

Desenvolvimento de Magnetômetro Overhauser

Wiermann, André e Benyosef, Luiz C.C., Observatório Nacional

Copyright 2006, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica

Este texto foi preparado para a apresentação no II Simpósio de Geofísica da Sociedade Brasileira de Geofísica, Natal, 21-23 de setembro de 2006. Seu conteúdo foi revisado pela Comissão Tecno-científica do II SR-SBGf mas não necessariamente representa a opinião da SBGf ou de seus associados. É proibida a reprodução total ou parcial deste material para propósitos comerciais sem prévia autorização da SBGf.

Resumo

Equipamento de tecnologia de ponta, o magnetômetro Overhauser destaca-se por suas características de alta resolução e estabilidade. Tem sido utilizado em trabalhos de rotina de geomagnetismo e em medições magnéticas diversas, como em prospecção geofísica e em missões espaciais. Seu funcionamento está baseado nas propriedades magnéticas de líquidos solventes, contendo radicais hidrogenados que interagem com o campo magnético ambiente. O magnetômetro de Overhauser pode ser considerado um aperfeiçoamento do modelo tradicional por precessão de prótons, exigindo melhorias evolutivas nos circuitos eletrônicos e alterações fundamentais no elemento sensor. Este trabalho descreve os primeiros estudos dos circuitos necessários às medições de magnetometria por ressonância, com enfoque ao desenvolvimento de um magnetômetro por efeito Overhauser.

Introdução

O efeito Overhauser, que dá o nome a este instrumento, foi previsto teoricamente por Albert Overhauser em 1953, e mais tarde demonstrado por C. P. Slichter and T. R. Carver, consistindo 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, induz nestes um movimento de precessão, com freqüência proporcional a intensidade do campo - a freqüência de Larmor. Como partículas eletricamente carregadas, os prótons em precessão produzem um campo magnético variável que pode ser detectado por uma bobina montada em torno do líquido hidrogenado. 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 rádio-freqüência aplicada ao sistema. Com este fim, uma antena polarizada é associada ao sensor, de forma a direcionar apropriadamente o sinal de rádio-freqüência.

Embora seu princípio de funcionamento seja algo semelhante ao do magnetômetro de prótons (PPM), 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, é considerado como um instrumento que fornece valores "contínuos" de medidas, sendo capaz de produzir algumas dezenas de leituras por segundo. Outra característica marcante, que também o diferencia do PPM, é seu baixo consumo de energia, tornando-o mais apto a operar alimentado por baterias em campanhas de prospecção.

As medições realizadas por este tipo de magnetômetro são denominadas de absolutas, pelo fato que sua calibração depende fundamentalmente de um constante física universal, a razão giromagnética do próton.

Metodologia / Problema Investigado

O magnetômetro de Overhauser determina a intensidade do campo magnético pela relação da freqüência da precessão nuclear, que ocorre durante o tempo de relaxação transversal (T_2) no campo a ser medido, a partir da relação:

$$\omega_0 = \gamma \cdot |\vec{B}| \quad (1)$$

onde ω_0 é a freqüência de precessão, expressa em radianos por segundo, γ a razão giromagnética do próton, com o valor de $2,67515341(11) \times 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$, e \vec{B} o campo a ser determinado. Para medição do campo geomagnético, situa-se na faixa de 500 a 3000 Hz, aproximadamente.

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 hidrogenado, de forma que os elétrons não ligados destes radicais possam ser estimulados a um determinado nível de transição pela rádio-freqüência. 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:

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

onde h é a constante de Plank, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, ω_i é a freqüência

angular do spin do próton, e ω_s a frequência angular do spin eletrônico.

O valor de ω_s é função do campo medido, enquanto ω_p 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.

Formas para a detecção e tratamento do sinal de ressonância estão sendo investigadas e ensaios elétricos foram efetuados em bancada. Um trabalho em conjunto com o INMETRO foi iniciado, permitindo o uso de instrumentos modernos de aquisição e análise de sinais, disponíveis em seus laboratórios. Os circuitos eletrônicos aqui em estudo, foram originalmente desenvolvidos no projeto de mestrado de um dos autores, intitulado "Desenvolvimento de um Magnetômetro por Precessão de Prótons para Observatórios Magnéticos", finalizado no ano de 2003.

Um algoritmo robusto para detecção da frequência de ressonância (Larmor) foi elaborado e testado, com resultados apresentados no 9º Congresso Internacional da SBGf.

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 (3).

