

# RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 06/03/2020.

Universidade Estadual Paulista  
“Júlio de Mesquita Filho”  
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM

**DANILO OKIMOTO**

**DINÂMICA DE VÓRTICES EM SUPERCONDUTORES  
MESOSCÓPICOS COM REDE DE CENTROS DE  
APRISIONAMENTO: ESTUDO EM TEMPERATURA  
PRÓXIMA DE  $T_c$  E DIFERENTES TIPOS DE DEFEITOS**

Ilha Solteira  
2018

DANILO OKIMOTO

DINÂMICA DE VÓRTICES EM SUPERCONDUTORES MESOSCÓPICOS  
COM REDE DE CENTROS DE APRISIONAMENTO: ESTUDO EM  
TEMPERATURA PRÓXIMA DE  $T_c$  E DIFERENTES TIPOS DE DEFEITOS

Dissertação apresentada ao programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais  
da Universidade Estadual Paulista como  
parte dos requisitos para a obtenção do  
título de Mestre.

Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY  
Orientador

Ilha Solteira  
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

O41d Okimoto, Danilo.  
Dinâmica de vórtices em supercondutores mesoscópicos com rede de centros de aprisionamento: estudo em temperatura próxima de  $T_c$  e diferentes tipos de defeitos / Danilo Okimoto. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018  
85 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2018

Orientador: Rafael Zadorosny  
Inclui bibliografia

1. TDGL. 2. Centros de pinning. 3. Supercondutores mesoscópicos.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: DINÂMICA DE VÓRTICES EM SUPERCONDUTORES MESOSCÓPICOS COM REDE REGULAR DE CENTROS DE APRISIONAMENTO: ESTUDO EM TEMPERATURA PRÓXIMA DE  $T_c$  E DIFERENTES TIPOS DE DEFEITOS

AUTOR: DANILO OKIMOTO

ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO  
Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru

Ilha Solteira, 06 de março de 2018

*Dedico este trabalho aos meus pais  
Maria Kimie e Tadashi, e à minha  
amada Alice, por todo amor, apoio e  
companheirismo.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder força e discernimento para trilhar sempre o melhor caminho. Obrigado por ser minha fonte de força e coragem para superar todas as dificuldades

Agraço aos meus pais Tadashi Okimoto e Maria Kimie, por estarem sempre presentes em minha vida, tornando-a próspera e feliz. Obrigado pelo apoio e amor incondicional.

Agradeço à minha amiga e namorada Alice Presotto, por estar ao meu lado desde a graduação. Obrigado por ocupar o lugar mais especial na minha vida, o lugar da pessoa amada. Seu apoio é imprescindível para meu crescimento.

Agradeço ao meu amigo e colega de grupo Elwis Carlos, pelo incentivo e apoio quando tudo parecia complicado, e por acreditar e se preocupar com minha pesquisa. Obrigado por todo apoio desempenhado nos últimos anos.

Agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Dr. Rafael Zadorosny, pelas conversas, ensinamentos, e conselhos, durante os anos de orientação na IC e no mestrado. Obrigado por acreditar na minha capacidade.

Agradeço aos meus colegas do grupo GSMA, Alice, Elwis e Vinícius, pelas conversas, aprendizagens e pelos momentos de alegria que convivemos juntos no departamento e nos congressos.

Agradeço a banca examinadora por aceitar avaliar este trabalho.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo apoio financeiro.

Não importa aonde você parou... Em que momento da vida você cansou... O que importa é que sempre é possível e necessário "Recomeçar". Recomeçar é dar uma chance a si mesmo... É renovar as esperanças na vida e o mais importante... Acreditar em você de novo.

