

Física Experimental III
Instituto Balseiro
Semestre Agosto - Diciembre 2022

Magnetometría de Muestra Vibrante

Docente: Luis Avilés Félix
División Resonancias Magnéticas

9 de Agosto de 2022

Resumen

En el presente experimento se describe el diseño y principio de funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante y su utilización en la caracterización de materiales magnéticos mediante la obtención de sus curvas de histéresis. El magnetómetro de muestra vibrante basa su principio de funcionamiento en la ley de Faraday, y consiste en la medición del voltaje inducido en un arreglo de bobinas debido al cambio de flujo magnético en su interior. Este cambio de flujo es ocasionado por el movimiento relativo entre una muestra magnética y unas bobinas. Este tipo de magnetómetro fue implementado utilizando un transductor electromecánico de desplazamiento lineal, un amplificador Lock-in, un arreglo de bobinas detectoras y un electroimán capaz de generar campos magnéticos de hasta 6000 Oe. Se caracterizó la respuesta del magnetómetro de muestra vibrante usando un arreglo de bobinas en la configuración de Mallinson y se obtuvieron curvas de histéresis de sistemas de distintos órdenes magnéticos: Discos y esferas de Níquel, discos de Gd, discos de manganitas, etc.

1. Introducción

Las propiedades de un material magnético se encuentran reflejadas en su curva de magnetización o curva de histéresis. Ésta nos describe la forma en la que se va magnetizando un material en función de un campo magnético externo aplicado. Dependiendo de la forma de su curva de histéresis, se puede clasificar a los materiales magnéticos según su aplicación, tales como sensores de campo magnético, medios magnéticos para el almacenamiento de información, imanes permanentes, etc.

1.1. Tipos de Magnetómetros

Las técnicas utilizadas para la medición de las propiedades magnéticas de materiales pueden ser divididas en [1]:

1. Medición de la fuerza experimentada por una muestra inmersa en un campo magnético no uniforme. Este tipo de magnetómetro mide la fuerza que siente una muestra magnética en presencia de un gradiente de campo. El fuerza $\vec{f}_m = \nabla(m \times \mathbf{B})$ que siente un dipolo magnético se detecta por distintos métodos para medir cantidades que son proporcionales al momento magnético total del sistema.
 - Magnetómetros de Gradiente Alterno de Fuerzas - AGM
 - Magnetómetro de Faraday
2. Medición de la inducción magnética debido al movimiento relativo entre un arreglo de bobinas detectoras y una muestra.
 - Magnetómetro de Muestra Vibrante - VSM
 - Magnetómetro SQUID
3. Mediciones magnetoópticas Este método consiste en medir el cambio en las propiedades ópticas de un sistema magnético cuando se aplica un campo externo. Los efectos Faraday y Kerr magnetoópticos son los efectos magnetoópticos más conocidos y que han sido utilizados para la fabricación de magnetómetros.

Uno de los equipos utilizados para la obtención de la curva de histéresis de un material es el Magnetómetro de Muestra Vibrante (MMV), que desde su invención por Simon Foner [2, 3] en 1956, se ha convertido en la herramienta más usada en la caracterización de materiales magnéticos. El MMV basa su principio de funcionamiento en la medición del voltaje inducido en un juego de bobinas, debido al cambio de flujo magnético ocasionado por el cambio periódico de la posición relativa entre una muestra

2. Fundamento Teórico

En esta sección se desarrollará un tratamiento teórico y fenomenológico de los tipos de órdenes magnéticos: Diamagnetismo, Paramagnetismo, Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo y Ferrimagnetismo los cuales serán utilizados para una mejor comprensión de las propiedades magnéticas de los materiales estudiados.

2.1. Magnetismo

2.1.1. Magnetización y Susceptibilidad Magnética

La magnetización $\mathbf{M}$ de un material está definida como el momento magnético por unidad de volumen y se mide en emu/cm³ o en emu/g. La susceptibilidad magnética por unidad de volumen está definida como $\chi = \frac{M}{H}$, donde H es el campo magnético macroscópico y se mide en Oe en el sistema CGS y en A/m en el SI. La susceptibilidad magnética mide la facilidad de un material magnético de ser magnetizado y no tiene dimensiones, tanto en el sistema CGS como en el SI.

2.1.2. Origen del Magnetismo: Momento Angular Orbital y Spin

La magnitud fundamental del magnetismo es el momento magnético. En el electromagnetismo clásico, el momento magnético está asociado a un dipolo magnético originado por una distribución de corriente alrededor de una determinada área. En la materia, este momento magnético se origina por los momentos orbitales angulares y de espín del electrón, cuando este gira alrededor del núcleo del átomo. Depende también de las interacciones espín-órbita con la red cristalina o la estructura de los átomos o moléculas que conforman el material. Para describir el magnetismo mediante un análisis mecánico cuántico, además del momento angular orbital, se debe considerar el momento angular intrínseco del electrón o espín, que es un grado de libertad adicional del electrón y es una propiedad intrínseca de éste como la carga o la masa. Estos momentos angulares estarán descritos por los números cuánticos l , m_l , s y m_s obtenidos de la ecuación de Schrödinger. En un átomo, el momento angular orbital depende del estado electrónico ocupado por el electrón. Los números cuánticos l y m_l , se definen como el número cuántico del momento angular orbital y el número cuántico magnético. La componente del momento magnético orbital a lo largo de un eje fijo (en este caso el eje z), es $m_l\hbar$ y la magnitud del momento angular orbital es $\sqrt{l(l+1)}\hbar$. De aquí la componente del momento magnético a lo largo del eje z es $m_l\mu_B$ y la magnitud del momento dipolar magnético total es $\sqrt{l(l+1)}\mu_B$, donde μ_B es el magnetón de Bohr¹.

El espín del electrón está caracterizado por el número cuántico de spin s , que para un electrón toma el valor de $\frac{1}{2}$. El valor de cualquier componente del momento angular solo puede tomar uno de $2s+1$ posibles valores, que son: $s\hbar$, $(s-1)\hbar$, $\dots$, $-s\hbar$. La componente del momento angular de spin es $m_s\hbar$. Para un electrón con $s = \frac{1}{2}$, el momento magnético toma sólo dos valores $m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar$; entonces la componente del momento angular a lo largo de un eje en particular es $\hbar/2$ o $-\hbar/2$. Estos dos posibles valores de las componentes del momento angular son denominadas spin *up* y spin *down* respectivamente. La magnitud del momento angular espín para un electrón es $\sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3}\hbar/2$. El momento angular espín está entonces asociado con un momento magnético que puede tener una componente a lo largo de un eje determinado igual a $-g\mu_B m_s$, y una magnitud igual a $\sqrt{s(s+1)}g\mu_B = \sqrt{3}g\mu_B/2$. En estas expresiones g es una constante conocida como el factor de Landé. El factor g es aproximadamente igual a 2, lo que da un valor para la componente del momento magnético de espín a lo largo del eje z de aproximadamente $\mp\mu_B$, aún si el espín es semientero.

