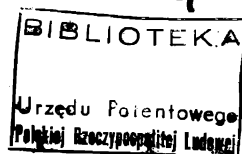




6017 33/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44461

Kl. 42 c, 43

Commissariat à l'Energie Atomique

Paryż, Francja

Sposób mierzenia słabego pola magnetycznego oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

Patent trwa od dnia 2 kwietnia 1958 r.

Pierwszeństwo: 6 kwietnia 1957 r. dla zastrz. 1—6;

1 czerwca 1957 r. dla zastrz. 14—18 (Francja).

Wiadomo, że jądra mają moment pędu $\vec{R}$ (odpowiadający wewnętrznemu wirowaniu magnetycznemu) oraz dipolowy moment magnetyczny $\vec{\mu} = \gamma \vec{R}$ (co pokazuje, że jądra zachowują się tak, jakby były małymi magnesami). Na skutek tego, gdy jądro atomowe, którego moment pędu i moment magnetyczny nie są zerami, zostanie umieszczone w jednorodnym polu magnetycznym $\vec{H}$ o natężeniu H , takim jak pole magnetyczne ziemskie, to będzie ono wykonywać ruch precesji, której częstość F , nazywana częstością Larmora, jest dana za pomocą wzoru:

$$F = \gamma \frac{H}{2\pi} \quad (1)$$

gdzie γ jest na ogół nazywane stosunkiem żyromagnetycznym. Precesja ta, która jest analo-

giczna do ruchu precesji, jaki wykonuje żyroskop wprawiony w szybkie wirowanie w polu powszechnego ciężenia, jest spowodowana działaniem wypadkowego momentu obrotowego, wynikającego z wzajemnego oddziaływania pomiędzy jądrowym momentem magnetycznym $\vec{\mu}$ i zewnętrznym polem magnetycznym $\vec{H}$ (momentu obrotowego, który odpowiada momentowi obrotowemu ciężenia, wynikającemu z wzajemnego oddziaływania ciężaru żyroskopu i pola powszechnego ciężenia) na jądrowy moment pędu $\vec{R}$ (wynikający z wirowania jądra dokoła swej osi, które odpowiada ruchowi dokoła własnej osi żyroskopu).

Jeżeli ponadto nałoży się wzdłuż osi prostopadłej do pola magnetycznego $\vec{H}$, zmienne pole magnetyczne $\vec{H}_1$, o natężeniu H_1 , nieznacz-

nym w stosunku do natężenia H , i o częstotliwości f_1 , to wytwarza się absorbowanie energii przez jądra, przy czym to absorbowanie wynika z przejścia części jądrowych momentów magnetycznych ze stanu równoległego do pola H do stanu nierównoległego. Absorbowanie to zależy od f_1 , H i H_1 i jest największe, gdy częstotliwość f_1 jest równa częstotliwości Larmora w polu H , tzn. gdy:

$$f_1 = \gamma \frac{H}{2\pi} \quad (1\text{-bis})$$

(warunek jądrowego rezonansu magnetycznego).

Jądra przechodzą zatem z jednego stanu energetycznego do drugiego stanu energetycznego, oddzielonych wzajemnie przez różnicę energii $\Delta E = hf_1$, gdzie h jest stałą Plancka.

Wiadomo zresztą, że dla jądra atomowego, mającego kwantową liczbę spinu I i kwantową liczbę magnetyczną m , różnicę ΔE dwóch poziomów energetycznych, pomiędzy którymi możliwe są przejścia, podaje wzór:

$$\Delta E = \frac{mH}{I}$$

jeżeli nie uwzględnia się wpływu cząstek (inne jądra, elektrony) sąsiednich.

Oczywiście można by również realizować emisję energii o tej samej wartości bezwzględnej, gdyby udało się odchylić część

wektorów μ z położenia nierównoległego, do położenia równoległego do pola H .

Widać zatem, że gdyby absorpcja, wykryta na przykład w cewkach, które służą do wytwarzania pola H_1 , jest największa, to stosu-

$\frac{H}{2\pi}$ nek $f_1 = \frac{H}{2\pi}$ sprawdza się warunek jądrowego rezonansu magnetycznego), a to pozwala wyznaczyć H , mając znane f_1 i γ . Ponieważ dla niektórych jąder wartość γ jest znana z dokładnością rzędu $1/100000$ ($\gamma = 26752 \pm 2 \text{ sek}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$ dla protonu lub jądra wodoru) i ponieważ częstotliwość f_1 może być na ogół mierzona z dokładnością tego samego rzędu, wydaje się teoretycznie możliwe wyznaczanie natężenia H z dokładnością rzędu $1/50000$ i wykrywanie go z ustaloną dokładnością względną jeszcze znacznie większą.

Było już proponowane, na przykład w patencie Stanów Zjednoczonych Am. Płn. nr 2561489, wydanym dnia 24 lipca 1951 na nazwisko Blocha, Alto i Hausena, realizowanie jądrowego rezonansu magnetycznego, bądź do mierzenia pola magnetycznego, zastępując w wymienionych polach jądra atomowe o známym γ (na przykład protony), bądź też do przeprowadzania nie niszczącej materiału analizy chemicznej, umieszczając wzorzec w známym polu magnetycznym o natężeniu H i wyznaczając wartości γ jąder tego wzorca (przy czym γ ma różną wartość dla każdego odmiennego jądra o momencie jądrowym i momencie pędu nie równym zeru).

W tych znanych sposobach, a zwłaszcza w sposobie ujawnionym przez wymieniony wyżej patent Stanów Zjednoczonych Am. Płn., wspomniane jądra atomowe o známym lub nieznanym stosunku żyromagnetycznym, umieszcza się jednocześnie w odpowiednio známym lub nieznanym jednorodnym polu magnetycznym H o natężeniu H , modulowanym sinusoidalnie niską częstotliwością o amplitudzie, która jest małym ułamkiem H oraz w zmien-

nym polu magnetycznym H_1 , prostym do H , uzyskanym za pomocą zwojów o osi prostopadłej do H , przez które przepływa prąd o dużej częstotliwości, przy czym rezonans zostaje

osiągnięty skoro $f_1 = \gamma \frac{H+h'}{2\pi}$, gdzie h' przed-

stawia modulację pola H w chwili rezonansu. Mierzenie H sprowadza się zatem do wyznaczania częstotliwości rezonansu, który może być mierzony za pomocą znanych przyrządów, z dokładnością daleko przewyższającą jedną milionową.

Istnieje jednakże podstawa do odnotowania, że gdy bada się jądrowy rezonans jąder o różnym od zera spinie, to szerokość ΔH pasma rezonansu (spowodowana wpływem sąsiednich cząstek i która rośnie skoro maleje jedno-

rodność pola H w strefie zajmowanej przez wzorzec, zawierający wymienione jądra i skoro maleje ruchliwość jąder, przy czym ta ruchliwość jest o wiele większa w stanie cie-

plim, niż w stanie stałym) oraz stosunek impuls szum na przykład w cewce A demodulującej rezo-

nans i ułożonej swą osią jednocześnie prostopadle do H i H_1 , zmniejszają dokładność pomiaru, na przykład dokładność pola H . Rzeczywiście można napisać, że błąd pomiaru δH określa wzór:

$$\delta H = \frac{\Delta H}{\text{impuls}/\text{szum}} \quad (2)$$

co pokazuje, że istnieje podstawa do zrealizowania jednorodnych pól magnetycznych, przy czym wzorce zawierają jądra w stanie ciekłym (lub ewentualnie gazowym) i intensywne impulsy, tzn. małe δH .

