



Magnetômetro Overhauser a Partir de um Magnetômetro de Precessão Nuclear de Prótons

André Wiermann, Luiz Benyosef (ON)

Copyright 2011, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica

This paper was prepared for presentation during the 12th International Congress of the Brazilian Geophysical Society held in Rio de Janeiro, Brazil, August 15-18, 2011.

Contents of this paper were reviewed by the Technical Committee of the 12th International Congress of the Brazilian Geophysical Society and do not necessarily represent any position of the SBGf, its officers or members. Electronic reproduction or storage of any part of this paper for commercial purposes without the written consent of the Brazilian Geophysical Society is prohibited.

Abstract

O magnetometro Overhauser é um instrumento com principio de funcionamento semelhante ao magnetometro de precessão nuclear de protons (PPM), Entretanto tem as vantagens de fornecer leituras em tempos menores além de apresentar maior resolução. Uma plataforma de testes, com circuito aberto, foi inicialmente desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Sensores Magnéticos do Observatório Nacional (LDSM/ON) para construção de PPM. Em um segundo estágio esta mesma plataforma, com as devidas modificações, foi utilizada para a construção de um protótipo de magnetometro Overhauser.

Introdução

O magnetômetro Overhauser funciona com principio semelhante ao PPM, entretanto pode ser considerado com vantagens por diversos fatores. Em primeiro por apresentar leituras em intervalos menores, depois por possuir menor consumo de potencia, melhor sinal ruído e maior resolução. A resolução típica do PPM é da ordem de 0.1 nT enquanto a do Overhauser é de 0.01 nT. Em termos de dimensões são equivalentes. Gradativamente o Overhauser vem substituindo o PPM nas mais variadas aplicações.

O PPM funciona utilizando a precessão dos prótons dispostos em uma amostra de fluido hidrocarboneto. O núcleo de hidrogênio possui um momento magnético \vec{m} e um momento angular próprio \vec{L} (spin) alinhados em uma mesma direção (BLOCH 1946). O núcleo do oxigênio, assim como o carbono, tem resultante magnético nulo, não reagindo ao campo externo (RYDBERG 2001). Um campo magnético externo \vec{B} exerce uma força sobre o dipolo magnético do núcleo, causando um torque \vec{T} que produz uma precessão com frequência radial ω similar àquela experimentada por um giroscópio sob a ação da gravidade. Fazendo o calculo desses parâmetro podemos extrair a frequência da precessão e estimar a

razão giromagnética que é uma constante característica para cada núcleo atômico, tendo seu valor mais elevado para o próton e conseqüentemente, para o núcleo de hidrogênio.

Considerando ainda a frequência de Larmor e o efeito de blindagem do próton produzido pelos orbitais eletrônicos e átomos adjacentes ao hidrogênio na molécula do fluido [CORY 2001]. Este shielding produz um deslocamento na frequência de precessão, determinando uma nova razão giromagnética γ_p' , sendo esta utilizada em lugar de γ_p . O valor de γ_p' foi estabelecido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST - USA), utilizando uma amostra esférica de água pura a 25°C. Para o próton do átomo de hidrogênio na molécula de água [WEICHMAN 2000], o valor mais recente obtido da razão giromagnética é:

$$\gamma_p' = 2.67515341(11) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$$

O elemento sensor do PPM é então construído a partir de uma amostra de um líquido hydrogenado de baixa viscosidade, como a água, o álcool ou outro hidrocarboneto [BENYOSEF 2001]. Este líquido é submetido a um forte campo magnético estático de forma a polarizar os spins dos núcleos de hidrogênio com orientação perpendicular ao campo geomagnético. Após um período de magnetização suficiente para polarizar parte significativa da amostra, o campo magnetostático é removido de forma adiabática, restando apenas a influência do campo a ser medido sobre os spins que passam a processar ao redor deste campo. Desta forma, a frequência da precessão, a chamada de frequência de Larmor, torna-se uma medida direta da intensidade do campo magnético medido.

O efeito Overhauser, que dá o nome a este instrumento, consiste na transferência da polarização de spins de uma população de spins para outra. Mais freqüentemente observado entre partículas nucleares, e neste caso denominado NOE (Nuclear Overhauser Effect), para o Magnetômetro Overhauser, o fenômeno de interesse ocorre entre os spins dos orbitais eletrônicos e dos prótons dos núcleos de hidrogênio. A interação do campo magnético com os prótons excitados produz nestes um movimento de precessão, com frequência proporcional a intensidade do campo - a frequência de Larmor.

Como no PPM, os prótons em precessão produzem um campo magnético variável que pode ser detectado por

uma bobina montada em torno do líquido hydrogenado. Entretanto, no Overhauser a precessão é mantida continuamente ativa pela transferência repetida de energia dos spins eletrônicos para os nucleares, a partir da excitação produzida por uma onda eletromagnética de radiofrequência aplicada ao sistema. Esta radiofrequência pode substituir parcialmente ou completamente a polarização magnetostática pulsada utilizada no PPM.