La energía del electrón en un campo magnético B está dado por,

$$E = g\mu_B m_s B. \quad (1)$$

¹ μ_B en SI: 9.274×10^{-24} J.T⁻¹, en CGS: 9.274×10^{-21} erg.G⁻¹, en eV: 5.788×10^{-5} eV.T⁻¹

2.1.3. Átomos en un Campo Magnético

Consideremos ahora un átomo con Z_{at} electrones, cuyo hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$, está dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m_e} + V_i \right), \quad (2)$$

donde $\frac{p_i^2}{2m_e}$ es la energía cinética y V_i es la energía potencial del i -ésimo electrón. Cuando se aplica un campo magnético constante y uniforme $\mathbf{B}$ dado por $\mathbf{B} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A}$, y considerando el gauge $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}$, el hamiltoniano del sistema se modifica tomando la forma,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \mu_B (\hat{\mathcal{L}} + g\hat{\mathcal{S}}) \cdot \hat{\mathcal{B}} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (3)$$

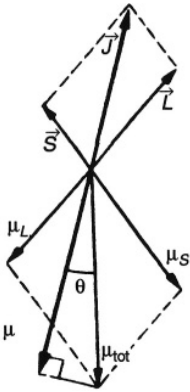
$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1, \quad (4)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}_1$ representa la modificación del hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$ debido al campo magnético externo $\mathbf{B}$. El hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_1$ puede escribirse además como:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{\mathcal{H}}_1^{para} + \hat{\mathcal{H}}_1^{dia}, \quad (5)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}_1^{para}$ es conocido como el término paramagnético y $\hat{\mathcal{H}}_1^{dia}$ es conocido como el término diamagnético.

2.1.4. Paramagnetismo



El paramagnetismo se caracteriza por una susceptibilidad magnética positiva y se presenta en materiales cuyos átomos no tienen sus capas electrónicas completamente llenas. Los electrones desapareados en el material producen un momento magnético total diferente de cero. Estos momentos magnéticos están orientados aleatoriamente dentro del material de tal forma que la magnetización total es cero. Sin embargo, cuando un material paramagnético se encuentra inmerso en un campo magnético, los momentos magnéticos atómicos se alinean paralelamente con el campo magnético induciendo una magnetización diferente de cero. El momento magnético de un átomo está asociado con el momento angular total del átomo $\mathbf{J}$, que se obtiene de la suma de los momentos angulares orbitales y de spin, tal que:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (6)$$

En la Fig. 1 se muestra una representación del momento angular total en función de los momentos angulares orbital y de spin. Para representar el paramagnetismo, consideraremos un sistema de átomos o moléculas sin interacción que se encuentran a una temperatura absoluta T y sometido a un campo magnético $\mathbf{H}$ en la dirección del eje z . Consideraremos también la situación general, donde el momento angular total $\mathbf{J}$ toma un valor entero o semientero. La discusión del paramagnetismo parte del cálculo de la función de partición Z del sistema:

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J e^{(m_J g_J \mu_B H / k_B T)} = \sum_{m_J=-J}^J e^{x m_J}, \quad (7)$$

donde $x = g_J \mu_B H / k_B T$. Entonces, usando la función de partición obtenemos un promedio para m_J ,

$$\langle m_J \rangle = \frac{\sum m_J e^{x m_J}}{\sum e^{x m_J}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x}. \quad (8)$$

La magnetización en un material paramagnético está dada por:

$$M = n g_J \mu_B \langle m_J \rangle, \quad (9)$$

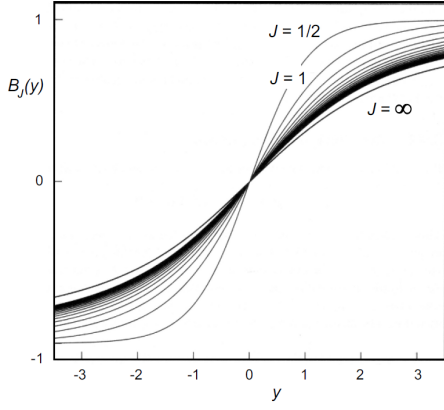


Figura 2: Función de Brillouin para distintos valores de J que describen la magnetización de un sistema paramagnético.

donde n es el número de momentos por unidad de volumen. Entonces calculando Z , y luego $\langle m_J \rangle$, tenemos que:

$$M = ng_J\mu_B J \left\{ \frac{2J+1}{J} \coth \left[\frac{2J+1}{J} y \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{y}{2J} \right] \right\} = M_s B_J(y), \quad (10)$$

donde $M_s = ng_J\mu_B J$ es una constante y $B_J(y)$ es llamada la *Función de Brillouin* y está dada por:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{J} \coth \left[\frac{2J+1}{J} y \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{y}{2J} \right], \quad (11)$$

donde $y = xJg_J\mu_B JH/k_B T$. Dependiendo de los valores a los que se aproxima y , la función de Brillouin puede tomar los siguientes valores:

$$y \rightarrow 0 \rightarrow B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y \quad (12)$$

$$y \rightarrow \infty \rightarrow B_J(y) = 1. \quad (13)$$

La gráfica de $B_J(y)$ en función de los valores de y se muestra en la Fig. 2. Entonces, con la función de Brillouin y con los valores de J se puede calcular la magnetización del sistema a una temperatura T , para cierto valor de campo magnético aplicado $\mathbf{H}$. Generalmente, el paramagnetismo en los diferentes materiales se debe a que los electrones en la última capa no están apareados. Entre los materiales paramagnéticos se encuentran algunas sales de elementos de transición como el $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sales y óxidos de tierras raras, elementos de tierras raras, y algunos metales. La Fig. 3 muestra el comportamiento paramagnético de algunas sales [4].

2.1.5. Ferromagnetismo

El ferromagnetismo se caracteriza por una magnetización espontánea incluso en ausencia de un campo magnético externo. A una temperatura $T = 0$ todos los momentos están alineados paralelos debido a la interacción de intercambio. La interacción de intercambio es una interacción de origen electrostático, que se explica utilizando mecánica cuántica, esta interacción orienta los momentos magnéticos de forma paralela o anti-paralela dependiendo del valor de una integral J_{ij} llamada integral de intercambio, que depende del parámetro de red de la muestra. El hamiltoniano adicional para un sistema ferromagnético con un campo magnético externo $\mathbf{H}$ está dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{ferro}} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + g_J \mu_B \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{H}} \quad (14)$$

Con $J_{ij} > 0$, llamada la constante de intercambio, para los vecinos más cercanos. El primer término de la derecha es la energía de intercambio de Heisenberg. El segundo término es la energía de Zeeman.

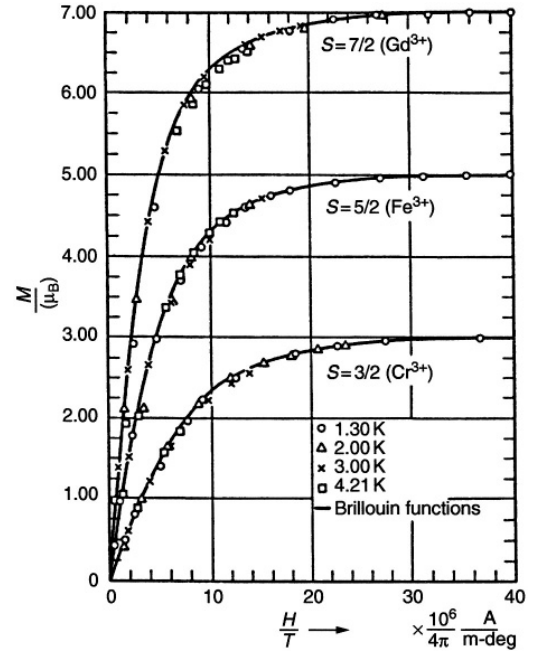


Figura 3: Magnetización M (en $\mu_B/\text{átomo}$ de varias sales paramagnéticas conteniendo sales complejas de Gd^{3+} , Fe^{3+} y Cr^{3+}) en función de $\mu_0 H/T$ (en T/K).