A zatem intensywność impulsu rezonansu szybko maleje wraz z polem magnetycznym, a to przy podanych wyżej sposobach ogranicza zastosowanie jądrowego rezonansu magnetycznego do pól o natężeniu przekraczającym około 10 gausów (lub erstedów).

Bardziej dokładnie, natężenie impulsu jest proporcjonalne do:

$$S = Qvn \gamma^3 H^2 \quad (3)$$

gdzie: Q — współczynnik przepięcia cewki A , v — objętość wzorca, zawierającego jądra atomowe, n — liczba zwojów na cm cewki A .

W rzeczywistości, gdy uwzględni się fakt, że pojemność dostrajania obwodu LC , stosowana dla demodulowania rezonansu, nie może obniżyć się poniżej pewnej wielkości, to rachunek pokazuje, że optymalny impuls, który można demodulować określa wzór:

$$S_{\text{opt}} = Q \sqrt{v \gamma^2 H} \quad (4)$$

W celu uzyskania możliwie najintensywniejszego impulsu, jest zatem interesujące zastosowanie jąder o liczbie kwantowej spinu, dla których stosunek żyromagnetyczny jest możliwie największy. Pomiędzy jądrami atomowymi, właśnie proton (jądro atomu wodoru) ma największy stosunek żyromagnetyczny.

Wiadomo jednakże, że elektrony mają moment magnetyczny, który jest około 666 razy większy niż moment magnetyczny protonu, mają jednakże tę samą liczbę kwantową spinu ($1/2$). Dlatego właśnie spiny elektronowe mają częstość rezonansu, która wynosi 28 MHz w polu o natężeniu 10 gausów, a zatem w tym samym polu częstotliwość spinów protonowych wynosi 42,6 kHz, i to według wzoru (1), wobec tego, że dla elektronu $\gamma = 26752 \times 666$.

Zastanawiano się nad mierzeniem pól magnetycznych za pomocą stosowania częstotliwości rezonansu spinów elektronowych, lecz niestety szerokość pasma rezonansu jest w tym najkorzystniejszym przypadku większa o wiele rzędów wielkości od szerokości pasma rezo-

nansu jądrowego i nie pozwala zatem na pomiar pól tak dokładny, jakiego można by się tu spodziewać i to na skutek istnienia wzoru (2).

Dlatego to właśnie zgodnie z wymienionym wyżej patentem Stanów Zjednoczonych Am. Płn., dla mierzenia w sposób dokładny pól magnetycznych trzeba było zadowolić się skorzystaniem z takiego pasma rezonansu jądrowego, jak na przykład pasmo rezonansu jądrowego wodoru w wodzie, które jest bardzo wąskie i jest jednym z najbardziej intensywnych pasm rezonansu jądrowego. Pomimo wszystko jest ono jednak bardzo mało intensywne w polach magnetycznych o słabym natężeniu. Dlatego to na przykład wzorzec o 10 cm³ zwykłej wody, w polu o natężeniu 10 gausów (częstość 42,6 kHz) nie daje wcale impulsu demodulującego. Oto są właśnie powody, z których wynika że w ten sposób można mierzyć tylko intensywne pola magnetyczne.

W celu zaradzenia tej małej intensywności impulsu rezonansu, do mierzenia pól magnetycznych o małym natężeniu, aż do chwili obecnej stosowano dwa sposoby, a mianowicie:

a) korzystano z bardzo dużych wzorców z demodulatorem o bardzo wąskim paśmie (demodulator typu „lock in = zamykać wewnątrz” opisany na przykład w artykule R. H. Dicke’a: Review of Scientific Instruments nr 17 str. 268, 1946 r.). Pozwoliło to na uzyskanie impulsu ośmiokrotnie większego niż szum tła dla wzorca dwulitrowego wody, umieszczonego w polu magnetycznym ziemskim,

b) polaryzowano uprzednio jądrowe spiny wzorca, przeznaczonego do analizowania, w polu magnetycznym o stosunkowo dużym natężeniu (na przykład 100 gausów), tworzącym duży kąt (na przykład 90°) z magnetycznym polem ziemskim lub innym przeznaczonym do mierzenia polem magnetycznym o małym natężeniu. Pole polaryzujące zostaje nagle usuwane i obserwuje się wówczas swobodną precesję spinów w magnetycznym polu ziemskim. W ten sposób uzyskany impuls rezonansu, z objętości około 1 litra wody, w ziemskim polu magnetycznym, jest wprawdzie wystarczająco intensywny, lecz zużyta energia a zwłaszcza dla uzyskania pola polaryzującego, jak również trudne zagadnienie nagłego usuwania pola, czynią ten sposób kłopotliwym i wymagającym haraczu poważnej aparatury, zarówno z punktu widzenia wymiarów jak też i ceny (patrz na przykład patent Sta-

nów Zjednoczonych Am. Płn. nr 23769 wydany 12 stycznia 1954 r. na nazwisko Russel H. Variana).

Z drugiej strony Overhauser ustalił teoretycznie (Physical Review, tom 91, str. 476 i następne, 1952 r. oraz tom 92, str. 411 i następne, 1953 r.), że nasycenie pasma rezonansu elektrycznego elektronu przewodności w metalu, zwiększyłoby jądrową polaryzację jąder wymienionego metalu, mnożąc ją przez współczynnik, który może przekroczyć 1000, na skutek wzajemnego oddziaływania magnetycznego z elektronami przewodności.

Doświadczenia wykonane przez Carvera i Slichtera (Physical Review, tom 102, str. 975 i następne, 1956 r.) dowiodły, przynajmniej częściowo słuszność przewidywań Overhausera, i to za pomocą obserwowania w polach o natężeniu przewyższającym 10 gausów rezonansów jądrowych litu 7, sodu 23 i protonu, przez nasycanie rezonansu elektronów przewodności metalu lub roztworu metalu w ciełym bezwodnym amoniaku.

Wykazano również teoretycznie („Overhauser Effect in Non-metals” przez A. Abragam, Physical Review, Tom 98 str. 1729 i następne 1955, oraz „Relaxation Processes in a System of Two Spins” przez Z. Solomona Physical Review, tom 99, str. 559 i następne, 1955 r.), że ten wzrost polaryzacji jądrowej mógłby się również tworzyć dla roztworów paramagnetycznych.

A zatem, jako wzorzec służący do pomiaru, zastosowano pewną objętość (na przykład kilka cm³) wody (lub zupełnie innej cieczy, takiej jak na przykład benzen, dający wąskie pasmo rezonansu jądrowego), w której rozpuszczono zanieczyszczenia paramagnetyczne („woda utleniona”) w taki sposób, aby dominującym mechanizmem relaksacji protonów było wzajemne oddziaływanie z spinami elektronowymi rozpuszczonych zanieczyszczeń paramagnetycznych.

W tych warunkach, jeżeli nasyci się pasmo rezonansu elektronowego przez zastosowanie, prostopadłego do pola mierzonego, intensywnego pola wysokiej częstotliwości, o częstotliwości rezonansu elektronowego F_E , to polaryzacja spinów jądrowych (protonów w przypadku wody lub benzenu) zwiększa się w stosunku:

$$\rho = \alpha \frac{F_E}{F_N} \quad (5)$$

gdzie: F_N — częstota rezonansu jądrowego w polu mierzonym, F_E — częstota rezonansu

elektronowego w tym polu, a α — współczynnik, który zależy od specyfiki mechanizmu relaksacji oraz od stopnia nasycenia rezonansu elektronowego i może mieć wartość równą co najwyżej 1.