Carlos Drummond de Andrade



# Resumo

O estudo de materiais supercondutores (SCs) em escalas nanométricas tem se destacado na área da Física de Matéria Condensada nas últimas décadas. O foco tem-se dado aos estudos das propriedades elétricas e magnéticas desses materiais, além da intensificação do desenvolvimento de técnicas para a produção e manipulação em nanoescala. Nos ditos supercondutores mesoscópicos, efeitos de confinamento influenciam na dinâmica de vórtices, ocasionando, inclusive, estados de vórtices múltiplos e de vórtices gigantes. Neste trabalho, usamos a teoria de Ginzburg-Landau para estudar supercondutores mesoscópicos com uma rede de defeitos. Foram analisados o comportamento magnético das amostras para dois tipos diferentes de defeitos, sendo eles, buracos que transpassam o material (antidots, ADs) e buracos com uma fina camada supercondutora (Blind Holes, BHs). As amostras foram expostas a campos externos variáveis e o loop de histerese das mesmas foi levantado. Os sistemas foram simulados com temperatura  $T = 0,9T_c$ , e possuindo geometria quadrada de tamanho lateral  $L = 54 \xi(0)$ , defeitos também quadrados de lado  $l = 2\xi(0)$  e espaçados por  $2\xi(0)$ . Nestas condições, efeitos de confinamento são muito fortes, inclusive devido ao tamanho dos vórtices, cujo  $\xi(T = 0,9)$  é aproximadamente  $3\xi(0)$ . Com isso, há pouca diferença no comportamento global das diferentes amostras, contudo, a dinâmica de vórtices é alterada devida à natureza distinta entre ADs e BHs. Outro fato interessante é que, sendo os vórtices muito grandes, os defeitos, embora tenham influência sobre eles, não são efetivos em seu aprisionamento, principalmente durante a primeira penetração. Com isso, em campo nulo, a magnetização das amostras é nula.

# Abstract

The study of superconducting materials (SCs) in nanometric scales has been outstanding in the area of Condensed Matter Physics in the last decades. The focus has been given to the study of the electrical and magnetic properties of the materials, besides the intensification of the development of techniques for nanoscale production and manipulation. In the so-called mesoscopic superconductors, confinement effects influence the dynamics of vortices, including multiple vortices states and giant vortices. In this work, we use the Ginzburg-Landau theory to study mesoscopic superconductors with an array of defects. The magnetic behavior of the samples was analyzed for two different types of defects: holes that pass through the material (antidots, ADs) and holes with a thin superconducting layer (Blind Holes, BHs). The samples were exposed to variable external fields and the hysteresis loop of the samples had been studied. The system were simulated with temperature  $T = 0,9T_c$ , and a square geometry with lateral size  $L = 54 \xi(0)$ , square defects with lateral size  $l = 2\xi(0)$  and spaced by  $2\xi(0)$ . Under these conditions, confinement effects are very strong, including due to the size of the vortices, whose  $\xi(T = 0,9)$  is approximately  $3\xi(0)$ . So, there is little difference in the overall behavior of the different samples, however, the vortex dynamics is altered due to the distinct nature of ADs and BHs. Another interesting fact is that, since the vortices are very large, the defects, although they have an influence on them, are not effective in their imprisonment, especially during the first penetration. Thus, in the null field, the magnetization of the samples is zero.

# Sumário

1. Introdução .....	11
2. A supercondutividade e seus aspectos .....	14
2.1 Resistividade Nula .....	14
2.2 Efeito Meissner .....	15
3. Supercondutividade.....	18
3.1 Equações de London .....	18
3.2 Teoria de Ginzburg-Landau .....	20
3.3 O comprimento de coerência .....	25
3.4 A profundidade de penetração magnética .....	28
3.5 Quantização do fluxo .....	29
3.6 Supercondutores Tipo I e Tipo II .....	31
4. Supercondutores Mesoscópicos .....	35
4.1 Estado de vórtices.....	35
4.2 Dinâmica de Vórtices .....	36
4.3 Centros de Pinning.....	38
5. Formalismo Teórico.....	40
5.1. Equações TDGL.....	40
5.2. Unidades Reduzidas .....	40
5.3. Invariância de Calibre .....	41
5.4. Campos Auxiliares .....	42
5.5. Condições de Contorno .....	44
5.6. Resolução da TDGL por método numérico .....	45
5.6.1. Malha de discretização .....	45
5.6.2. Discretização da Primeira Equação TDGL .....	47
5.6.3. Discretização da Segunda Equação TDGL .....	48
5.6.4. Cálculo da magnetização e da voltagem .....	50
6. Resultados .....	53
6.1 Curvas da Magnetização .....	54
6.2. Loop magnetização $M(H) - H(up)$ .....	56
6.3. Loop magnetização $M(H) - H(down)$ .....	70
Conclusão .....	81
Referências .....	83