Para una mayor simplicidad en el modelo del ferromagnetismo consideraremos un sistema con momento angular orbital igual a cero, $\mathbf{L} = 0$, por lo que $\mathbf{J} = \mathbf{S}$.

Para discutir el ferromagnetismo se utilizará la aproximación del campo molecular de Weiss, que consiste en la descripción de la interacción de los iones magnéticos con sus vecinos más cercanos utilizando un campo molecular efectivo $\mathbf{B}_{mf}$. Este campo molecular representa el campo magnético interno en el material. Esta aproximación puede representarse usando el siguiente hamiltoniano:

$$\hat{\mathcal{H}}^{Weiss} = g_J \mu_B \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot (\hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{H}}_{mf}) \quad (15)$$

La ecuación 15 tiene una semejanza con el hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_1^{para}$ definida en la ecuación 5 para el paramagnetismo. Para un ferromagneto, el campo molecular orientará todos los momentos magnéticos en una misma dirección en una misma zona del material (dominios magnéticos). Debido a que el campo molecular refleja el efecto de ordenamiento del sistema se puede asumir que:

$$\mathbf{B}_{mf} = \lambda \mathbf{M}, \quad (16)$$

donde λ es una constante que parametriza la fuerza del campo molecular en función de la magnetización. Para un material ferromagnético $\lambda > 0$. Con todas estas consideraciones, podemos analizar el caso de un material ferromagnético como un sistema paramagnético en un campo magnético de magnitud $\mathbf{B} + \mathbf{B}_{mf}$. Entonces, utilizando la definición de magnetización relativa de la ecuación 10, tenemos que $\frac{M}{M_s} = B_J(y)$. Sin embargo, el valor de y en este caso está dado por:

$$y = \frac{x J g_J \mu_B J (H + \lambda M)}{k_B T}. \quad (17)$$

Sin un campo magnético externo la dependencia de la magnetización con la temperatura está dada por

$$M = M_s B_J\left(\frac{g_J \mu_B J \lambda M}{k_B T}\right) \quad (18)$$

Para altas temperaturas, no hay una solución simultánea para las ecuaciones 16 y 17 excepto en el origen en donde $y = 0$ y $M_s = 0$. En este caso se encuentra que para $M_s = 0$ la solución es inestable y para valores de temperatura a la izquierda o derecha de $M_s = 0$ las soluciones son estables.

Analizando la función de Brillouin junto con estas soluciones se encuentra que existe una cierta temperatura en la que ocurre una transición. Esta temperatura de transición es encontrada analizando los gradientes en la curva de M . La temperatura de transición T_C , conocida como la temperatura de Curie, está definida por:

$$T_C = \frac{g_J \mu_B (J + 1) \lambda M_s}{3 k_B}. \quad (19)$$

Para valores de temperatura mayores a la temperatura de Curie los materiales ferromagnéticos se comportan como paramagnéticos. Existen otros ordenamientos magnéticos que involucran a la integral de intercambio. Estos materiales se diferencian de los materiales ferromagnéticos por la orientación de sus momentos magnéticos atómicos y por el signo de la constante de intercambio que poseen. En un material ferromagnético, la constante de intercambio es positiva. En un material antiferromagnético, la constante de intercambio es negativa lo que orienta a los momentos magnéticos antiparalelamente.

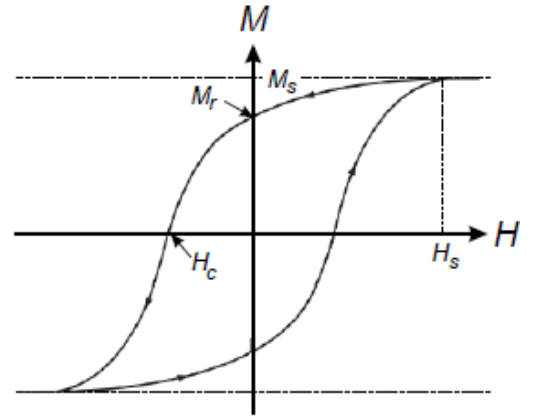


Figura 4: Curva de histéresis típica de un material ferromagnético.

Por otro lado, cuando existe una mezcla de dos órdenes magnéticos en un mismo material se le denomina Ferrimagnetismo. Otra relación importante en los materiales ferromagnéticos es dada por la dependencia entre la magnetización de un ferromagneto y el campo magnético externo aplicado sobre este. La representación gráfica de esta dependencia es conocida como la curva de histéresis o curva de magnetización. Los parámetros más relevantes que se pueden extraer de una curva de histéresis se muestran en la Figura 4, donde M_s es la magnetización de saturación, M_r es la remanencia, H_S es el campo de saturación y H_c es el campo coercitivo.

2.1.6. Ferromagnetismo en Metales

El modelo que hemos usado para discutir ferromagnetismo en aislantes, no puede ser aplicado directamente a metales. Este modelo asume que los electrones están localizados alrededor de los sitios de la red. Sin embargo en los metales los electrones no están localizados, éstos se extienden sobre todo el cristal. El modelo utilizado para describir las propiedades magnéticas de tales electrones es llamado el *Modelo de Electrones Itinerantes* y fue desarrollado por primera vez por Stoner. Utilizando este modelo podemos describir el magnetismo de los metales de transición como el Fe, Co y Ni que se encuentran ubicados en la banda $3d$. Es de particular interés el níquel ya que será utilizado como la muestra patrón para el magnetómetro de muestra vibrante, debido a que no se oxida con facilidad a temperatura ambiente y tiene una alta señal magnética.

En la Figura 5a se muestra la banda $3d$ dividida en dos sub-bandas, representando las dos posibles orientaciones *up* y *down*. En el estado de campo cero, las dos bandas están igualmente pobladas, dando como resultado una magnetización cero. Supongamos ahora que hay una interacción de intercambio. Esta interacción tiende a alinear los momentos magnéticos en la dirección *up*. Entonces para disminuir la energía del sistema, los electrones cambian la dirección de su espín, y pasan de *down* a *up*. Cuando esto sucede, la magnetización neta es diferente de cero y las energías de las dos sub-bandas ya no es la misma. Esto se muestra en la Figura 5b. La magnetización resultante es la magnetización de saturación observada en el ferromagnetismo. Esta magnetización de saturación depende del desplazamiento relativo de las sub-bandas que es determinado por la fuerza de la interacción de intercambio y por la forma de la banda.

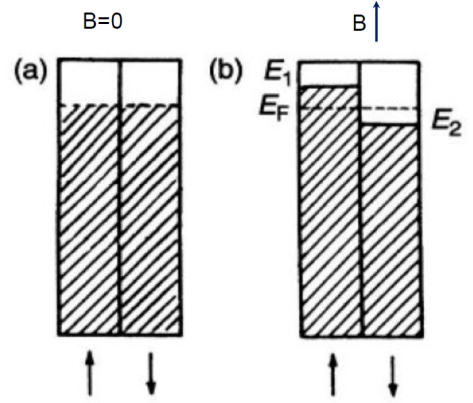


Figura 5: Proceso de Magnetización en el modelo de electrones itinerantes.

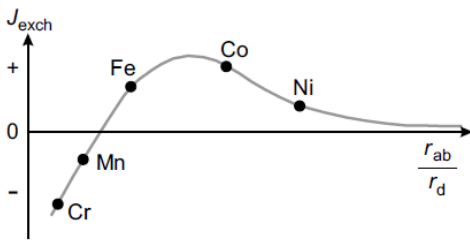


Figura 6: Curva de Bethe- Slater que describe la relación de la constante de intercambio con el cociente de la distancia interatómica r_{ab} y el radio r_d de la capa d .