Jeżeli pasmo elektronowe jest proste (nie ma struktury bardzo drobnej), to stosunek ten jest niezależny od mierzonego pola i dla protonów ma wartość:

$$\rho_0 = 666 \alpha$$

Wyraża to już znaczny wzrost impulsu dla typowej wartości α ($\alpha = 0,5$ dla wzajemnego oddziaływania dipol — dipol i całkowitego nasycenia).

W efekcie Overhausera, ograniczonym do metali lub rozszerzonym na substancje paramagnetyczne, następuje wymiana energii pomiędzy spinami elektronowymi i jądrowymi oraz „siatką atomową” (przez pojęcie „siatka atomowa” rozumie się pozostałość układu atomowego, w którym są umieszczone jadra), a maksymalna polaryzacja jądrowa jaką można uzyskać nasycając rezonans elektronowy, zależy od rodzaju wzajemnego oddziaływania pomiędzy spinami jądrowymi i elektronowymi oraz od mechanizmu, za pomocą którego „siatka” dostarcza energię relaksacji. Ten wzrost polaryzacji tłumaczy się proporcjonalnym wzrostem amplitudy magnetycznego rezonansu jądrowego (wzrost w stosunku do protonu nie może przekroczyć 666), jaki obserwuje się dla częstotliwości rezonansu F_N , przy czym amplituda rezonansu jest amplitudą spowodowaną polaryzacją jaka odpowiada częstotliwości F_E .

Gdy realizuje się efekt Overhausera, to nasyci się dość szerokie pasmo rezonansu elektronowego o częstotliwości F_E , która na przykład może być ultra wysoką częstotliwością dla pola H , rzędu od 10 do 10000 gausów, oraz obserwuje się rezonans o bardzo małej częstotliwości, na przykład o wysokiej częstotliwości F_N , odpowiadającej wąskiemu pasmu rezonansu jądrowego. Tego rodzaju doświadczalny sposób sprawdzania efektu Overhausera jest opisany w przytoczonym wyżej artykule Carvera i Slichtera.

Oczywiście

$$F_N = \gamma_N \frac{H}{2\pi} \quad \text{ i } \quad F_E = \gamma_E \frac{H}{2\pi}$$

gdzie: γ_N i γ_E są odpowiednio stosunkami żyromagnetycznymi jądra atomowego (na przykład protonu) i elektronu. A zatem jeżeli oznaczy się przez γ_P stosunek żyromagnetyczny protonu to $\gamma_E = 666 \gamma_P$, a to ogranicza wzrost

polaryzacji, która mogłaby być uzyskana za pomocą tego sposobu.

Na fig. 1, na której pola H w gausach są odkładane na osi odciętych a częstotliwości rezonansu w MH_z — na osi rzędnych, za pomocą wykreślonych liniami kreskowymi prostych P

i E , odpowiednio o pochyleniach $\frac{\gamma_p}{2\pi}$ i $\frac{\gamma_E}{2\pi}$

przedstawiono równanie (1) odpowiednio dla protonu i elektronu; prosta P praktycznie biorąc pokrywa się z osią odciętych.

W innej podziałce osi rzędnych, proste te przedstawiają również zmiany energii ΔE , emitowanej lub absorbowanej na skutek pochylenia przy rezonansie spinów, odpowiednio protonowych i elektronowych, (ponieważ ΔE jest proporcjonalne do częstotliwości rezonansu, według przytoczonego wyżej wzoru $\Delta E = hf_1$), a zatem w innej podziałce rzędnych — również amplitudę tego rezonansu.

Stwierdza się, że chociaż amplituda ta jest pomnożona przez współczynnik 666, na skutek przejścia protonu do elektronu (lub przez współczynnik γ , który może przekroczyć 1000 na skutek przejścia słabszego niż proton jądra do elektronu), to jednakże amplituda rezonansu jest mała dla pól o małym natężeniu, takich jak magnetyczne pole ziemskie (około 0,5 gausa). Dla natężenia pola magnetycznego $H = 1$

gaus maksymalna częstotliwość rezonansu $F_E = \frac{\gamma_E}{2\pi}$

oraz $\Delta E = hF_E = \frac{h}{2\pi} \gamma_E \approx 1,85 \times 10^{20}$ er-

gów/elektron; impuls rezonansu jest prawie niewyczuwalny, chyba że zastosuje się bardzo duży wzorzec.

Otóż zgłaszający stwierdził zadziwiający fakt, że można zwiększyć polaryzację jądrową, a zatem również impuls rezonansu, zwłaszcza dla pól o małym natężeniu, przez rozpuszczenie we wzorcu specjalnego rodzaju substancji paramagnetycznej, zawierającej pasma rezonansu elektronowego, mającego bardzo drobną strukturę, wynikającą z wzajemnego oddziaływania pomiędzy elektronem i jądrem, stanowiącymi części składowe wymienionej substancji. Chodzi tu o wzajemne oddziaływanie pomiędzy jądrem i elektronem, wyraźnie ustalonym w stosunku do wspomnianego jądra, tzn. o prawdziwie bardzo drobną strukturę, którą można nazwać bardzo drobną strukturą związaną albo ustaloną, aby ją odróżnić od

struktury nazywanej nieraz także strukturą bardzo drobną a realizowaną w efekcie Overhausera, w której elektron przewodności lub elektron substancji paramagnetycznej (uogólniony efekt Overhausera) wzajemnie oddziałuje z jądrem, w stosunku do którego jest on zdolny zajmować wiele położeń, z których tylko środkowe wzajemnie oddziałują.

Substancje, które nadają się do realizacji tego rodzaju wzrostu polaryzacji przez wzajemne oddziaływanie bardziej drobnej struktury ustalonej, występują na ogół pod postacią wolnych rodników lub jonów (których jądro najkorzystniej może być jądrem azotu) i zawierają jeden lub wiele nieparzystych elektronów, których momenty magnetyczne łączą się w taki sposób, że tworzą różny od zera magnetyczny moment elektronowy, przy czym wymieniony elektron lub wymienione elektrony są związane z cząsteczką, a trwałość omawianych substancji w postaci aktywnej jest wystarczająca aby umożliwić nasycenie ich pasma rezonansu elektronowego o bardzo drobnej strukturze ustalonej.

Nasycanie pasma rezonansu elektronowego jest realizowane przez zastosowanie intensywnego pola magnetycznego o częstotliwości wymienionego pasma rezonansu elektronowego. Przez intensywne pole rozumie się pole, którego natężenie w gausach jest co najmniej równe szerokości pasma rezonansu jądrowego przeliczonego również na gausy za pomocą

wzoru (1 bis), a mianowicie $f_1 = \gamma \frac{H}{\pi 2}$, w któ-

rym tym razem f_1 jest szerokością wstęgi rezonansu elektronowego, a H — wartością jej wyrażoną w gausach.

Rozumie się, że na skutek tego, że chodzi tu o zmienne pole magnetyczne, którego amplituda zmienia się pomiędzy swą wartością maksymalną i zerem, amplituda ta będzie przechodzić przez wszystkie wartości częstotliwości zawarte w szerokości pasma rezonansu, jeżeli maksymalna amplituda w gausach jest większa od tej szerokości wstęgi, również przeliczonej na gausy.

A zatem przez pojęcie „pasma rezonansu nasyconego” rozumie się pasmo mające taką szerokość, że może ono być nasycone za pomocą pola zmiennego, tzn. pasmo, którego szerokość przeliczona na gausy nie przekracza natężenia w gausach pól zmiennych, jakie można praktycznie uzyskać (na przykład o natężeniu 10 gausów).