# 1. Introdução

Em um panorama geral, o fenômeno da supercondutividade aqui em destaque, foi primeiramente relatado em 1911 pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes em seu laboratório em Leiden na Holanda. A descoberta da supercondutividade como resultado de experimentos só foi possível porque três anos antes, em 1908, Onnes havia liquefeito, pela primeira vez, o hélio. A partir de então, baixíssimas temperaturas, abaixo do ponto de liquefação do hélio (4,2K), ficaram acessíveis experimentalmente. Com sua primeira descoberta, Onnes passou a estudar a resistência elétrica de vários metais em função da temperatura e, por meio de um experimento, acabou por verificar que a resistência elétrica de uma amostra de mercúrio caía abruptamente a zero quando resfriada abaixo de 4,2K. Temperatura esta denominada de temperatura crítica  $T_c$ , cujo valor é característico de cada material, [1, 2, 3].

Outro marco no estudo da supercondutividade, veio anos mais tarde, em 1933, quando dois físicos alemães, Meissner e Ochsenfeld observaram que os supercondutores expulsavam todo o fluxo magnético de seu interior, evidenciando assim um diamagnetismo perfeito. Esse fenômeno, ficou conhecido como Efeito Meissner, sendo importante para o entendimento da diferença entre um condutor perfeito e um supercondutor. Dessa forma, a supercondutividade foi considerada como um novo estado da matéria [3, 4].

Em meio a tantas descobertas, em 1935, os irmãos ingleses Fritz e Hans London desenvolveram uma teoria que explicava algumas observações do fenômeno da supercondutividade [5]. Tomando como base as equações de Maxwell, tal teoria possibilitou entender as propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores (SCs), visto que, o modelo clássico desenvolvido por London baseou-se na descrição da ausência de campo magnético no interior de um material supercondutor. As equações de London são complementares às equações de Maxwell [3].

Enquanto a teoria de London explicava as propriedades eletrodinâmicas do estado supercondutor, no ano de 1950, Vitaly Ginzburg e Lev Landau desenvolveram uma importante descrição macroscópica para os SCs, em que explicavam as propriedades termodinâmicas da transição entre o estado normal

e o supercondutor na presença de campo magnético. Essa descrição fenomenológica é uma adaptação da teoria das transições de fase de segunda ordem de Landau [6, 7].

Foi então que, em 1957, John Bardeen, Leon Cooper e John Robert Schrieffer apresentaram uma teoria extremamente complexa, mas capaz de explicar microscopicamente o fenômeno da supercondutividade e dar fundamento à teoria de London e à de Ginzburg-Landau [3]. Esta teoria, que ficou conhecida como BCS, devido aos nomes de seus descobridores, explica os mecanismos quânticos responsáveis pela supercondutividade, ou seja, explica como o material se torna supercondutor [8]. No ano anterior, havia sido introduzido por Cooper o conceito de pares de Cooper, que são os portadores de carga dos supercondutores. Cabe ressaltar que, segundo a teoria, cada par é formado por dois elétrons cuja interação, fortemente mediada pelos fônons da rede, é atrativa. Essa é uma das bases da teoria BCS [9].