Expresando estas ideas cualitativamente, sabemos que la pérdida de energía que ocurre cuando un momento magnético se invierte de $-\mu_B$ a $+\mu_B$ es $2\mu_0\lambda\mu_B^2$ [4]. Se podría obtener la mínima energía del sistema cuando todos los momentos magnéticos con espín *down* cambian su dirección de tal forma que el sistema esté completamente magnetizado en la dirección *up*. Sin embargo, esto no ocurre debido a que se produce una ganancia de energía cinética con cada transferencia de electrones a la banda de espín *up*. Ocurrirá una transferencia de electrones siempre y cuando la pérdida en la energía de intercambio sea mayor que la ganancia en energía cinética.

Para calcular la ganancia en la energía cinética supongamos que n electrones cerca del nivel de Fermi son transferidos de la sub-banda *down* a la sub-banda *up*. La ganancia de energía ΔE en la sub-banda *up* está dada por $n = \frac{1}{2}g(E_F)\Delta E$, donde $g(E_F)$ es la

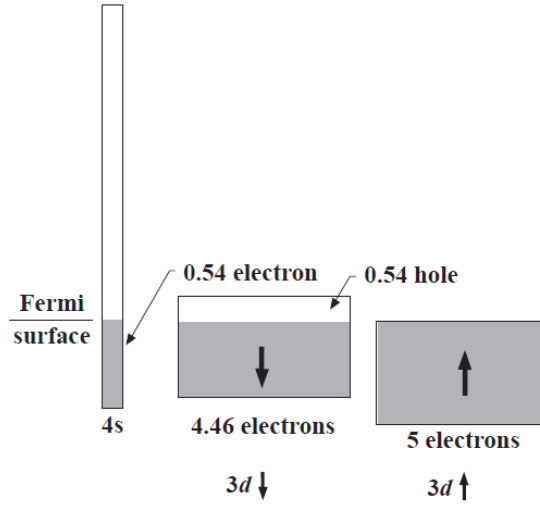


Figura 7: Bandas en el Ni a $T=0$. Las energías de $3d - up$ y $3d - down$ son separadas por la energía de intercambio

densidad de estados en el nivel de Fermi. Entonces para una transferencia de un solo electrón, es decir cuando $n=1$, la ganancia de energía cinética está dada por $\Delta E = \frac{2}{g(E_F)}$. Por lo tanto la condición para el ferromagnetismo puede ser expresado como,

$$2\mu_0\lambda\mu_B^2 > \frac{2}{g(E_F)}. \quad (20)$$

Para satisfacer esta condición la constante de intercambio debe ser grande, lo que requiere de capas atómicas de radios pequeños. Esto se observa en la banda $3d$ para el Fe, Co y Ni, así como también para la banda $4f$ en el Gd y Dy. Ver Fig. 6. Por otro lado, cuando $g(E_F)$ es grande, la banda puede acomodar un gran número de electrones en un pequeño rango de energía y así la ganancia de la energía cinética ocasionada por el cambio de dirección del momento magnético del electrón es pequeña. Pero cuando $g(E_F)$ es pequeña, la ganancia de la energía cinética es grande [5]. Estas condiciones determinan el ferromagnetismo en esta banda. La Fig. 7 ilustra la banda de Ni a una temperatura de 0 K. A esta temperatura, el Ni tiene 0,6 magnetones de Bohr por átomo. La razón de esto es que la banda $3d - up$, debido a la interacción de intercambio está llena, y la banda $3d - down$ contiene 4,46 electrones y 0,54 huecos dando lugar a un momento magnético resultante de 0,54 magnetones de Bohr. Teniendo en cuenta la contribución del movimiento orbital de los electrones al momento magnético se obtiene 0.6 magnetones de Bohr por átomo.

3. Principio de funcionamiento del magnetómetro de muestra vibrante

El principio de funcionamiento del magnetómetro de muestra vibrante consiste en lo siguiente: una muestra magnética oscila (generalmente en la dirección z) en la cercanía de una configuración de bobinas detectoras. Esta oscilación genera un cambio de flujo magnético en el interior de las bobinas. De acuerdo a la ley de inducción magnética de Faraday, se inducirá un voltaje en las bobinas proporcional a la magnetización de la muestra. La magnetización de la muestra puede ser variada utilizando un campo magnético externo H generado por un electroimán para la obtención de la curva de histéresis de la muestra. En la Fig. 8 se muestra un esquema simple de la ubicación de la muestra y de las bobinas en el magnetómetro de muestra vibrante.

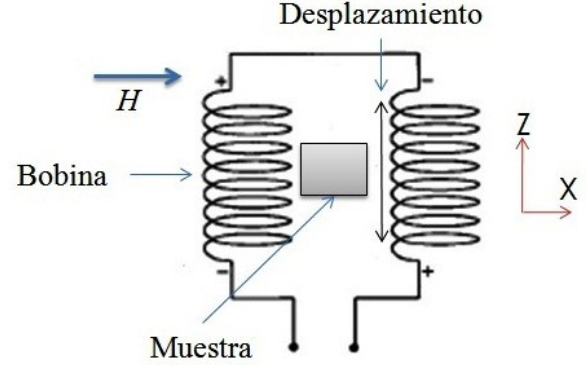


Figura 8: Dirección de desplazamiento de la muestra y ubicación de las bobinas en el Magnetómetro de Muestra Vibrante

3.1. Voltaje inducido: Función de Sensibilidad

El voltaje inducido en las bobinas del magnetómetro de muestra vibrante será estudiado utilizando el *Principio de Reciprocidad* en electromagnetismo [6, 7, 8]. Este principio enuncia que: *El flujo magnético Φ producido por un momento magnético μ en una bobina de geometría arbitraria es equivalente al campo magnético B producido por la misma bobina en la que circula una corriente I .*

En otras palabras, si consideramos a la muestra como un dipolo puntual representado por una espira pequeña, entonces podemos medir el flujo sobre esa espira en el caso que sean las bobinas detectoras las que generen el campo. Esto puede efectuarse considerando que *El flujo mutuo entre dos bobinas es independiente de cual lleve la corriente.* Entonces, utilizando la ley de Biot-Savart, para una dirección arbitraria de μ , tenemos que $B \cdot \mu = I\Phi$. Si la muestra oscila con una velocidad $\mathbf{v}(t)$, el voltaje inducido en la bobina es:

$$V(t) = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi}{dr} \frac{dr}{dt} = \nabla \left(\frac{\mathbf{B}(\mathbf{r})}{I} \cdot \vec{\mu} \right) \cdot \mathbf{v}(t) = \mu G(\mathbf{r}) \mathbf{v}(t). \quad (21)$$

De la ecuación 21 se observa que el voltaje inducido en las bobinas es proporcional al momento magnético de la muestra y a la velocidad del movimiento. El voltaje también es proporcional a $G(\mathbf{r})$. La función escalar $G(\mathbf{r}) = \frac{d}{dz} \left(\frac{B_\mu(\mathbf{r})}{I} \right)$ es llamada la *Función de Sensibilidad*. En términos generales, la función de sensibilidad $G(\mathbf{r})$ indica la habilidad de una muestra magnética de producir un voltaje inducido en una bobina [9]. En el caso de realizar una oscilación en una dirección cualquiera, la función de sensibilidad sería un tensor simétrico de 3×3 [10]. Asumiendo que la muestra magnética oscila en la dirección del eje z con una amplitud A y una frecuencia de oscilación ω , el voltaje inducido en las bobinas, está dado por

$$V(t) = \mu G(\mathbf{r}) \mathbf{v}(t) = \mu G(\mathbf{r}) A \omega \cos \omega t = K \mu G(\mathbf{r}). \quad (22)$$

Donde K es una constante de proporcionalidad igual a $A \omega \cos \omega t$. La ecuación 22 es válida únicamente para una aproximación dipolar o cuando las dimensiones de las bobinas son mayores a las dimensiones de la muestra. Esta aproximación también es válida para pequeñas oscilaciones de la muestra.