Rozpuszczonymi zanieczyszczeniami paramagnetycznymi mogą najkorzystniej być, tytułem najodpowiedniejszego, ale nie wiążącego przykładu realizacji wynalazku, jony nitrozodwusulfonianu $[\text{SO}_3]_2\text{NO}$, nazywanego nieraz dwusulfonianem peroksyamininy albo dwufenylopi-krylohydrazylem. Ilość tego rozpuszczonego zanieczyszczenia we wzorcu nie jest nigdy krytyczna.

Zgłaszający stwierdził również, że gdy tego rodzaju substancje paramagnetyczne rozpuści się w cieczy zawierającej protony, takie jak woda, to krzywe ilustrujące zmianę częstości rezonansu elektronowego w funkcji jednorodnego pola magnetycznego H , zamiast być prostymi przechodzącymi przez początek układu, tak jak dla rezonansów elektronowych typu Overhausera (krzywa E z fig. 1) lub dla rezonansów jądrowych (krzywa P z fig. 1), stają się krzywymi od S_1 do S_8 , z których niektóre przechodzą przez punkt zerowy na osi odciętych i punkt nie zerowych na osi rzędnych, przy czym częstość F'_S rezonansu elektronowego, który ma wartość zerową F'_E w polu zerowym zanieczyszczenia paramagnetycznego specjalnego rodzaju, nie spełnia już wzoru (1)

$$F = \gamma \frac{H}{2\pi}, \text{ gdy oczywiście częstość rezonansu}$$

jądrowego F , która umożliwia mierzenie pola H , spełnia ten wzór. Krzywe $S_1—S_8$, odpowiadając nitrozodwusulfonianowi są podane na fig. 1, przy czym część tych krzywych, a mianowicie krzywe S_1, S_2, S_3, S_4 i S_5 wychodzą z punktu o rzędnej $F'_E = 55 \text{ MHz}$, natomiast pozostałe krzywe S_6, S_7, S_8 — z początku układu współrzędnych.

Należy zaznaczyć, że krzywe $S_1—S_8$ zastępują proste E i P , które znikają na skutek wzajemnego oddziaływania bardzo drobnej struktury ustalonej lub w rzeczywistości dlatego, że prosta E (lub taka prosta jak prosta E' o mniejszym nachyleniu, aby uwzględnić współczynnik α z wzoru [5]) istnieje w przypadku swobodnego wzajemnego oddziaływania, w rodzaju oddziaływania Overhausera na skutek ruchliwości elektronów w tym ostatnim przypadku.

Trzeba również zaznaczyć, że krzywe $S_6—S_8$ są mniej interesujące, niż prosta E , gdy operuje się w polach magnetycznych o bardzo małym lub małym natężeniu, a więc gdy krzywe $S_1—S_5$ są dużo bardziej korzystne dla tego rodzaju pól, przy czym stosunek częstości

rezonansu elektronowego F_S substancji magnetycznej o bardzo drobnej strukturze ustalonej do częstości maksymalnego rezonansu teoretycznego F_E substancji o „wolnych” elektronach, takiej jak metal, w polu o natężeniu 0,5 gaussa, jest na przykład rzędu 40, jak to będzie podane dalej.

A zatem, w celu dokładnego mierzenia według wynalazku pól magnetycznych o małym natężeniu, na przykład poniżej 10 gaussów, we wzorcu, zawierającym jądra atomowe lub spiny, takie jak protony i przeznaczonym do umieszczenia we wspomnianym polu, rozpuszcza się paramagnetyczną substancję w rodzaju wolnych rodników lub jonów, mającą co najmniej nadające się do nasycania pasmo rezonansu elektronowego, takie jakie było wyżej opisane, odznaczającą się bardzo drobną strukturą związaną tzn. zawierającą w swej strukturze jeden lub wiele nieparzystych elektronów w konfiguracji s , o różnym od zera całkowitym elektronowym momencie magnetycznym, w ustalonym wzajemnym oddziaływaniu z jednym lub wieloma jądrami, przy czym częstość rezonansu elektronowego wymienionego pasma, ma dużą wartość, na przykład większą od MHz w polu zerowym, nasyca się wspomniane pasmo o wymienionej wyżej częstości i wyznacza się częstość rezonansu jądrowego wspomnianych jąder lub spinów.

Z pomiędzy paramagnetycznych substancji odpowiadających podanej wyżej definicji, można wymienić następujące substancje, nie uważając przy tym wykazu tego za wiążący:

a) nitrozodwusulfonian potasowy lub sodowy, rozpuszczony w wodzie, w pirydynie lub w formamidzie,

b) dwufenylopi-krylohydrazyl, rozpuszczony w benzenie lub innych produktach organicznych,

c) nitrozodwusulfonian czterofenylostibonium, rozpuszczony w eterze (jon stibonium pochodzący z jonu amonu przez zastąpienie azotu przez antymon),

d) pikryloaminokarbazol rozpuszczony w benzenie,

e) jony półchinonu takie jak $(\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})-$ rozpuszczone w wodzie.

Zastosowanie rozpuszczonego zanieczyszczenia, mającego pasmo rezonansu elektronowego z tego rodzaju bardzo drobną strukturą, umożliwia według wynalazku uzyskanie nasycenia pasma rezonansu spinów elektronowych o znacznie większej częstości rezonansu (na przykład pięćdziesięciokątnej), niż gdyby nie

istniała bardzo drobna struktura. Mierzenie pola odbywa się za pomocą rezonansu jądrowego, a to prowadzi do dużej dokładności, gdyż w ten sposób pracuje się na wąskim paśmie.

Ponadto aż do chwili obecnej stosowano obowiązkowo wahania bądź częstotliwości, bądź pola w celu zrealizowania rezonansu, tzn. w celu wyznaczenia środka tego pasma. Ten sposób postępowania ma wiele wad, a w szczególności wynikających z:

- a) konieczności posiadania generatora wyjątkowo statecznego odnośnie częstotliwości,
- b) konieczności wykonywania wahań,
- c) obawy zakłócania mierzonego pola przez wahania,
- d) wprowadzania źródła błędu na skutek trudności dokładnego określania środka pasma rezonansu.

Otóż zgłaszający spostrzegł, że już w klasycznym efekcie Overhausera, tzn. zastosowanym do metali i w efekcie Overhausera rozciągniętym na zwykłe substancje paramagnetyczne, tzn. nie zawierające bardzo drobnej struktury ustalonej, impuls został zwiększony nie tylko o pewien współczynnik, często poważny, lecz że temu zjawisku, przy pewnych warunkach dotyczących znaku momentu jądrowego, może towarzyszyć emisja energii przez spiny jądrowe zamiast jej absorbowania, tak jak to zachodzi w przypadku, w którym realizuje się rezonans przez absorpcję przez spiny jądrowe. Ta emisja energii jest jeszcze większa w przypadku substancji paramagnetycznej o bardzo drobnej strukturze związanej w rodzaju cytowanej wyżej.

W tych korzystnych sposobach realizacji, urządzenie według wynalazku realizuje spontaniczną emisję energii przez zespół spinów jądrowych, tzn. jąder atomowych poddanych efektowi Overhausera lub najkorzystniej wypadkowemu efektowi wprowadzania paramagnetycznej substancji o bardzo drobnej strukturze związanej.