A partir de então, diversos trabalhos na área da supercondutividade possibilitaram o descobrimento de vários materiais supercondutores e fenômenos físicos. Exemplos mais atuais são as cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica (*High  $T_c$ 's*).

Nas últimas décadas, tem-se explorado os estudos de supercondutores com rede de centros de aprisionamento, pois estes reduzem a mobilidade dos vórtices e como resultado, seus efeitos dissipativos [10]. Diante destas características, Berdiyrov, Baleus, Milosevic e Peeters [11, 12, 13] estudaram a configuração de vórtices em amostras supercondutoras mesoscópicas, e como os parâmetros críticos, o tamanho e a geometria da amostra influenciam na dinâmica de vórtices [14]. Contudo, se uma rede com distribuições de centros de aprisionamento for inserida na amostra, esta irá impor sua própria simetria à estrutura do vórtice [15, 16].

Em estudos mais recentes Milosevic e Peeters [17] mostraram como um quantum de fluxo magnético pode ser manipulado em um filme supercondutor com uma rede de Blind Holes. Tal estudo pode servir com um elemento básico de memória onde a posição do vórtice numa rede de centro de pinning define uma combinação desejada de  $n$  bits de informação.

Dentro do estado da arte apresentado, nesse trabalho estudamos a dinâmica de vórtices em dois tipos de amostras supercondutoras mesoscópicas,

em uma delas foram considerados 36 buracos que transpassam o material (Anti Dots (ADs)), e na outra 36 Blind Hole (BHs), ou seja, buracos que mantêm uma camada supercondutora mais fina.

Analisamos para ambas as amostras, seus comportamentos magnéticos ciclando o campo aplicado sobre elas. Assim, tanto a entrada, quanto a saída dos vórtices e sua interação com os diferentes tipos de defeitos foram estudadas.

Este trabalho está organizado da seguinte forma. No Capítulo 2 descrevemos brevemente as principais características dos supercondutores, no Capítulo 3, apresentamos as teorias fenomenológicas da supercondutividade com foco na teoria de Ginzburg-Landau; no Capítulo 4, discutimos sobre os supercondutores mesoscópicos com centros de pinning e a dinâmica de vórtices; no Capítulo 5, apresentamos o formalismo teórico com a Teoria de Ginzburg-Landau dependente do tempo, bem como a malha de discretização utilizada para a simulação das amostras supercondutoras. Finalmente, no capítulo 6 são apresentados os resultados deste trabalho e as discussões que nos permitem chegar às conclusões descritas no último capítulo.

## Conclusão

Neste trabalho estudamos a dinâmica de vórtices em sistemas supercondutores com distribuição regular de ADs e BHs. A influência desses diferentes tipos de defeitos sobre os quanta de fluxo magnético nucleados na amostra foi investigada. Buscou-se, então, identificar a existência de um possível aprisionamento efetivo dos vórtices sob altas temperaturas ( $T=0.9T_c$ ). Os estudos foram conduzidos com as amostras sob um campo magnético externo variável analisando seus comportamentos ao longo do loop de histerese.

Verificamos que as duas redes de defeitos inseridas no sistema supercondutor não forneceram uma força de aprisionamento efetiva sobre os vórtices durante todo o loop do campo aplicado. Tal verificação se deu pelo fato de que todos os vórtices nucleados foram expulsos do sistema ao atingir-se a condição de campo externo nulo. Tal efeito está relacionado à temperatura que aumenta o do vórtice deixando-o muito maior do que o centro de aprisionamento.

No que diz respeito ao comportamento das curvas  $V(t)$ ,  $M(t)$  e  $E(t)$ , este é distinto se comparado com a penetração de vórtices (para campos crescentes,  $H(up)$ ) com a saída dos mesmos (para campos decrescentes,  $H(down)$ ). Sendo assim, faremos considerações distintas a seguir.