3.2. Función de Sensibilidad para diferentes geometrías de las bobinas de detección

Consideraremos dos tipos de configuraciones diferentes para las bobinas de detección. La primera configuración consiste en aplicar el campo magnético externo en la dirección de oscilación de la muestra, la segunda configuración consiste en la aplicación del campo magnético externo en una dirección perpendicular a la dirección de oscilación. Estas dos configuraciones son conocidas como configuración axial y configuración transversal respectivamente.

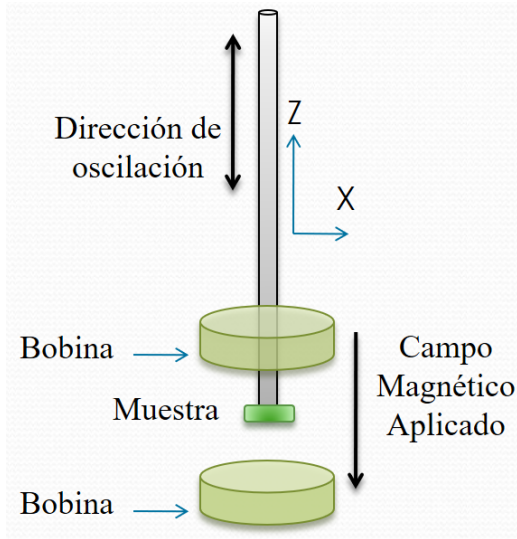
Para realizar el análisis de estas dos configuraciones, consideraremos el comportamiento de la función $G(\mathbf{r})$ sobre un volumen relativamente pequeño alrededor del punto central de simetría. Esta consideración nos permite expresar $G(\mathbf{r})$ en armónicos esféricos como sigue [7, 11]:

$$G(\mathbf{r}) = G(\rho, \theta, \phi) = \sum_{l,m} C_{l,m} \rho^l Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (23)$$

donde ρ, θ y ϕ son las coordenadas esféricas de un punto dado $\mathbf{r}$, $C_{l,m}$ son los coeficientes de expansión y $Y_{l,m}$ son los armónicos esféricos. Un análisis más general del voltaje inducido en el arreglo de bobinas detectoras involucra la solución de integrales del tipo elípticas [6, 12, 13, 14].

3.2.1. Geometría Axial

El arreglo de bobinas detectoras en la geometría axial consiste de dos bobinas con sus ejes paralelos a la dirección de oscilación de la muestra y a la dirección del campo magnético aplicado, como se muestra en la Fig. 9.



Debido a la simetría alrededor del eje z de la configuración axial, la función de sensibilidad es independiente del ángulo de rotación ϕ . Debido a esto todos los términos con $m \neq 0$ en la expansión de $G(\mathbf{r})$ desaparecen. Entonces la expansión de la función de sensibilidad está dada por:

$$G(\rho, \theta, \phi) = G(\theta, \phi) = G_0[1 + e_2 \rho^2 P_2(\theta) + e_4 \rho^4 P_4(\theta) + \dots], \quad (24)$$

donde los coeficientes e_2, e_4 , etc., son los coeficientes de la expansión y dependen de la geometría de las bobinas de detección [15, 9] y $P_l(\theta)$ son los polinomios de Legendre, dados por:

$$P_2(\theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (25)$$

$$P_4(\theta) = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (26)$$

Figura 9: Configuración Axial de las bobinas de detección.

El término de orden cero de la expansión corresponde a la sensibilidad uniforme y los términos de mayor orden representan la desviación de la uniformidad. Los polinomios de Legendre representan la distribución espacial de la función de sensibilidad. Analizando la función de sensibilidad a lo largo de la dirección del eje z ($\theta = 0$ y $\rho = z$), entonces la ecuación 24 se reduce a:

$$G(z) = G_0 + e_2 z^2 G_0 + e_4 z^4 G_0, \quad (27)$$

que es una serie de una sola variable. De la expresión 27 podemos encontrar una expresión para los coeficientes de error, a lo largo del eje z , tal que:

$$e_l = [G(z)l!]^{-1} \frac{\partial^l G(z)}{\partial z^l} \Big|_{z=0}. \quad (28)$$

3.2.2. Geometría Transversal

La configuración más usada en los magnetómetro de muestra vibrante y la que se utilizará en el experimento es la configuración transversal. Esta configuración consiste en realizar la oscilación de la muestra magnética en una dirección perpendicular a la dirección de aplicación del campo magnético externo. La mayor sensibilidad y estabilidad del voltaje inducido en las bobinas en esta geometría se obtiene realizando la oscilación de la muestra magnética en el “punto de ensilladura” de la configuración de bobinas. Las mediciones obtenidas ubicando la muestra magnética en la vecindad de este punto, serán poco sensibles a la posición y a la geometría de la muestra. En el punto de ensilladura, el gradiente de la función de sensibilidad debe igual a cero. Es decir:

$$\frac{\partial G(z)}{\partial x} = \frac{\partial G(z)}{\partial y} = \frac{\partial G(z)}{\partial z} = 0. \quad (29)$$

Existen dos tipos de punto de ensilladura: el punto de ensilladura no accidental y el punto de ensilladura accidental.

Punto de ensilladura no accidental (Obtenido de la simetría de la configuración de las bobinas)

Existe un punto de ensilladura obtenido de la intersección de los planos de simetría de las bobinas que conforman una determinada configuración. En este punto de intersección, el gradiente de la función de sensibilidad se hace cero; es decir: los términos lineales de la función de sensibilidad son cero (Eq. 29). Existen tres configuraciones principales para utilizar en esta geometría, estas se muestran en la Fig. 10.

La configuración estudiada por Foner consiste en un arreglo de dos bobinas con sus espiras enrolladas en sentido contrario, de tal forma que la señal inducida total en las dos bobinas sea el doble de la señal de cada una de las bobinas independientes.

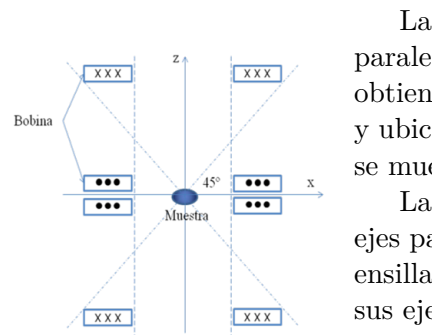


Figura 11: Configuraciones óptima del arreglo de bobinas de Mallinson.

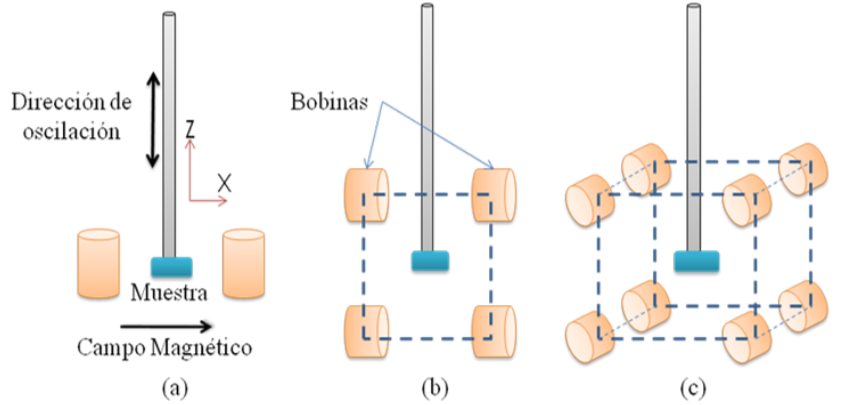


Figura 10: Configuraciones Principales para la geometría Transversal. (a) Foner [3], (b) Mallinson [6] y (c) Bowden [10].