Rzeczywiście wzorzec, zawierający tego rodzaju spiny jądrowe i substancję paramagnetyczną, najkorzystniej wyżej podanego specjalnego rodzaju i umieszczony w polu magnetycznym, skoro tylko następuje nasycanie pasma rezonansu elektronowego substancji paramagnetycznej, emituje impuls o częstotliwości ściśle proporcjonalnej do tego pola magnetycznego, przy czym mierzenie tego pola może również być sprawdzone do dokładnego mierzenia

wspomnianej częstotliwości. Zgłaszający stwierdził, że skoro według wynalazku wzorzec — badacz zostaje umieszczony w cewce obwodu demodulującego rezonansu jądrowego, mającego współczynnik napięcia lub jakości Q , większej od pewnej wartości, która zależy od charakterystyk geometrycznych cewki, to obwód ten emituje sam energię elektromagnetyczną o częstotliwości rezonansu jądrowego F_N , która spełnia

$$\text{równanie } F_N = \gamma_N \frac{H}{2\pi}. \text{ Według wynalazku}$$

wzorzec umieszczony w polu mierzonym jest utworzony z pewnej ilości cieczy zawierającej jądra atomowe (na przykład protony), których rezonans jądrowy chce się badać, z dodatkami małej ilości rozpuszczonych zanieczyszczeń paramagnetycznych, najkorzystniej wyżej podanego rodzaju, tzn. o elektronach związanych.

Celem wynalazku jest urządzenie pomiarowe pola magnetycznego obejmujące: elementy do utrzymania w wymienionym polu naczynia zawierającego wzorzec, zamykający w sobie zarówno jądra atomowe, mające różne od zera: moment pędu i moment magnetyczny jak i substancję paramagnetyczną, emitującą, gdy nasyci się jedno z jej pasm rezonansu elektronowego, energią o częstotliwości pasma rezonansu jądrowego wymienionych jąder, elementy do nasycania pasma rezonansu elektronowego wspomnianej substancji paramagnetycznej, elementy do przyjmowania energii w ten sposób emitowanej oraz elementy do mierzenia tej energii.

W przypadku, gdy mierzone pole magnetyczne ma małe lub bardzo małe natężenie (na przykład w przypadku mierzenia pola magnetycznego ziemskiego), to w celu zwiększenia czułości tego rodzaju aparatu samogenerującego częstotliwości F_N , interesujące jest utworzenie zanieczyszczenia przez substancję paramagnetyczną, mającą pasmo rezonansu elektronowego o bardzo drobnej strukturze, w rodzaju cytowanego wyżej (nitrozodwusulfonianu, dwufenylopikrylohydrazylu itd.), przy czym ilość tego rozpuszczonego zanieczyszczenia wcale nie ma znaczenia krytycznego.

W szczególnym przypadku, w którym dla uzyskania oscylacji trwałych o częstotliwości F_N , trzeba by było stosować cewkę demodulującą rezonans, mającą bardzo duży współczynnik przepięcia Q (na przykład powyżej 300), można przewidzieć elementy nadające się do sztucznego zwiększenia tego współczynnika, na przykład bądź przez dodatnią reakcję, bądź dzie-

łąc na dwie części cewkę demodulującą prądu niskiej częstości, z których jedna otrzymuje impuls protonów, a druga umieszczona w pewnej odległości, ma bardzo duży współczynnik Q , na przykład dzięki rdzeniu z ferrytu.

Wynalazek zostanie teraz szczegółowo opisany z powołaniem się na rysunki, podające tytułem nie wiążanego przykładu, pewne szczególne sposoby jego realizacji, przy czym fig. 1 i 2 przedstawiają liniami ciągłymi odpowiednio częstości elektronowe rezonansu F_s i poziomy energii E (różnica energii dla zerowego pola magnetycznego przyjętego za jednostkę) dla spinów nitrozodwusulfonianu, w funkcji natężenia pola magnetycznego, w którym są umieszczone wymienione spiny. Fig. 3 przedstawia schematycznie znanego typu urządzenie, niezależnie od rodzaju wzorca, do wywołania drgań pola umożliwiające realizację sposobu według wynalazku, fig. 4 i 5 przedstawiają, pierwsza schematycznie, a druga bardziej szczegółowo, dwa urządzenia według wynalazku do mierzenia pól magnetycznych, bez elementów do wywoływania wahań częstości pola.

W przeciwieństwie do pasm rezonansu jądrowego (przedstawionych tytułem przykładu przez prostą P , odpowiadającą protonowi) i do pasm rezonansu elektronowego metalu i substancji paramagnetycznej o ruchomym elektronie rezonansu lub o ruchomych elektronach rezonansu, pasma przedstawione przez proste E (dla $\alpha = 1$, tzn. dla optymalnej wartości γ_E) i E' (dla $\alpha = 1/2$ dla wzajemnego oddziaływania dipol — dipol), pasma substancji paramagnetycznych specjalnych o bardzo drobnej strukturze ustalonej, które według wynalazku są dodawane do wzorca zawierającego jądra, z których określa się rezonans jądrowy w celu mierzenia pola H korzystając z wzoru (1), odpowiadają krzywymi $S_1 - S_2$, uzyskanym wychodząc z krzywych $E_a - E_g$ na fig. 2, które przedstawiają wykres poziomów energii w funkcji pola magnetycznego ze spinem elektronowym, o bardzo drobnej strukturze typu ustalonego lub związanego, takiej jak struktura nitrozodwusulfonianu.

Wiadomo, że jądro atomowe o liczbie kwantowej spinu I , w takim polu magnetycznym

jak pole H , ma $2I + 1$ wartości dla swych wymiernych części składowych. Wynika to stąd,

że zgodnie z definicją, spin I jest równy $\frac{1}{h/2\pi}$ pomnożonemu przez maksymalną wartość obser-

wowaną średniej składowej czasowej momentu

pędu R w danym kierunku, na przykład w kierunku pola magnetycznego H , tzn. R_H . Otóż

równaniem wartości dozwolonych R_H jest równanie $R_H = \frac{mh}{2\pi}$, gdzie m jest magnetyczną

liczbą kwantową, która może przybierać wartości: $I, I - 1, I - 2, \dots, I + 1, -I$, tzn. ogółem $2I + 1$ wartości. Na skutek tego, że układ charakteryzowany przez dwa różne stany charakterystyczne, odpowiadające dwóm różnym wartościom m i oddzielone przez energię ΔE , może wykonywać przejście („transition”) od jednego do drugiego stanu za pomocą emisji lub absorpcji fotonu, przy czym jądro spinu I ma w polu magnetycznym $2I + 1$ stanów charakterystycznych, a zatem $2I + 1$ poziomów energetycznych i te przejścia oczywiście spełniają reguły selekcji kwantowej, która pozwala tylko na niektóre przejścia (regułę selekcji kwantów magnetycznych można w szczególności napisać $\Delta m = \pm 1$, tzn. że same tylko przejścia, zmieniające całkowitą liczbę m od -1 lub $+1$ są dozwolone, przy czym zmiana energii dla każdego dozwolonego przej-

ścia jest równa $\frac{mh}{2\pi}$ — tak, jak to było podane poprzednio).