Com este fim, uma antena polarizada é associada ao sensor, de forma a direcionar apropriadamente o sinal de radiofrequência. Embora seu princípio de funcionamento seja algo semelhante ao magnetômetro de prótons, graças ao líquido especial utilizado no elemento sensor e ao auxílio da excitação eletromagnética, seu intervalo de leitura é muito menor do que aquele fornecido pelo PPM convencional. Dessa maneira o Overhauser torna-se praticamente um instrumento que fornece valores contínuos de medidas, sendo capaz de produzir algumas dezenas de leituras por segundo.

Em substituição ao campo magnetostático de alta intensidade do PPM, o Overhauser faz uso do acoplamento de spins elétron-próton para a polarização do sensor, por um processo também conhecido como polarização dinâmica nuclear (DNP). Substâncias com radicais livres devidamente selecionadas são acrescentadas ao líquido hydrogenado, de forma que os elétrons não ligados destes radicais possam ser estimulados pela radiofrequência a um determinado nível de transição.

Ao invés de liberar a energia recebida através emissão de radiação, os elétrons livres transferem sua energia para os prótons em sua vizinhança. O contínuo bombardeio sofrido pelos prótons sustenta a precessão nuclear indefinidamente, com as populações de spins obedecendo a seguinte relação:

$$\frac{N_+}{N_-} = 1 + \frac{h \cdot (\omega_s - \omega_r)}{k \cdot T} \quad (2)$$

onde h é a constante de Planck, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, ω_s é a frequência angular do spin do próton, e ω_r a frequência angular do spin eletrônico.

O valor de ω_s é função do campo medido, enquanto ω_r depende fundamentalmente da estrutura molecular da substância utilizada. N_+ e N_- correspondem aos spins com orientação positiva e negativa que diferem em função da substância e da temperatura. Quanto maior a diferença entre as populações (N_+ e N_-), maior a polarização líquida e, conseqüentemente, maior a intensidade do sinal produzido. Os spins S livres presentes nos radicais produzem um acoplamento bipolar que induz a transições cruzadas entre os dois sistemas. A saturação das transições no sistema eletrônico aumenta a diferença entre as populações (N_+ e N_-) dos prótons, intensificando a polarização nuclear, como descrito pela equação 1.8:

$$DNP = \frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = -\frac{1}{2} \cdot f \cdot \left\{ \langle S_z \rangle - S_0 \right\} / I_0 \quad (3)$$

Nesta equação são considerados a polarização nuclear líquida, DNP a polarização nuclear polarização nuclear em equilíbrio termodinâmico. Como a razão giromagnética dos elétrons é muito maior que a dos prótons, a frequência de ressonância eletrônica situa-se muito distante daquela produzida pelos núcleos, permitindo que o sistema seja excitado ao mesmo tempo em que é lido o seu sinal. Podemos então avaliar as frequências de Larmor produzidas pelo campo geomagnético. Para os prótons, o sinal situa-se entre 0,6 e 3 kHz enquanto para o elétron, a faixa é de 0,6 a 2,1 MHz. Entretanto, pode-se perceber que a utilização direta do elétron para a dinamização do próton apresenta um problema imediato: assim como o próton, sua frequência também depende do campo a ser medido. Sendo assim, torna-se inviável determinar de antemão seu valor a fim de utilizá-lo no processo que deveria medir o próprio campo.

A solução está no uso de substâncias especialmente preparadas, como o TEMPONE, usualmente constituídas de radicais orgânicos contendo isótopos selecionados de tal forma que um núcleo com momento magnético não nulo exista nas proximidades do elétron livre. O campo produzido por este núcleo sendo muito maior que o campo terrestre, predomina sobre o elétron livre, fixando sua frequência de ressonância em um valor pré-determinado, independente do campo a ser medido.

Experimento

Para o estudo do desenvolvimento de um magnetômetro Overhauser, optou-se por utilizar a plataforma eletrônica desenvolvida na construção de um PPM no LDSM/ON [WIERMANN 2003]. Esta decisão se baseou na grande similaridade entre os dois instrumentos, permitindo assim uma economia de tempo ao fazer uso de vários dos recursos já implementados. O circuito do PPM já havia sido concebido de forma a prover uma plataforma aberta para estudos e desenvolvimentos, visando o aperfeiçoamento do instrumento, incluindo a possibilidade da migração para um Overhauser.