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

onde,

DNP polarização nuclear líquida

$\langle I_z \rangle$ polarização nuclear

I_0 polarização nuclear em equilíbrio termodinâmico

$\langle S_z \rangle$ polarização eletrônica

S_0 polarização eletrônica em equilíbrio termodinâmico

f fator de eficiência (também chamado de fator de fuga)

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.

A partir da equação (1), podemos calcular 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 0,7 a 2,1 MHz.

Uma das substâncias utilizadas como aditivo ao solvente hidrogenado é o tempone ^{15}N . Oriundo dos trabalhos em NMR na área biológica, o tempone

(perdeuteriado) é um radical com um elétron livre em um átomo de oxigênio, que apresenta acoplamento hiperfino com ressonância em torno de 60 MHz. O uso do tempone é capaz de produzir um fator DNP (ganho de polarização dinâmica nuclear) de até 2000, contra apenas 330 para o caso mais simples (teórico) do elétron livre.

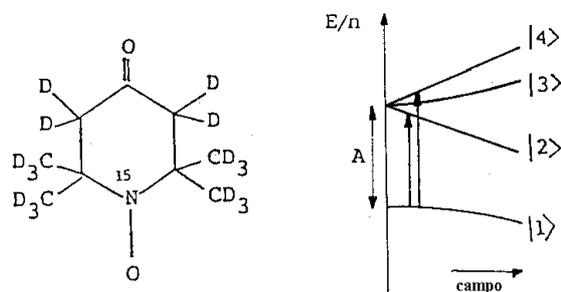


Figura 1 – Diagrama molecular do radical tempone perdeuteriado ^{15}N e seus níveis de energia. A separação "A", deve-se ao acoplamento hiperfino. O tripleto (2,3,4) é conseqüência do campo magnético terrestre. As diferentes transições (1 \rightarrow 2 / 1 \rightarrow 4) produzem diferentes níveis de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

Para se obter uma resolução igual ou melhor que 0,1 nT, compatível com as aplicações de um Overhauser, é necessário que a frequência de Larmor seja determinada com resolução de, no mínimo, 0,0043 Hz. Tal resolução, para uma medida contínua em pequenos intervalos e sujeita a uma relação sinal/ruído normalmente desfavorável, requer o uso de um mecanismo especial de filtragem e de um tratamento estatístico do sinal.

O método proposto para a contagem 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 1 kHz), dependendo apenas do valor de uma frequência de referência e da relação sinal/ruído do sensor.

Sendo f_{ref} a frequência de referência, N a contagem de pulsos do sinal e M a contagem de pulsos de referência, a frequência de Larmor f_L medida por esta técnica é determinada pela seguinte relação:

$$f_L = \frac{N}{M} f_{ref} \quad (4)$$

A resolução Δ_f produzida pelo método da contagem relativa varia com a frequência do sinal f_s e é dada por:

$$\Delta_f = \frac{t_r}{f_s \left(\frac{1}{f_s} + t_r \right)} \quad (5)$$

sendo t_r o período da frequência de referência.

O protótipo construído está sendo utilizado como a plataforma de desenvolvimento para o magnetômetro Overhauser. O circuito possui um sistema de filtros que restringem a banda de sinal para a faixa de interesse (~ 500 - 2000 Hz), minimizando interferências externas, tais como as provenientes de transmissões de rádio, rede elétrica (60 Hz e harmônicos), motores, etc.

Foi adotado um sistema de contagem de sucessivas janelas com diferentes intervalos de tempo, entre 10 e 100 ms, de forma a se produzir um fluxo contínuo de dados com resolução constante, a partir do sinal de precessão captado no elemento sensor.

As leituras obtidas são associadas pelo uso combinado da mediana com a média móvel, de forma a classificar e filtrar os dados, removendo espúrios causados pela presença de ruído no sinal captado. A estimativa final \bar{M} é obtida pela expressão:

$$\bar{M} = \frac{\frac{\bar{x}}{V(\bar{x})} + \frac{M}{V(M)}}{\frac{1}{V(\bar{x})} + \frac{1}{V(M)}} = \frac{V(M)\bar{x} + V(\bar{x})M}{V(\bar{x}) + V(M)}$$

onde,

\bar{x}	=	média aritmética
M	=	mediana
$V(\bar{x})$	=	variância da média
$V(\bar{M})$	=	variância da mediana

Resultados

Foram efetuadas leituras de ressonância em um sensor preliminar, operando em modo PPM, com a finalidade de avaliar os circuitos de filtro e contagem de frequência do protótipo desenvolvido.

O sinal de polarização e de ressonância foram capturados com resolução digital de 12 bits e intervalo de amostragem de 1 μ s.