Z drugiej strony wiadomo, że można zrozumieć wzajemne oddziaływania bardzo drobnej struktury, na przykład jonu paramagnetycznego, uciekając się do sprzężenia typu Russella — Saundersa, kombinującego wektor jądrowego

momentu pędu R z elektronowym momentem pędu, tzn. do sprzężenia spinu jądrowego I z spinem elektronowym I' . Każdy z $2I + 1$ poziomów energetycznych, odpowiadających spinowi jądrowemu I , jest zatem podzielony na $2I' + 1$ podpoziomów, odpowiadających spinowi elektronowemu I' . Istnieje zatem $(2I + 1)(2I' + 1)$ poziomów energetycznych. Ponieważ dla jonu nitrozodwusulfonianu $I = 1$ a $I' = 1/2$ (spin elektronu), więc sprzężenie daje $3 \times 2 = 6$ poziomów energetycznych (krzywe $E_a - E_g$, z fig. 2). Od krzywych $E_a - E_g$, wyznaczonych za pomocą rachunku, przechodzi się do krzywych $S_1 - S_8$, korzystając z cytowanego już wzoru $\Delta E = hf$, który pokazuje, że krzywe $S_1 - S_8$ mogą być uzyskane przez obliczanie różnic rzędnych krzywych $E_a - E_g$, branych przez 2 i przez wybra-

nie odpowiedniej podziałki rzędnych. Jeżeli spostrzeże się, że krzywe E_b i E_c są odpowiednio symetryczne do krzywych E_f i E_g względem poziomej osi X , to wówczas widać, że krzywe $S_6 - S_8$, wynikają z różnic pomiędzy krzywymi $E_a - E_d$ uwzględniając oczywiście tylko same przejścia dozwolone, natomiast krzywe $S_1 - S_5$ wynikają z różnic pomiędzy jedną krzywą grupy $E_a - E_d$ i krzywą grupy E_f, E_g , uwzględniając z jednej strony wspomnianą symetrię, a z drugiej strony same przejścia dozwolone.

To właśnie różnica DE (przyjęta jako jednostka rzędnych na fig. 2) energii o zerowym polu magnetycznym pomiędzy krzywymi grupy $E_a - E_d$ i krzywymi grupy E_f, E_g (wynikająca z bardzo drobnej struktury specjalnych substancji paramagnetycznych, których dodanie we wzorcu, służącym do mierzenia pola magnetycznego, charakteryzuje sposób według wynalazku), wyjaśnia i wywołuje istnienie nie zerowej częstości rezonansu F'_E w polu zerowym, co pozwala poważnie zwiększyć, zwłaszcza dla bardzo słabych pól magnetycznych, takich jak magnetyczne pole ziemskie, amplitudę impulsu, a zatem i dokładność pomiaru.

Rzeczywiście, dla bardzo słabego pola magnetycznego częstość rezonansu elektronowego F'_s pasma w rodzaju $S_1 - S_5$ (a w szczególności pasma S_1) jest dużo większa niż

$$F_E = \gamma_E \frac{H}{2\pi}$$

gdzie γ_E jest wartością stosunku żyromagnetycznego elektronu.

Jeżeli nasyci się jedno z pasm o częstości bliskiej do F'_s , to wzrost impulsu rezonansu jądrowego będzie wynosił:

$$q' = \alpha \frac{F'_s}{F_N} \quad (8)$$

zamiast wartości poprzedniej

$$q = \alpha \frac{F_E}{F_N} \quad (5)$$

skąd wynika $q' \gg q$ gdyż $F'_s \gg F_E$.

A zatem dla nitrozodwusulfonianu, umieszczonego w magnetycznym polu ziemskim (0,5 gaussa), $F_E = 1,4$ MHz i $F'_s = 55$ MHz i impuls rezonansu jądrowego wzrósł w stosunku

$$\frac{F'_s}{F_E} = \frac{55}{1,4} = 39,2$$

Przechodząc do schematycznej fig. 3, w dalszym ciągu zostanie opisany, podany w sposób

nie wiążący, przykład realizacji sposobu według wynalazku, służący do mierzenia słabych pól magnetycznych za pomocą rezonansu magnetycznego.

W tym przykładzie zastosowania urządzenie jest podobne jako całość do urządzenia opisanego w patencie Stanów Zjednoczonych Am. Płn. nr 2561481, przytaczanym już wyżej. Jednakże różni się ono od niego sporządzeniem wzorca i wartościami częstości, na skutek szczególnych właściwości zastosowanego wzorca. W urządzeniu przedstawionym na fig. 3 mierzone pole jest magnetycznym polem ziemskim

→
 H , powiedzmy prostopadłym do płaszczyzny rysunku, a służący do mierzenia, wzorec 1 jest według wynalazku milimolekularnym roztworem nitrozodwusulfonianu potasu w 20 cm³ czystej wody z dodatkiem węglanu potasu o M/20 tzn. 20 cm³ roztworu zawierającego 1/20 gram — cząsteczek węglanu potasu na litr. Oscylator 2 o mocy 10 watów drga z częstością 55 MHz, regulowaną z dokładnością ± 2 MHz, która jest częstością rezonansu w polu zerowym, zastosowanego tu nitrozodwusulfonianu. Oscylator 2 umożliwia w ten sposób nasycanie jednego z pasm rezonansu elektronowego, na przykład pasma krzywej S_1 , dwusulfonianu tworzącego za pomocą cewek 4

→
zmienne pole H_1 o częstości 55 MHz, prosto-

→
padłe do mierzonego pola ziemskiego H . Generator niskiej częstości 5 (na przykład 50 Hz)

→
nakłada się na to pole H , dzięki cewce 6, sinusoidalną modulację, mającą na przykład amplitudę 2 miligaussów, i umożliwia wykrywanie rezonansu, który jest obserwowany za pomocą

→
cewki 3, której oś Y jest prostopadła do H_1 i może, chociaż nie jest to konieczne, być prostopadła do H_1 . Rezonans zachodzi, gdy

$$F_N = \gamma_P \frac{H + h'}{2\pi}$$

gdzie: F_N jest częstością rezonansu jądrowego w cewce 3, γ_P — stosunkiem żyromagnetycznym protonu, h' — modulacją pola H w chwili rezonansu.

Impuls rezonansu jądrowego jest obserwowany za pomocą spektrometru 7, na przykład typu udoskonalonego przez Pounda, Knighta i Watkinsa (Review of Sci. Instr. nr 21, 1950) zmodyfikowanego dla stosowania przy bardzo

niskiej częstotliwości (2100 Hz, częstotliwość rezonansu protonów w mierzonym polu ziemskim H). Modyfikacja polega zasadniczo na stosowaniu obwodu wejściowego o dużej oporności pozornej (1—2 M Ω) niezbędnej dla tych bardzo niskich częstotliwości, podczas gdy dla wyższych częstotliwości (1 MHz lub więcej) wystarcza oporność pozorną kilku k Ω .

Ta częstotliwość jest mierzona z dużą dokładnością przez liczenie w ciągu 100 sekund i daje wartość mierzonego pola H przez zastosowanie poprzednio podanego wzoru.

Można oczywiście skorzystać z innych przyrządów do określania częstotliwości rezonansu, na przykład z oscyloskopu o promieniach katodowych, których dewiacja pozioma jest funkcją $H + h'$, a dewiacja pionowa — funkcją impulsu rezonansu, tak jak to zostało opisane w patencie Stanów Zjednoczonych Am. Płn. nr 2561489.

Dwa sposoby realizacji urządzenia według wynalazku, nadającego się zwłaszcza do mierzenia słabych lub bardzo słabych pól magnetycznych, na przykład ziemskiego pola magnetycznego w celu badań geologicznych, są przedstawione na fig. 4 i 5.

W sposobie realizacji przedstawionym schematycznie na fig. 4, wzorec 11, składający się z 20 cm³ wody, zawierającej rozpuszczone zanieczyszczenia paramagnetyczne, najkorzystniej w rodzaju bardzo drobnej struktury ustalonej, gdy mierzy się słabe pole magnetyczne, jest

poddawany działaniu pola H_1 o wysokiej częstotliwości prostopadłego do mierzonego pola H , wytwarzanego przez cewki 14, zasilane z generatora 12, w celu nasycania pasma elektronowego zanieczyszczeń paramagnetycznych. Na skutek szerokości pasm elektronowych, generatorowi temu nie stawia się żadnych poważnych wymagań odnośnie stałości częstotliwości ($\pm 1\%$) i amplitudy ($\pm 50\%$). Może on być dowolnego typu i dlatego nie będzie tu opisany. W przypadku paramagnetycznej substancji o bardzo drobnej strukturze rodzaju przedstawionego na fig. 1, częstotliwość tego generatora jest praktycznie niezależna od mierzonego pola H dla pól bardzo słabych (na przykład poniżej 2 gaussów), przy czym ta częstotliwość wynosi 55 MHz w przypadku, gdy substancją paramagnetyczną jest nitrozodwusulfonian.