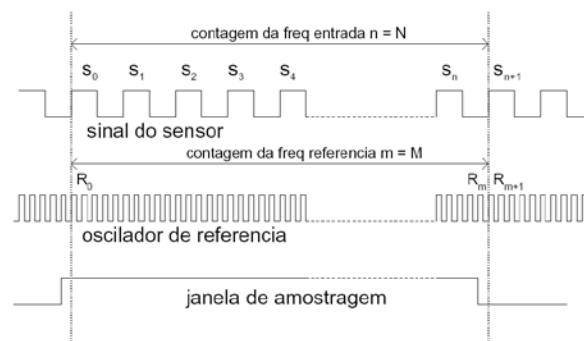


Figura 1 – Diagrama dos tempos para o método da contagem relativa utilizada. Durante a janela de amostragem são capturados simultaneamente os pulsos do sinal de entrada e da referência. Ao final da janela do N-ésimo pulso inteiro, a contagem termina e o valor acumulado dos M pulsos de referência contém a informação da Frequência de Larmor.

O método utilizado para a determinação da frequência do sinal do sensor é o da contagem relativa. Teoricamente, este método permite a determinação da frequência de interesse com a resolução desejada em apenas um ciclo do sinal (1 ms para o valor central de 1kHz), dependendo apenas do valor de uma frequência de referência e da relação sinal/ruído do sensor.

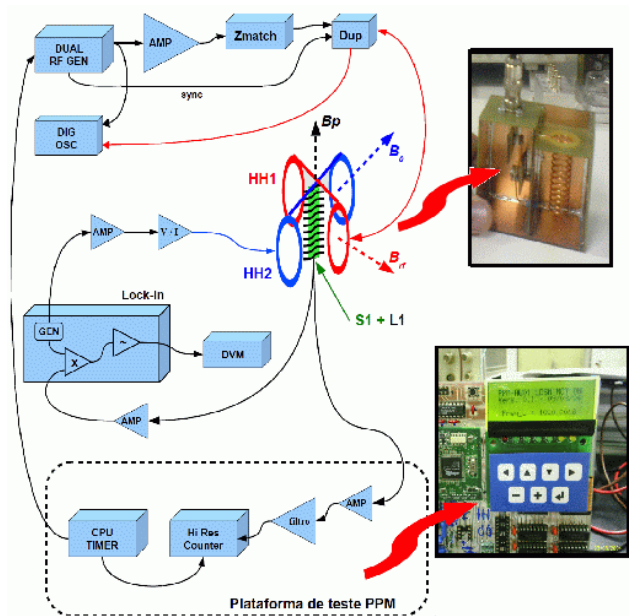


Figura 2 – Visão do protótipo, aberto, mostrando a medição de um sinal padrão de 1 KHz com resolução de 10^{-4} Hz.

O elemento sensor utilizado na construção deste protótipo foi o Tempone. Esta substância apresenta, além da característica iônica desejada, boa estabilidade química, o que permite construção de sensores com longo tempo vida útil. Tem ainda a característica de possuir um radical com um elétron livre em átomos de oxigênio, apresentando acoplamento hiperfino com ressonância em torno de 60MHz, devido ao núcleo do isótopo de Nitrogênio 15. O Tempone é ainda capaz de produzir um fator DNP de até 2000, contra 330 para o caso mais simples do elétron livre, que estaria sujeito apenas ao campo da terra [HARTMANN 1972].

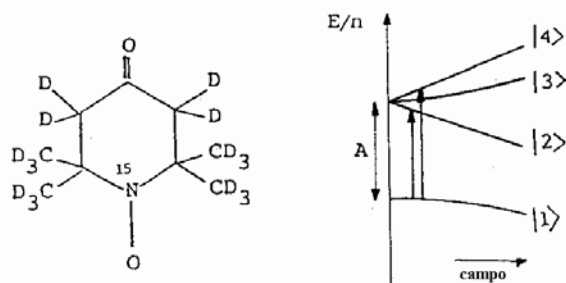


Figura 3 - Diagrama molecular do radical tempone perdeuteriado ^{15}N e seus níveis de energia. A separação "A", deve-se ao acoplamento hiperfino. O tripleto (2,3,4) é consequência do campo magnético terrestre. As diferentes transições (1 -> 2 / 1 -> 4) produzem diferentes níveis de aumento da população nuclear resultando em um aumento na polarização líquida do sistema.

Resultados

Foram efetuadas diversas leituras de ressonância em um sensor preliminar operando em modo PPM, com a finalidade de avaliar os circuitos de filtro e a contagem de frequência da plataforma desenvolvida. Os sinais de polarização e de ressonância gerados no sensor foram lidos por um sistema de aquisição de dados, montado em paralelo com o instrumento em operação, para efeito de análise comparativa. Os sinais foram capturados com resolução digital de 12 bits e intervalo de amostragem de 1 us. O gráfico a seguir (fig. 1.9) mostra a captura de um ciclo completo de polarização e precessão (no modo PPM - com polarização estática) com decimação para 50000 pontos, ou equivalente a um intervalo de amostragem de 100 ms, com tempo total de captura de 5 segundos.