La configuración de Bowden consiste en ocho bobinas en serie con sus ejes paralelos al eje y . Bowden obtuvo experimentalmente que el punto de ensilladura para una configuración de ocho bobinas es más estable cuando sus ejes están alineados en la dirección del eje y [10].

Los puntos de ensilladura no accidentales para una determinada configuración de bobinas se encuentran experimentalmente midiendo el valor del voltaje inducido en la configuración de bobinas para distintos valores de posición de la muestra. Es decir, a lo largo de los ejes x , y y z . Para estudiar los puntos de ensilladura no accidentales se utilizarán los armónicos esféricos. Entonces, la expansión de armónicos esféricos alrededor del

punto simetría de la configuración de las bobinas detectoras está dado por las coordenadas ρ , θ y ϕ . Debido a la simetría par de la configuración de las bobinas, los términos con l y m impares se van a cancelar. También se van a cancelar las funciones $\sin(m\phi)$ que sean impares. Entonces la expansión de la función de sensibilidad está dada por:

$$G(z) = G_0[1 + E_1 + E_2 + E_3 + \dots], \quad (30)$$

donde

$$\begin{aligned} E_1 &= e_2 \rho^2 P_2(\theta) + e_4 \rho^4 P_4(\theta) + \dots \\ E_2 &= e_{2,2} \rho^2 P_2^{(2)}(\theta) \cos 2\phi + e_{4,4} \rho^4 P_4^{(2)}(\theta) \cos 2\phi + \dots \\ E_3 &= e_{4,4} \rho^4 P_4^{(4)}(\theta) \cos 4\phi + \dots, \end{aligned} \quad (31)$$

y $P_l^m(\theta)$ son los polinomios asociados de Legendre, dados por:

$$\begin{aligned} P_2^2(\theta) &= 3 \sin^2 \theta \\ P_4^{(2)}(\theta) &= \frac{15}{2} [\sin^2(7 \cos^2 \phi - 1)] \\ P_4^{(4)}(\theta) &= 105 \sin^4 \theta. \end{aligned} \quad (32)$$

Midiendo el voltaje relativo en función de la posición de la muestra para cada uno de los ejes se puede obtener $G(x, 0, 0)$, $G(0, y, 0)$ y $G(0, 0, z)$. Los coeficientes de error para cada una de las direcciones se obtienen graficando la función de sensibilidad de la ecuación 30.

Punto de ensilladura accidental

Los puntos de ensilladura no accidentales aparecen cuando en alguna zona del espacio cercana a la muestra, el gradiente de la función de sensibilidad desaparece. Por ejemplo: un punto de ensilladura accidental aparece sobre el punto de ensilladura no accidental cuando se retiran las dos bobinas de abajo en la Fig. 10b [3]. Los puntos de ensilladura accidentales son menos sensitivos a la posición y a la geometría de la muestra, por lo que las mediciones en el magnetómetro de muestra vibrante son realizadas en los puntos de ensilladuras no accidentales. Es importante resaltar que, independiente del número de bobinas que se requiera para cada una de las configuraciones, [lo que se busca en la implementación del magnetómetro de muestra vibrante es el voltaje máximo que pueda ser inducido en las bobinas que conforman la configuración usada](#). En otras palabras, que el volumen que encierren las bobinas capturen un mayor número de líneas de flujo. Sabemos que hay una mayor concentración de líneas de flujo en un material más cerca de la superficie, donde están ubicados los polos. Esto nos ayuda a deducir que mientras más cercanas se encuentren las bobinas de la muestra, se inducirá más voltaje en estas, debido a un mayor cambio de flujo magnético.

Por otro lado, cada una de las tres configuraciones discutidas anteriormente detectará los cambios de posición de las componentes de las líneas de fuerza en la dirección paralela al eje de las bobinas que constituyen la configuración.

Entonces, como el voltaje inducido depende del gradiente de campo, las bobinas requieren de 2 cosas: Que el gradiente de campo, en la dirección de interés, en el punto de medición sea lo más grande posible y que este gradiente se mantenga constante espacialmente para que el magnetómetro de muestra vibrante sea insensible a la posición exacta de la muestra.

3.3. Optimización de las bobinas detectoras

Si partimos de la ecuación 21 podemos definir un sistema de coordenadas que describa la orientación relativa entre el eje de las bobinas y la dirección de oscilación de la muestra en nuestro magnetómetro,

como el que se muestra en la Fig. 12a. Usando el sistema de coordenadas mostrado en la Fig. 12b donde $\hat{\mu}||\hat{y}$ y $\hat{v}||\hat{z}$, la función de sensibilidad $G(\mathbf{r})$ se reduce a:

$$G(\mathbf{r}) = \frac{\partial B_y(\mathbf{r})}{\partial z}. \quad (33)$$

Para calcular la función de sensibilidad de la configuración Mallinson en el magnetómetro de muestra vibrante usamos la relación de Biot-Savart [16]:

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c} \oint \frac{I d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{r^3}, \quad (34)$$

donde I es la corriente que pasa en cada bobina, $d\mathbf{l}$ es el vector diferencial sobre el contorno del circuito de cada espira y $\mathbf{r}$ es el vector desplazamiento desde el elemento de cable al origen del sistema de coordenadas.

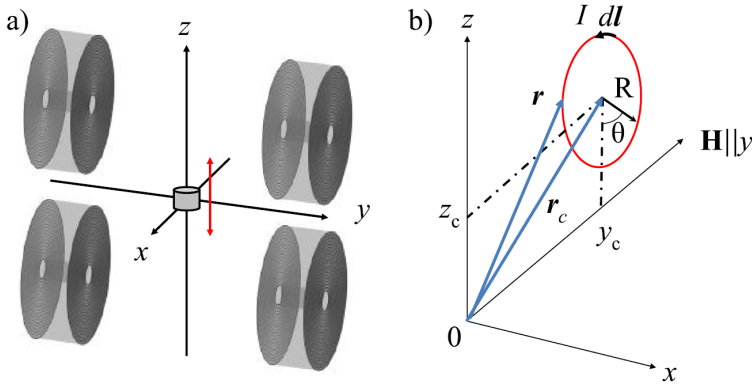


Figura 12: Sist. de coordenadas que describe la orientación relativa entre el eje de las bobinas y la dirección de oscilación de la muestra. El campo es aplicado es a lo largo del eje y y el movimiento de la muestra es a lo largo del eje z (flecha roja). b) Sist. de coordenadas y vectores usados para el cálculo del campo en la posición de la muestra. Las separaciones verticales y horizontales del centro de las bobinas con respecto a los ejes z y y están denotados por z_c y y_c respectivamente.