O gráfico a seguir (fig. 2) 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 μ s, com tempo total de captura de 5 segundos.

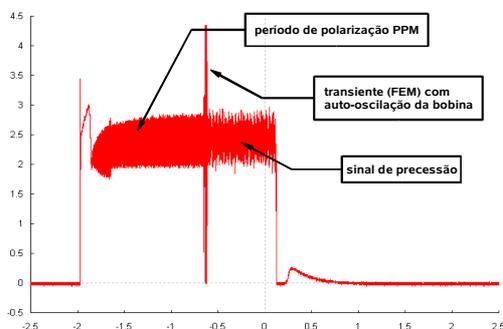


Figura 2 – Captura de sinal em modo PPM. O disparo de tempo (trigger) ocorre em $t = 0$. A escala vertical é relativa em 0 a 5, com resolução de 12 bits (1/4096) e a escala de tempo está em segundos.

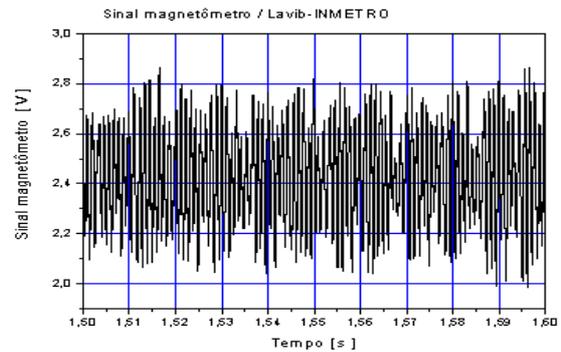


Figura 3 – Sinal de teste após captura e digitalização para análise.

Após a identificação da janela de tempo, o sinal de precessão foi capturado e filtrado pelo circuito protótipo, como indicado na figura abaixo:

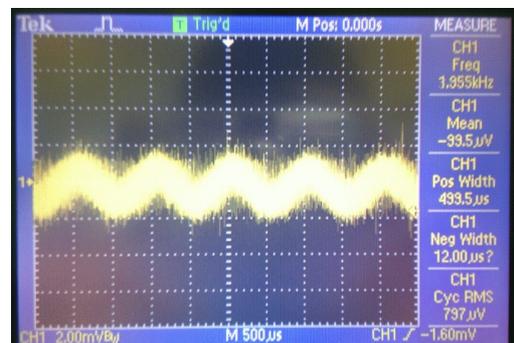


Figura 4 – Aspecto do sinal capturado pelo circuito. O sinal apresenta menos de 100 μ V, com a presença de forte ruído de alta frequência, além de alguns pulsos espúrios.

A figura 5 mostra a decomposição espectral de um sinal capturado de 901 Hz, onde estão evidenciados diversos elementos de ruído com frequências próximas ao sinal desejado.

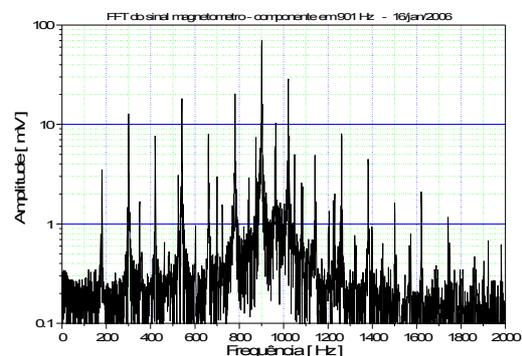


Figura 5 – Análise espectral do sinal de ressonância de 901 Hz.

Após a detecção e filtragem pelo circuito protótipo, o sinal obtido apresentou bom aspecto e com o uso do algoritmo estimador da frequência, o valor da leitura foi de 901,003 Hz, compatível com a resolução esperada para o instrumento.

Discussão e Conclusões

As análises preliminares indicam que os circuitos eletrônicos adequados a detecção magnética são viáveis e poderão ser utilizados com desempenho apropriado na construção do magnetômetro de Overhauser.

A próxima etapa deste trabalho será a montagem de uma bobina de excitação de rádio-freqüência para a obtenção da DNP, a partir das substâncias disponíveis que deverão ser testadas.

Diversas novas substâncias existem no mercado e parte importante deste trabalho consistirá na comparação de suas propriedades, com o objetivo de selecionar as mais adequadas ao uso em magnetometria. Características como vida útil, dependência com a temperatura e custo de obtenção deverão ser avaliadas.