### **$H(up)$**

Em alguns casos, enquanto as curvas  $V(t)$  e  $M(t)$  apresentaram dois picos, a  $E(t)$  não. Isso se deve ao fato de que, enquanto as duas primeiras são sensíveis à movimentação dos vórtices, a energia livre do sistema só depende, basicamente, de estados estacionários consecutivos. Adicionalmente, o primeiro pico, e mais intenso, está sempre relacionado à entrada de vórtices na amostra, e o segundo indica movimentação interna dos mesmos. Essa movimentação interna é bastante evidente nas amostras com ADs, o que nos leva a propor a mesma explicação para o caso com BHs. As diferenças entre as curvas dos diferentes centros de pinning está relacionada à natureza dos mesmos, ou seja, enquanto que o ADs são definidos pela ausência de supercondutor, os BHs são constituídos por supercondutores de menor  $T_c$ , ou seja, degradados com relação

à matriz, contudo, neles há variações do parâmetro de ordem assim como correntes fluem pelo seu interior.

O valor de pico de  $V(t)$  ao longo da dinâmica de não equilíbrio, depende da quantidade de vórtices que se movimentam pelo mar supercondutor, já que o mesmo está associado a um processo dissipativo.

### ***H(down)***

Tanto na penetração quanto na expulsão dos vórtices, o valor mais intenso de  $V(t)$  é devido ao movimento viscoso dos mesmos. Seu valor de pico também depende da quantidade de vórtices que se movimentam pelo sistema. Para alguns estados de vórtices, a voltagem apresentou um pico secundário porém, de sinal oposto ao seu pico mais intenso. Tal comportamento está relacionado com a relaxação do parâmetro de ordem (como mostrado na Ref.999) que, possivelmente, gera uma inversão da circulação das correntes supercondutoras, em algum ponto da amostra no instante em que o vórtice está saindo. Contudo, nas nossas simulações, não pudemos identificar essa inversão. Vale ressaltar que o tempo em que ocorre a inversão do sinal de  $V(t)$  corresponde ao valor de pico da curva  $M(t)$ , o que corrobora com nossa interpretação de inversão de sinal.

Apesar de, em altas temperaturas, não haver eficiência dos ADs e dos BHs no aprisionamento de vórtices, a característica distinta entre eles acarreta em dinâmicas de vórtices também distintas. Assim, um próximo passo nessa linha de pesquisa é fazer o mesmo estudo para temperaturas menores e/ou amostras e centros de pinning maiores e relacionar a maior ou menor eficiência de aprisionamento com a dinâmica dos vórtices e com a funções-resposta  $M(t)$  e  $V(t)$ .



# Referências

- [1] Dirk van Delft, "Freezing physics: Heike Kamerling Onnes and the quest for cold," Editaknaw, Amsterdam, the Netherlands (2007).
- [2] F. Oestermann, Supercondutividade: Uma proposta de inserção no ensino médio, Porto Alegre: Instituto de Física - UFRGS, (1998).
- [3] P. Pureur, "Supercondutividade e Materiais Supercondutores," Porto Alegre: Instituto de Física - UFRGS, 2004.
- [4] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, 21, 787 (1933).
- [5] F. London and H. London, "The electromagnetic equations of the superconductor. Proceedings of the Royal Society of London,," Series A, *Mathematical and Physical Sciences*, 149(866):71, (1935).
- [6] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 20, 1064 (1950).
- [7] M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity," Dover Publications, Inc., New York, USA, ed.2 (2004).
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 108, 1175 (1957).
- [9] Leon N. Cooper, *Phys. Rev.* 104, 1189, (1956).
- [10] I. A. Sadovskyy, et al. , Effect of hexagonal patterned arrays and defect geometry on the critical current of superconducting films. *Phys. Rev. B*, 95, 075303 (2017).
- [11] B. J. Baelus, F. M. Peeters, and V. A. Schweigert, *Phys. Rev. B* 63, 144517 (2001).
- [12] B. J. Baelus, F. M. Peeters, and V. A. Schweigert, *Phys. Rev. B* 61, 9734 (2000).
- [13] G. R. Berdiyrov, B. J. Baelus, M. V. Milošević, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* 68 174521 (2003).
- [14] G. R. Berdiyrov, M. V. Milošević, B. J. Baelus and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* 70 024508 (2004).
- [15] G. R. Berdiyrov, M. V. Milošević, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* 74 174512 (2006).