Para calcular el campo magnético, consideramos que el vector desde el origen (donde se ubica la muestra) al centro de las bobinas tiene coordenadas $\mathbf{r}_c = (0, y_c, z_c)$ y el vector que determina el contorno externo de la bobina (en el plano xz) es $\mathbf{r}_e = (R \sin \theta, 0, -R \cos \theta)$. El vector que describe la posición de un punto en un contorno del circuito está dado por $\mathbf{r} = -(\mathbf{r}_c + \mathbf{r}_e) = -(R \sin \theta, y_c, z_c - R \cos \theta)$. El vector diferencial $d\mathbf{l}$ fue calculado a partir de la derivada de $\mathbf{r}_e$ con respecto a θ . Por lo tanto, el producto vectorial de la Eq. 34 está dado por $d\mathbf{l} \times \mathbf{r} = (y_c R \sin \theta, z_c R \cos \theta - R^2, y_c R \cos \theta) d\theta$. Entonces, la integral de la ecuación 34 resulta en una integral angular desde 0 a 2π :

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c} \int_0^{2\pi} \frac{(y_c R \sin \theta, z_c R \cos \theta - R^2, y_c R \cos \theta)}{(R^2 + y_c^2 + z_c^2 - 2z_c R \cos \theta)^{3/2}} d\theta. \quad (35)$$

De acuerdo a la ecuación 33, para determinar la función de sensibilidad es necesario calcular la componente y del campo magnético $\mathbf{B}$:

$$B_y = \frac{1}{c} \int_0^{2\pi} \frac{z_c R \cos \theta - R^2}{(R^2 + y_c^2 + z_c^2 - 2z_c R \cos \theta)^{3/2}} d\theta. \quad (36)$$

Para calcular la sensibilidad de la bobina completa, debemos añadir la contribución de todas las espira. Por lo tanto, una expresión más generalizada para la función de sensibilidad en cada bobina está dada por la siguiente expresión:

$$G(\mathbf{r}) = \frac{I}{c} \sum_{m=0}^{n_s} \sum_{n=0}^{n_l} \frac{\partial}{\partial z_c} \int_0^{2\pi} \frac{z_c (R_{int} + md \cos \theta) - (R_{int} + md)^2}{[(R_{int} + md)^2 + (y_c + nd)^2 + z_c^2 - 2z_c (R_{int} + md) \cos \theta]^{3/2}} d\theta, \quad (37)$$

donde hemos considerado d como el diámetro del alambre, n_l es el número de espiras para armar un solenoide y n_s es el número de cáscaras de solenoides que forman el arreglo de bobinas completo.

De la ecuación 37 notamos que la primera suma recorre las bobinas axialmente, tal que $n_l d$ es la longitud de la bobina. La segunda suma varía el radio en la integral de tal forma que empieza en r_{int} y termina en $r_{int} + n_s d = R_{ext}$. Es importante notar que los límites de integración dependen de la bobina que se está considerando. La geometría de Mallinson requiere que las 4 bobinas balanceadas sean bobinadas en serie y en oposición [6], para obtener un valor máximo del voltaje inducido y más importante minimizar la respuesta electrica de las bobinas al electroimán o a señales externas. En este modelo, los límites de integración son determinados por la dirección de corriente en cada bobina.

Para estimar la derivada de B_y con respecto a z se calculó la integral en 37 evaluada en $z = z_c \pm \delta z$ para estimar numericamente la función de sensibilidad según:

$$G(\mathbf{r}) = \frac{\partial B_y(\mathbf{r})}{\partial z} \sim \frac{B_{y+} - B_{y-}}{2\delta z}, \quad (38)$$

donde B_{y+} y B_{y-} corresponden a la integral evaluada en $z_c + \delta z$ y $z_c - \delta z$ respectivamente. Estos cálculos nos permitirán obtener la función de sensibilidad para distintas configuraciones de Mallinson, además nos permitirá determinar no solo las dimensiones óptimas de las bobinas sino también la influencia de la posición relativa entre las bobinas, los radios internos y externos en la función de sensibilidad. Para realizar los cálculos se desarrolló un código en Python.

3.3.1. Influencia de la separación de las bobinas en los ejes y y z

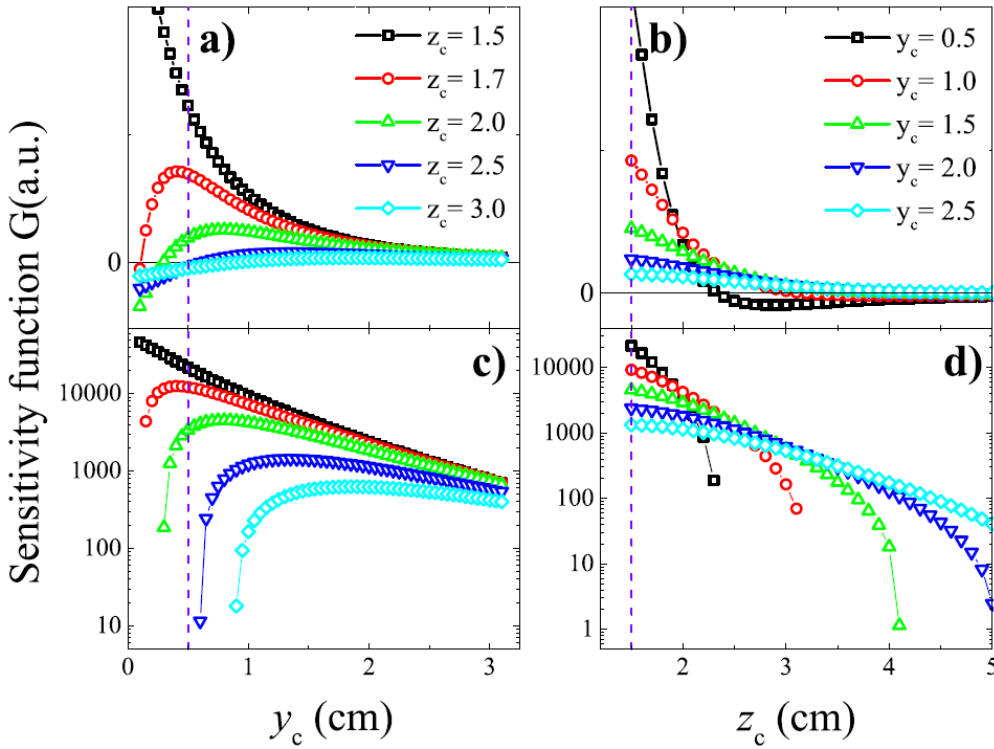


Figura 13: a) Sensibilidad en función de la separación y_c de las bobinas del eje y para diferentes valores de z_c . La línea discontinua vertical indica el límite de la región en el eje y donde se coloca la muestra. Las unidades de la función de sensibilidad son Gauss/cm. b) Sensibilidad en función de la separación del eje z de las bobinas z_c para diferentes valores de y_c . La línea vertical discontinua indica que el espacio vertical entre las bobinas es cero, debido a su radio externo $z_c = 1.5$ cm. c) Gráfica log-lineal de $G(\mathbf{r})$ en función de la separación del eje y para diferentes valores de z_c . d) Gráfica log-lineal de $G(\mathbf{r})$ en función de la separación del eje z para diferentes valores de y_c .

El cálculo de las Ecs. 37 y 38 nos permiten determinar los valores máximos de la sensibilidad en función de la separación y y z de las bobinas. La Fig. 13 muestra la influencia de la separación de las bobinas en ambos ejes etiquetados como y_c y z_c , de acuerdo con el sistema de coordenadas que se muestra en la Fig. 12b. Es importante notar que la separación del eje y está limitada por el *gap* que existe para posicionar la muestra, alrededor de 1 o 2 cm en la mayoría de los casos. Para los cálculos hemos considerado un radio exterior de las espiras de 1,5 cm, que limita la separación vertical (z_c).