Abaixo, estão alguns exemplos das substâncias que serão avaliadas:

Produto	Solvente
TEMPONE-H hydrochloride	água
pD-TEMPONE	água / água-glicol
PIPERIDINE (precursor do tempone)	a definir
4-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy	benzeno
hexamethylphosphorus amide (HMPA)	a definir

Agradecimentos

À FAPERJ, pelo suporte prestado para o Laboratório de Desenvolvimento de Sensores Magnéticos do Observatório Nacional (LDSM/ON).

Ao INMETRO, através do Dr. Guilherme Garcia, pelo apoio laboratorial.

Referências

Stern, David P. "A Millennium of Geomagnetism", *Reviews of Geophysics* v. **40**, n. 3, pp. 1-30, Nov. 2002.

Jankowski, J., Sucksdorff, C., *Guide for Magnetic Measurements and Observatory Practice*, 1 ed. Warsaw, NOAA / IAGA, 1996.

Macintyre, Steven A., *Magnetic Field Measurement - Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook*, 1 ed. Boca Raton, CRC Press LLC, 1999.

Benyosef, L.C.C. and Wiermann, A., - PPM For Magnetic Observatories of Tropical Countries - XIth IAGA Workshop on Geomagnetic Observatory Instruments, Data Acquisition and Processing, Kakioca Magnetic Observatory, Japão Novembro 2004.

Bloch, F. "Nuclear Induction", *Physical Review* v. **70**, 7 & 8, pp 460-474, Oct 1946.

Bloch, F., Hansen, W.W., Packard, M. "The Nuclear Induction Experiment", *Physical Review* v. **70**, 7 & 8, pp 474-489, Oct 1946.

Primdhal, F., *Instrumentos Geomagnéticos*, Rio de Janeiro, Publicação Especial, Observatório Nacional, 1986.

Rydberg, J., Liljenzin, J., Choppin, G.R., *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 3 ed. USA, Butterworth-Heinemann, 2001.

Sapunov, V., Denisov, A., Saveliev, D., Kiselev, S., Denisova, O., Podmogov, Y., Khomutov, S.Y., Rasson, J., "Theodolite-borne Vector Overhauser Magnetometer: DIMOVER" XIth IAGA Workshop on Geomagnetic Observatory Instruments, Data Acquisition and Processing, Kakioca Magnetic Observatory, Japão Nov 2004.

Cory, D., *A Hands on Introduction to NMR - Lecture Notes*, Cambridge, MIT Nuclear Engineering Dept, MIT, 2001.

Weichman, P. B., Lavelly, E. M., Ritzwoller, M. H., "Theory of surface nuclear magnetic resonance with applications to geophysical imaging problems", *Physical Review E* v.62, No. 1, pp1290-1312, Jul 2000.

Mohr, P.J., Taylor, B.N. "CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1998", *Reviews of Modern Physics* v. **72**, Issue 2, pp 351-495, Apr 2000.

Kernevez, N., Duret, D., Moussavi, M., Leger, J.M. "Weak Field and ESR Spectrometers and Magnetometers", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 28, NO. 5, pp 3054-3059, Sep 1992.

Gardner, F. M., *Phaselock Techniques*, 2 ed. New York, John Wiley & Sons, 1979.

Horowitz, P., Hill, W., *The Art of Electronics*, 2 ed. Cambridge, Cambridge University Press. 1990.

Josselin, D., Ladiray, D. (2002a), "Combining L1 and L2 Norms for a more Robust Spatial Analysis : the Median Attitude", Vth European Colloquium on Theoretical and Quantitative Geography, Saint-Valery en-Caux, Cybergeo, septembre 2001.

Lombardi, A. M., *Fundamentals of Time and Frequency - The Mechatronics Handbook*, 1 ed. Boca Raton, CRC Press LLC, 2002.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 7 ed. New York, John Wiley & Sons, 1996.

Wiermann, A., *Desenvolvimento de Magnetômetro, por Precessão de Prótons, para Observatórios Magnéticos - Tese de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geofísica, Observatório Nacional, Out 2003.*

Wiermann, A. e Benyosef, L.C.C - *Construção de Magnetômetro, de Precessão Nuclear de Prótons, para Observatórios Magnéticos - Anais do 8 Congresso*

Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica -
Rio de Janeiro, Set 2003.

Wiermann, A. e Benyosef, L.C.C - PPM Development
Using Distilled Water as Sensor Liquid - Instituto
Panamericano de Geografia e História/IPGH - Seção
de Geofísica - México, Out 2004.

Wiermann, A. e Benyosef, L.C.C - Development of a
digital proton magnetometer: an efficient algorithm
model to determine the Larmor precession frequency -
Anais do 9 Congresso Internacional da Sociedade
Brasileira de Geofísica - Rio de Janeiro, Set 2005.