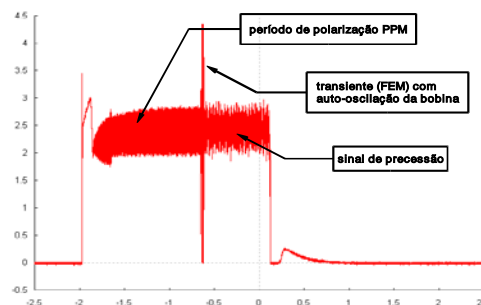


Figura 4 – Captura de sinal com sistema de aquisição de dados no modo PPM. O início da captura para análise ocorre em $t = 0$. A escala vertical normalizada para a faixa do conversor A/D (0 a 5V) com resolução de 12 bits (1/4096). Escala de tempo em segundos.

Testes utilizando diferentes concentrações foram realizados neste experimento. Utilizando a solução com tempone perdeuteriado, em lugar do solvente, iniciamos a irradiação com o sinal de RF em 59,875MHz,

aumentando gradualmente a potência com o uso de um amplificador comercial banda larga (Mini-Circuits ZHL-5W-1), até o surgimento de uma alteração no sinal de precessão, o que ocorreu a partir de 2,5W. Na figura 5, pode-se ver um exemplo do sinal de precessão aumentado pelo efeito Overhauser.

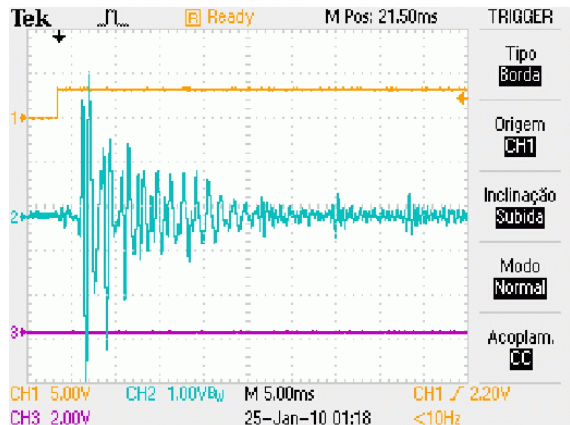


Figura 5 - Captura de um sinal de precessão magnética em modo Overhauser com 3W de RF a 59,875MHz aplicados ao sensor contendo Tempone perdeuteriado em solução água/isopropanol

Para efeito de comparação, foram realizadas medições a cada 10 segundos por um período de 10 minutos para a plataforma de teste operando em modo Overhauser e para o magnetômetro GSM 19 da GEM, perfazendo um total de 60 leituras para cada instrumento. O tempo reduzido teve o propósito de limitar a dispersão causada pelas variações naturais do campo geomagnético ao longo do tempo. As medidas foram obtidas no período entre 01:00 e 01:10 da manhã.

Instrumento	média de 10 minutos (nT)	Desvio padrão (nT)
GSM 19	23476,44	1,77
Plataforma Overhauser	23479,16	2,61

Tabela 1 – Resultados da medidas de comparação entre o protótipo Overhauser do LDSM/ON e um instrumento comercial GSM 19.

Conclusões

Este trabalho teve como premissa fundamental iniciar estudos com instrumentos de ressonância magnética e nuclear em campos magnéticos de baixa intensidade e com instrumentos nacionais desenvolvidos no próprio LDSM/ON.

Pelos resultados obtidos, especialmente levando-se em consideração as dificuldades para realizar mais testes com o elemento sensor, considerando-se seu elevado custo comercial – Tempone - os resultados foram bastante animadores mostrando ser esta um opção viável para o desenvolvimento científico e tecnológico de magnetômetros Overhauser.

Agradecimentos: À FAPERJ pelo auxílio concedido

Referencias

- Bloch, F. "Nuclear Induction", *Physical Review* v. **70**, 7 & 8, pp 460-474, Oct 1946.
- Rydberg. *Et al*, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 3 ed. USA, Butterworth-Heinemann, 2001.
- Cory, D., *A Hands on Introduction to NMR - Lecture Notes*, Cambridge, MIT Nuclear Engineering Dept, MIT, 2001.
- Weichman et al "Theory of surface nuclear magnetic resonance with applications to geophysical imaging problems", *Physical Review E* v. 62, No. 1, pp1290-1312, Jul 2000.
- Wiermann, André., *Estudos para o Desenvolvimento de um Magnetometro de Ressonancia: Do Magnetometro de Precessão Nuclear de Protons ao Magnetometro Overhauser*. Dissertação de Doutorado, Observatório Nacional, Junho 2010.