Wzorec 11 jest umieszczony w cewce 13 obwodu rezonansowego, nastrojonego mniej więcej (za pomocą zmiennego kondensatora 20)

na częstotliwość rezonansu jądrowego protonów w mierzonym polu (2100 Hz w magnetycznym polu ziemskim) i której współczynnik jakości Q jest wystarczająco duży. Za pomocą wzmacniacza 24 odpowiedniego typu, wzmacnia się zmienne napięcie otrzymane w ten sposób na zaciskach obwodu rezonansowego i w miejscu 25 uzyskuje się napięcie sinusoidalne, którego częstotliwość F jest ściśle proporcjonalna do natężenia H pola magnetycznego, w którym znajduje się wzorec 11:

$$F = \gamma_p \frac{H}{2\pi}$$

Częstotliwość F jest mierzona w miejscu 25 w dowolny wymagany sposób: na przykład przez bezpośrednie liczenie liczby okresów w danym czasie za pomocą licznika znanego typu; współczynnik γ_p jest znany i stąd na podstawie wzoru (1) określa się mierzone pole H .

Ponieważ nie zawsze łatwo można uzyskać bardzo wysokie współczynniki przepięcia Q , potrzebne dla podtrzymywania drgań energii emitowanej przez wspomniany wzorec, jak to już było podane wyżej — współczynnik Q powinien być większy od współczynnika Q_0 , który uzależniony jest od wzorca i zastosowanej sondy lub głowicy T (współczynnik Q_0 może być łatwo określony doświadczalnie w każdym przypadku przez obserwację pojawiania się podtrzymywanych drgań o częstotliwości F) i który w pewnych przypadkach może osiągnąć lub przekroczyć wartość 300 — więc można sztucznie zwiększać współczynnik Q bądź, jak to było już podane wyżej, przez zastosowanie trzeciej cewki (nie pokazanej na rysunku o bardzo dużym współczynniku Q , na przykład dzięki rdzeniowi z ferrytu, przyłączonej do drugiej cewki 13, bądź też przez reakcję dodatnią, tak jak to jest pokazane na fig. 5, która w sposób nie wiążący podaje praktyczny przykład montażu głowicy, dowodu dostrajanego i wzmacniacza reakcyjnego, który jest stosowany do mierzenia magnetycznego pola ziemskiego.

Głowica T_1 zawiera dwie cewki współśrodkowe, a mianowicie:

a) cewkę wysokiej częstotliwości 24 (zasilaną od generatora 22, analogicznego do generatora 12, wytwarzającego na przykład częstotliwość 55 MHz $\pm$ 2 MHz), która nasycza pasmo rezonansu elektronowego substancji paramagnetycznej (nitrozodwusulfonianu) wzorca, umieszczonego w naczyniu 21, oraz

b) cewkę o niskiej częstotliwości 23, nastrajaną

na 2100 Hz, tj. częstość rezonansu protonów wzorca w magnetycznym polu ziemskim, za pomocą zmiennego kondensatora 20, który stanowi część wstępnego wzmacniacza P, zawierającego zasadniczo pętlę reakcji dodatniej, przy czym ekran (nie pokazany na rysunku) zapobiega, gdy to jest potrzebne, całkowitemu sprzężeniu pomiędzy dwoma cewkami współśrodkowymi 23 i 24, a tego rodzaju ekran jest dobrze znany w technice.

Pętla ta zawiera lampę 26 typu 12AT7, wmontowaną jako normalny wzmacniacz z siatką połączoną z masą, a reakcja zostaje uzyskana przez oporność 27 o wartości 5 MΩ. Stopień reakcji jest zwyczajnie regulowany za pomocą potencjometru 28, którego oporność, w tym szczególnym przykładzie wynosi 100 kΩ. Wzmocnione we wzmacniaczu 24a napięcie, pozostaje do dyspozycji w miejscu 25a.

Pomiar częstości może być na przykład realizowany za pomocą szeregu dekad tzn. jednostek liczących w układzie dziesiętnym, na przykład typu stosowanego do liczenia impulsów prądu w aparacie do demodulowania cząstek jądrowych, które umożliwiają pomiar z dokładnością rzędu mikrosekundy, na przykład 10, 1000 lub 10000 okresów częstości Larmora protonów w magnetycznym polu ziemskim, co daje odpowiednio dokładność względną wynoszącą $2,10^{-5}$, $2,10^{-6}$, $2,10^{-7}$.

W ten sposób realizuje się według wynalazku urządzenie do pomiaru pól magnetycznych, nawet bardzo słabych, a w szczególności magnetycznego pola ziemskiego, przy czym pomiar ten jest prosty i bardzo łatwy do zrealizowania, gdyż wymaga tylko klasycznego generatora 22 bez dużych wymagań stałości, główny i lub I_1 o małym ciężarze i objętości, wstępnego wzmacniacza P, utworzonego zasadniczo z jednej tylko lampy 26 i jednego potencjometru 28, klasycznego wzmacniacza 24a i licznika umieszczonego w miejscu 25a.

Tego rodzaju urządzenie łatwo przenośne, mało wrażliwe na uszkodzenia i pozwalające na względne pomiary mniej więcej do 10^{-6} pól magnetycznych o małym natężeniu, w szczególności magnetycznego pola ziemskiego, nadaje się zwłaszcza do poszukiwań pola magnetycznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób mierzenia słabego pola magnetycznego, znamienne tym, że w polu tym umieszcza się wzorzec, zamykający w sobie

zarówno jądra atomowe, mające różne od zera: moment pędu i moment magnetyczny, jak i substancję paramagnetyczną o paśmie rezonansu elektronowego o bardzo drobnej strukturze typu związanego, tzn. substancję paramagnetyczną, zawierającą w swej strukturze co najmniej jeden elektron nie parzysty w konfiguracji (s) o różnym od zera elektronowym momencie magnetycznym w stałym współdziałaniu z co najmniej jednym jądrem atomowym wymienionej substancji i nadającą się do nasycania za pomocą zmiennego pola magnetycznego, dającego się praktycznie wytwarzać oraz, że na wspomniany wzorzec nakłada się zmienne pole magnetyczne, mające zdecydowanie częstość wspomnianego pasma rezonansu elektronowego oraz natężenie, wystarczające do nasycenia wymienionego pasma i do określenia częstości rezonansu jądrowego wymienionych jąder atomowych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że stosuje się protony jako jądra o różnych od zera momentach.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienne tym, że stosuje się wolny rodnik jako substancję paramagnetyczną.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienne tym, że stosuje się rodnik organiczny jako rodnik wolny.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienne tym, że jako wzorzec stosuje się jony rozpuszczone w wodzie.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienne tym, że jako substancję paramagnetyczną stosuje się jony nitrozodwusulfonianu.
7. Sposób według zastrz. 6, znamienne tym, że stosuje się nitrozodwusulfonian sodu, potasu i czterofenylostibonium należący do grupy nitrozodwusulfonianu.
8. Sposób według zastrz. 3, znamienne tym, że jako substancję paramagnetyczną stosuje się dwufenylopirokrylohydrazyl.
9. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienne tym, że jako substancję paramagnetyczną stosuje się pikryloaminokarbazol.
10. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienne tym, że jako substancję paramagnetyczną stosuje się pōchinon.
11. Urządzenie do mierzenia pola magnetycznego sposobem według zastrz. 1—10, znamienne tym, że zawiera wzorzec zamykający w sobie zarówno jądra atomowe, mające różne od zera: moment pędu i mo-