- [16] G. R. Berdiyrov, M. V. Milošević, and F. M. Peeters, Phys. Rev. B 76 134508 (2007), Phys. Rev. B 76 134508 (2007).
- [17] M. V. Milošević, F. M. Peeters, Applied Phys. Letters 96 192501 (2010)
- [18] C. P. Poole Jr, H. A. Farach and R. J. Creswick, Superconductivity, Academic Press, San Diego, USA (1995).
- [19] DUARTE, Elwis Carlos Sartorelli. Influência de uma fenda na dinâmica de vórtices utilizando a teoria de Ginzburg-Landau dependente do tempo. , Dissertação Mestrado, UNESP Ilha Solteira (2013).
- [20] Alice Presotto, Efeitos de campos magnéticos externos e de correntes de transporte na dinamica de vortices em uma constricção mesoscópica. Dissertação Mestrado, UNESP Ilha Solteira, (2017).
- [21] Cohen-Tannoudji, C, Diu B. ,Laloe F., Quantum Mechanics, 2 ed. Paris-France: John Wiley & Sons, Volume I, 898p 1977.
- [22] G. B. Arfken, H. J. Weber, Física Matemática: métodos matemáticos para engenharia e física, Rio de Janeiro: Elsevier: Campus, 2007.
- [23] V. V. Moshchalkov, M. Baert, V. V. Metlushko, E. Rosseel, M. J. Van Bael, and K. Temst, Magnetization of multiple-quanta vortex lattices, Phys. Rev. B, Vol. 54, n10 1996.
- [24] ABRIKOSOV, A.A. On the magnetic properties of superconductors of the second group. Sov. Phys. – JETP, New York, v. 5, n. 6, p.1174-1182, 1957.
- [25] M. Motta, Flux avalanches in patterned superconducting thin filmes: ac susceptibility, morphology and related studies, Tese Doutorado, UFSCar São Carlos, (2013).
- [26] J. B. Ketterson. and S. N. Song, “Superconductivity,” Cambridge, University Press, (1999).
- [27] Rafael Zadorosny, “Interação da matéria de vórtices com estruturas de defeitos: Detecção das primeiras penetrações,” Tese de Doutorado, UFSCar São Carlos (2009).
- [28] B. J. Baelus and F. M. Peeters, Phys. Rev. B, 65 104515, (2002).
- [29] R. Zadorosny, E. Sardella, A. L. Malvezzi, P. N. Lisboa Filho, and W. A. Ortiz., Phys. Rev. B 85, 214511 (2012).
- [30] Lance Horng, et al. Experimental and simulation study of pinning phenomena in superconductors with regular composite pinning arrays. Journal of Applied Physics, 113, 17E118, (2013).

- [31] K. Harada, O. Kamimura, H. Kasai, T. Matsuda, A. Tonomura, V. V. Moshchalkov, *Science* 274, 1167 (1996).
- [32] A. V. Silhanek, L. Van Look, R. Jonckheere, B. Y. Zhu, S. Raedts and V. V., *Phys. Rev. B* 72, 014507 (2005).
- [33] L. Van Look, et al., Anisotropic vortex pinning in superconductors with a square array of rectangular submicron holes, *Phys. Rev. B*, 66, 214511 (2002).
- [34] G. R. Berdiyrov, M. V. Milošević, and F. M. Peeters, Composite vortex ordering in superconducting films with arrays of blind holes. *New Journal of Physics* 11 013025 (2009).
- [35] A. Schmid, *Phys. Kondens. Mater.* 5, 302 (1966).