Por un lado, en la Fig. 13a se representa gráficamente la función de sensibilidad de la configuración de las bobinas en función de la separación horizontal y_c para diferentes valores de z_c . Como se esperaba, en el caso de un espacio vertical cero entre las bobinas, correspondiente a un valor de $z_c = 1.5$ cm, hay un aumento notable de la función de sensibilidad, que decrece rápidamente a medida que aumenta el valor de z_c . Por otra parte, la dependencia de la separación vertical de la función de sensibilidad de las bobinas (Fig. 13b) también muestra un aumento a medida que disminuimos la separación del centro de las bobinas y el eje y . Este resultado verifica que una mayor sensibilidad de la función se puede lograr a medida que acercamos a los pares de bobinas en el eje y . Las Fig. 13a y 13b) también muestran que la función de sensibilidad también puede tomar valores negativos. Este comportamiento de la función de sensibilidad es una consecuencia de la distribución espacial del campo disperso de la muestra, que en algunos casos induce un cambio del sentido de la corriente en las bobinas. La Fig. 13c, que muestra la función de sensibilidad en una gráfica log-lineal, evidenció que decae a través de 4 órdenes de magnitud para distintas separaciones del eje y de las bobinas por debajo de 1 cm para los diferentes valores de z_c . Sin embargo, para los valores seleccionados de y_c , la función de sensibilidad no cambia de la misma manera para la separación del eje z , debido a $G(r)$ rápidamente cae a cero como se muestra en la Fig. 13d. Nuestros resultados concuerdan con cálculos previos realizados por otros autores que también muestran el mismo comportamiento de la función de sensibilidad [9].

3.3.2. Influencia de los radios externos e internos de las bobinas en la función de sensibilidad

Simulaciones numéricas variando el radio interno y externo de las bobinas también se realizaron. Como se mencionó anteriormente, el parámetro de radio interno r_{int} se incluyó en el cálculo de la función de sensibilidad en la ecuación 37. La Fig. 14 muestra la sensibilidad en función del radio exterior de las bobinas para diferentes valores de radio interno r_{int} . Las simulaciones revelaron que la función de sensibilidad aumenta hasta un máximo valor de $G(r)$ alrededor de $R_{ext} = 3.5$ cm. Este valor máximo de la sensibilidad puede explicarse por la dependencia $1/R^2$ de la integral en la ecuación 36. Como era de esperar, también observamos en la Fig. 13 que para valores más pequeños que el radio externo, la función de sensibilidad aumenta a medida que disminuye el radio interno. De acuerdo con los resultados sobre la influencia de los radios internos y radio externo de las bobinas y también de la separación vertical y horizontal en la función de sensibilidad es posible determinar las dimensiones óptimas y la ubicación de las bobinas captadoras para el arreglo de bobinas del magnetómetro de muestra vibrante .

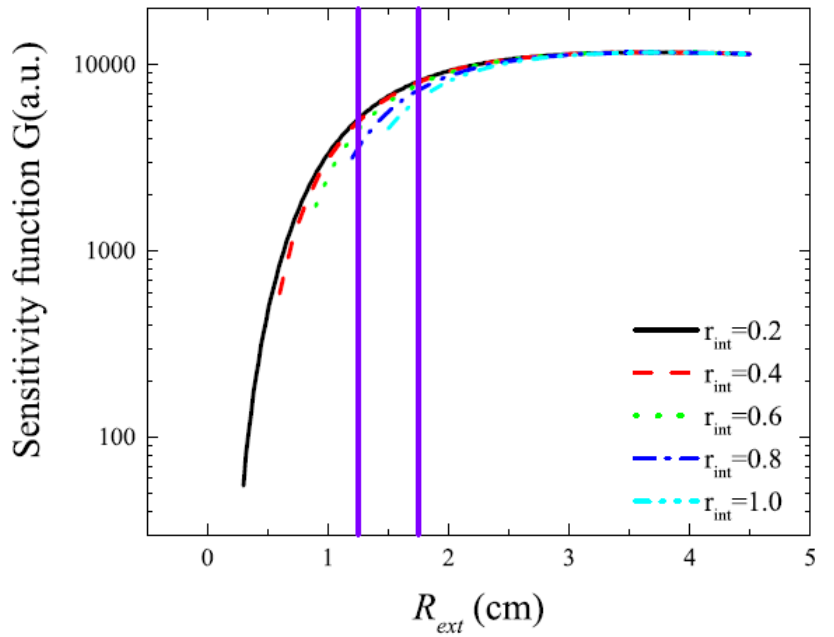


Figura 14: Función de sensibilidad en función del radio externo para distintos valores de radio interno r_{int} de las bobinas detectoras.

Referencias

- [1] Niazi, A., Poddar, P. & Rastogi, A. A precision, low-cost vibrating sample magnetometer. *Current Science* **79**, 99–109 (2000).
- [2] Foner, S. Vibrating sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments* **27**, 548–548 (1956). URL <https://doi.org/10.1063/1.1715636>.
- [3] Foner, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments* **30**, 548–557 (1959). URL <https://doi.org/10.1063/1.1716679>.
- [4] *Diamagnetism and Paramagnetism*, chap. 3, 87–114 (John Wiley and Sons, Ltd, 2008). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470386323.ch3>.
- [5] Buschow, K. & R, B. Physics of magnetism and magnetic materials **7** (2003).
- [6] Mallinson, J. Magnetometer coils and reciprocity. *Journal of Applied Physics* **37**, 2514–2515 (1966). URL <https://doi.org/10.1063/1.1708848>.
- [7] Zieba, A. & Foner, S. Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers. *Review of Scientific Instruments* **53**, 1344–1354 (1982). URL <https://doi.org/10.1063/1.1137182>.
- [8] Bernards, J. P. C. Design of a detection coil system for a biaxial vibrating sample magnetometer and some applications. *Review of Scientific Instruments* **64**, 1918–1930 (1993). URL <https://doi.org/10.1063/1.1143977>.
- [9] Xu, X., Sun, A., Jin, X., Fan, H. & Yao, X. Method for calculating the induced voltage in a vibrating sample magnetometer detection coil system. *Review of Scientific Instruments* **67**, 3914–3923 (1996). URL <https://doi.org/10.1063/1.1147292>.
- [10] Bowden, G. J. Detection coil systems for vibrating sample magnetometers. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **5**, 1115–1119 (1972).
- [11] Arfken, G. B., Weber, H. J. & Harris, F. E. Chapter 18 - more special functions. In Arfken, G. B., Weber, H. J. & Harris, F. E. (eds.) *Mathematical Methods for Physicists (Seventh Edition)*, 871–933 (Academic Press, Boston, 2013), seventh edition edn. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123846549000189>.
- [12] Bragg, E. E. & Seehra, M. S. Analysis of induced EMF in vibrating-sample magnetometers. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **9**, 216–223 (1976). URL <https://doi.org/10.1088/0022-3735/9/3/020>.
- [13] Pacyna, A. W. General theory of the signal induced in a vibrating magnetometer. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **15**, 663–669 (1982). URL <https://doi.org/10.1088/0022-3735/15/6/014>.
- [14] Pacyna, A. W. & Ruebenbauer, K. General theory of a vibrating magnetometer with extended coils. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **17**, 141–154 (1984). URL <https://doi.org/10.1088/0022-3735/17/2/016>.
- [15] Garrett, M. W. Thick cylindrical coil systems for strong magnetic fields with field or gradient homogeneities of the 6th to 20th order. *Journal of Applied Physics* **38**, 2563–2586 (1967). URL <https://doi.org/10.1063/1.1709950>.
- [16] Jordán, D. *et al.* Detection of magnetic moment in thin films with a home-made vibrating sample magnetometer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **456**, 56–61 (2018). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885317333413>.