- ment magnetyczny jak i substancję paramagnetyczną mającą pasmo rezonansu elektronowego o bardzo drobnej strukturze typu związanego tzn. substancję paramagnetyczną, zawierającą w swej strukturze co najmniej jeden elektron nieparzysty w konfiguracji (s), o różnym od zera elektronowym momencie magnetycznym, w stałym współdziałaniu z co najmniej jednym jądrem atomowym wymienionej substancji i nadającą się do nasycania za pomocą zmiennego pola magnetycznego, dającego się praktycznie wytwarzać, elementy do nakładania na wymieniony wzorzec zmiennego pola magnetycznego mającego zdecydowanie częstotliwość wspomnianego pasma rezonansu elektronowego i natężenie wystarczające do nasycania wspomnianego pasma, oraz elementy do określania częstotliwości rezonansu jądrowego wspomnianych jąder atomowych.
12. Urządzenie według zastrz. 11, znamienne tym, że wymienione elementy do nakładania zmiennego pola magnetycznego, są utworzone z oscylatora (2, 12, 22), indukującego w pierwszej cewce (4, 14, 24) prąd o częstotliwości zdecydowanie równe częstotliwości rezonansu elektronowego wspomnianej substancji paramagnetycznej.
 13. Urządzenie według zastrz. 12, znamienne tym, że oscylator (2, 12, 22) jest oscylatorem wysokiej częstotliwości, wytwarzającym stałą częstotliwość, zdecydowanie niezależną od pola.
 14. Urządzenie według zastrz. 11—13, znamienne tym, że wspomniane wyżej elementy do określania częstotliwości rezonansu jądrowego zawierają elementy do gromadzenia energii emitowanej przez wspomniane jądra i elementy do mierzenia częstotliwości tej energii.
 15. Urządzenie według zastrz. 14, znamienne tym, że wymienione wyżej elementy do gromadzenia energii są utworzone z obwodu rezonansowego (13, 20, 23, 20, 26, 27, 23) o dużym współczynniku jakości (Q), zawierającego drugą cewkę (13, 23), która otacza wspomniane naczynie (11, 21), przy czym wymieniony współczynnik (Q) ma wartość wystarczającą do tego, aby utrzymywane drgania wytwarzały się we wspomnianym obwodzie rezonansowym pod wpływem energii, która jest wytwarzana przez nasycenie wspomnianego wyżej pasma rezonansu elektronowego.
 16. Urządzenie według zastrz. 15, znamienne tym, że wspomniany wyżej obwód rezonansowy, oprócz drugiej cewki (23) zawiera pętlę (26, 27, 28) o reakcji dodatniej, nadającą wspomnianemu współczynnikowi (Q) wartość wystarczającą, aby zapewnić w nim zachowanie drgań, przy czym ta pętla zawiera elementy (28) dla regulowania stopnia reakcji.
 17. Urządzenie według zastrz. 15, znamienne tym, że wymieniony wyżej obwód rezonansowy, oprócz drugiej cewki (13) otaczającej naczynie, zawiera trzecią cewkę o bardzo dużym współczynniku jakości.
 18. Urządzenie według zastrz. 14, znamienne tym, że wspomniane wyżej elementy do mierzenia częstotliwości są utworzone przez zespół dekad (w miejscu 25, 25a), działający przy niskiej częstotliwości.

Commissariat à l'Energie
Atomique

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

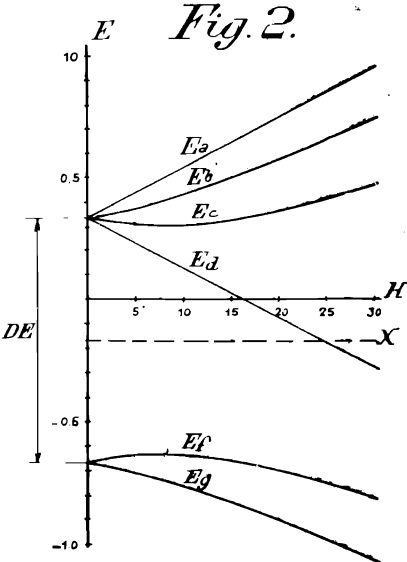
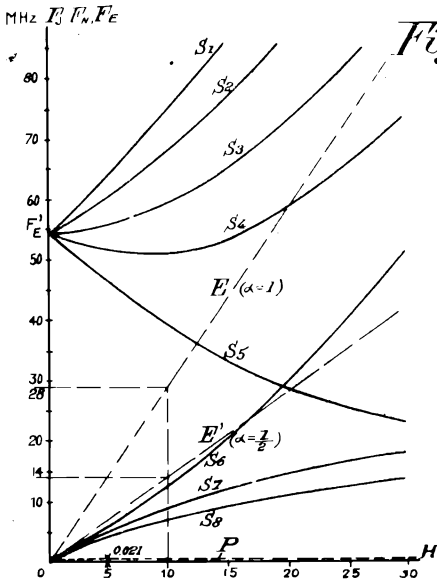


Fig. 3.

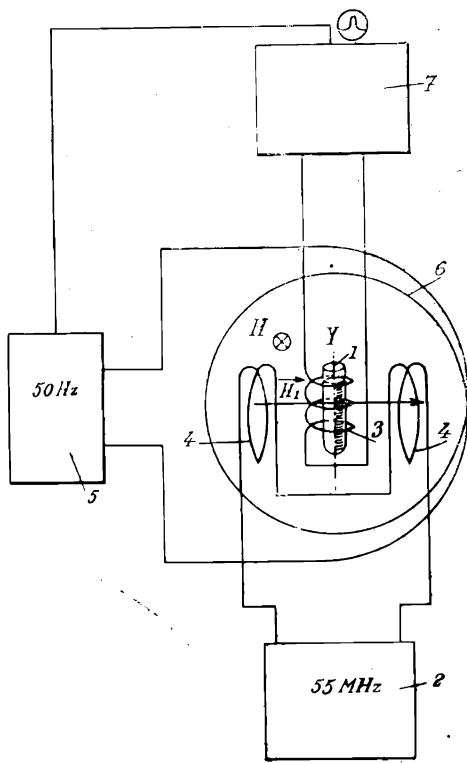


Fig. 4.

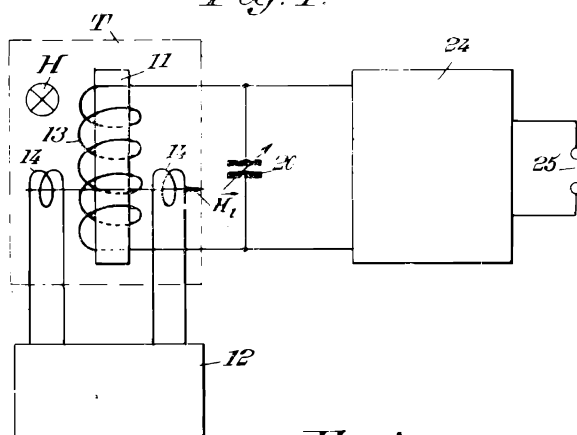


Fig. 5.

