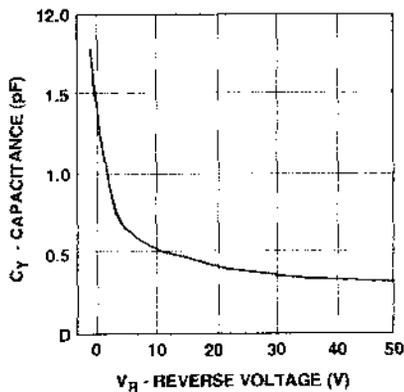


Figure 7. (5082-2800 or 1N5711) Typical Capacitance (C_T) vs. Reverse Voltage (V_R).

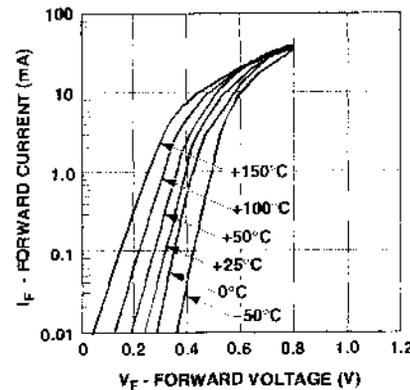


Figure 8. I-V Curve Showing Typical Temperature Variation for the 5082-2810 or 1N5712 Schottky Diode.

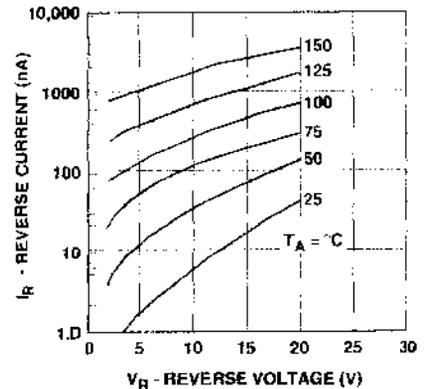


Figure 9. (5082-2810 or 1N5712) Typical Variation of Reverse Current (I_R) vs. Reverse Voltage (V_R) at Various Temperatures.

Typical Parameters, continued

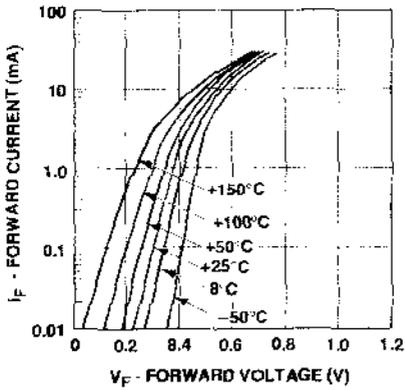


Figure 10. I-V Curve Showing Typical Temperature Variation for the 5082-2811 Schottky Diode.

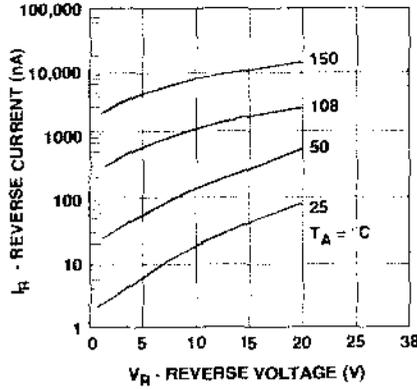


Figure 11. (5082-2811) Typical Variation of Reverse Current (I_R) vs. Reverse Voltage (V_R) at Various Temperatures.

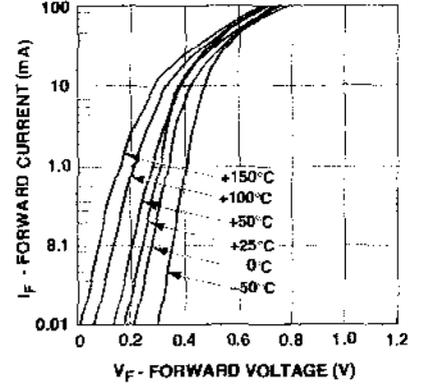


Figure 12. I-V Curve Showing Typical Temperature Variations for 5082-2835 Schottky Diode.

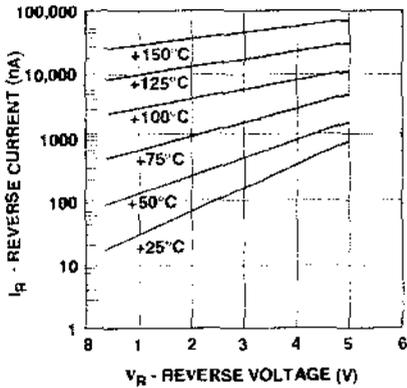


Figure 13. (5082-2835) Typical Variation of Reverse Current (I_R) vs. Reverse Voltage (V_R) at Various Temperatures.

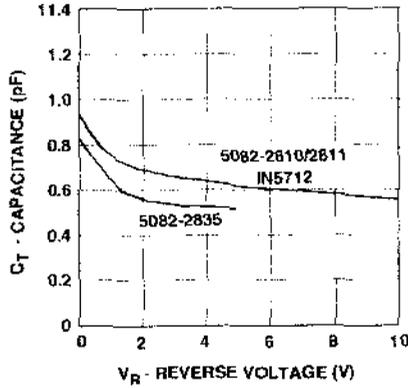


Figure 14. Typical Capacitance (C_T) vs. Reverse Voltage (V_R).

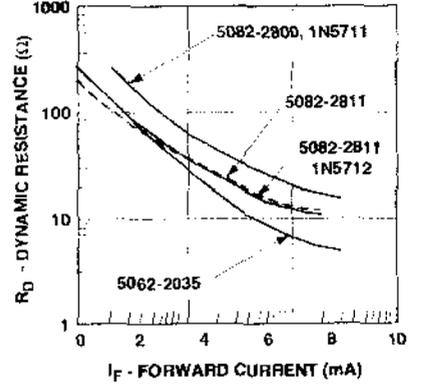
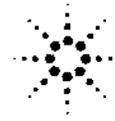


Figure 15. Typical Dynamic Resistance (R_D) vs. Forward Current (I_F).



Diode Package Marking

1N5xxx 5082-xxxx
would be marked:

1Nx	xx
xxx	xx
YWW	YWW

where xxxx are the last four digits of the 1Nxxxx or the 5082-xxxx part number. Y is the last digit of the calendar year. WW is the work week of manufacture.

Examples of diodes manufactured during workweek 45 of 1999:

1N5712 5082-3080
would be marked:

1N5	30
712	80
945	945

“Detecção de Sinais de Ressonância Magnética Nuclear por SQUID”

Victor Montero del Aguila

Tese apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Física, fazendo parte da Banca examinadora os seguintes Professores:

Ivan dos Santos Oliveira Junior – Presidente/CBPF

Geraldo Roberto Carvalho Cernicchiaro – Coorientador/CBPF

Horácio Carlos Panepucci – USP

Alexandre Malta Rossi – CBPF

Suplente: Roberto Silva Sarthour Junior – CBPF