

AÑO 1958

Expediente núm.

242014



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

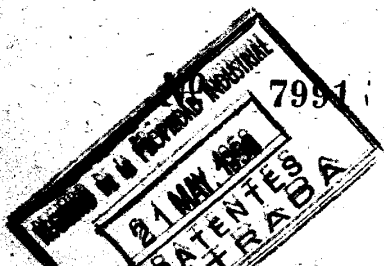
a favor de

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, de nacionalidad
francesa

domiciliado en 69, Rue de Varenne,
Paris (Sena), Francia.

por:

UN DISPOSITIVO DE MEDICION DE UN CAMPO MAGNETICO"



242014

Agente Sr. ELZABURU

JL/MB-268.606-C.E.A.
 "D. 224 Resonance magnétique"
 Inv. Solomon.

12 JUN 1958

242014



1958

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, establecida en 69, rue de Varenne, París, (Sena), Francia, por: "UN DISPOSITIVO DE MEDICION DE UN CAMPO MAGNETICO".-

Se sabe que los núcleos atómicos poseen un momento cinético \vec{R} (correspondiente a una rotación interna de masa) y un momento magnético dipolar $\vec{M} = \gamma \vec{R}$ (lo que muestra que se comportan como si fueran pequeños imanes). Por este hecho, cuando un núcleo, en el que dichos momentos no son nulos, está colocado en un campo magnético uniforme \vec{H} de intensidad H , tal como el campo magnético terrestre, ejecuta un movimiento de precesión cuya frecuencia F , denominada frecuencia de Larmor, viene dada por la fórmula:

10 (1) $F = \frac{\gamma H}{2\pi}$ (siendo denominada generalmente γ relación giro-magnética).

Si se aplica además, según un eje perpendicular al campo magnético \vec{H} , un campo magnético alterno \vec{H}_1 , de intensidad H_1



242014

débil ante H y de frecuencia f_1 , se produce una absorción de energía por los núcleos, resultando esta absorción del paso de una fracción de los momentos nucleares magnéticos del estado paralelo al campo \vec{H} al estado anti-paralelo. Esta absorción depende de f_1 , H y H_1 y es máxima cuando la frecuencia f_1 es igual a la frecuencia de Larmor en el campo H , es decir cuando $f_1 = \gamma H / 2 \pi$ (1bis).

Overhauser ha determinado teóricamente (Physical Review 91, p.476 y siguientes, 1953 y 92, p.411 y siguientes, 1953) que la saturación de la resonancia del spin de un electrón de conducción en un metal aumentaría la polarización nuclear del núcleo de dicho metal, multiplicándola por un factor que puede exceder de 1000, por intersección magnética con los electrones de conducción.

Experiencias efectuadas por Carver y Slichter (Physical Review 102, p.975 y siguientes, 1956) han demostrado el fundamento por lo menos parcial de las predicciones de Overhauser observando en campos superiores a 10 gauss, las resonancias nucleares del litio 7, del sodio 23 y del protón por saturación de la resonancia de los electrones de conducción de un metal o de una solución metálica en amoníaco anhidro líquido.

Se ha mostrado igualmente de modo teórico ("Overhauser Effect in Non-metals" por A. Abragam, Physical Review, Vol.98, p.1729 y siguientes, 1955 y "Relaxation Processes in a System of Two Spins", por I. Solomon, Physical Review, Vol.99, p.559 y siguientes, 1955), que este aumento de la polarización nuclear podía producirse igualmente para soluciones paramagnéticas.

En el efecto Overhauser, limitado a los metales o extendido a las sustancias paramagnéticas, se produce un cambio de



JUN 1958

242014

energía entre los spins electrónicos y nucleares y la "red atómica" (por "red atómica" se entiende el resto del sistema atómico en el cual están colocados los núcleos), dependiendo la polarización nuclear máxima que puede ser obtenida, saturando la resonancia electrónica del tipo de interacción entre los spins nucleares y electrónicos y del mecanismo por el cual la "red" suministra la energía de relajación. Este aumento de polarización se traduce en un aumento proporcional de la amplitud de la resonancia magnética nuclear (no pudiendo exceder el aumento con relación al protón de 666, como se expone más abajo) que se observa para la frecuencia de resonancia nuclear F_N mientras que la amplitud de la resonancia es la debida a una polarización que corresponde a la frecuencia de resonancia electrónica F_E .

En estas condiciones, se satura la raya de resonancia electrónica bastante ancha, a una frecuencia F_E , que puede ser por ejemplo una frecuencia ultra alta para un campo H del orden de 10 a 10.000 gauss, y se observa la resonancia a una frecuencia muy inferior, por ejemplo a una alta frecuencia, correspondiente a la raya de resonancia nuclear estrecha F_N . Tal procedimiento experimental de verificación del efecto Overhauser se describe en el artículo precitado de Carver y Slichter.

Naturalmente, $F_N = \gamma_N \frac{H}{2\pi}$, y $F_E = \gamma_E \frac{H}{2\pi}$, siendo γ_N y γ_E respectivamente las relaciones giromagnéticas del núcleo y del electrón. Ahora bien, si se denomina γ_P a la relación giromagnética del protón, $\gamma_E = 666 \gamma_P$ lo que limita el aumento de la polarización que puede ser obtenida por este procedimiento.

Se comprueba que, aunque sea multiplicada por un factor 666 por paso del protón al electrón (o por un factor, que pue-

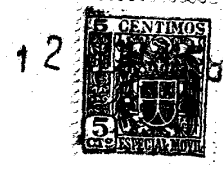


242014

de exceder de mil, por paso de un núcleo de γ más débil que el protón al electrón), la amplitud de la resonancia es pequeña para campos pequeños, tales como el campo magnético terrestre (aproximadamente 0,5 gauss). Para $N = 1$ gauss, la frecuencia máxima de resonancia $F_E = \frac{\gamma E}{2\pi}$ y $\Delta_E = hF_E = \frac{h}{2\pi} \gamma E = 1,85 \times 10^{-20}$ ergios por electrón; la señal de resonancia no es prácticamente advertible, a menos de recurrir a una muestra muy gruesa.

La solicitante ha expuesto en una solicitud de patente anterior presentada el 29 de marzo de 1958 con el número 241.089 que era posible aumentar la polarización nuclear y, por consiguiente, la señal de resonancia, particularmente para los campos débiles, disolviendo en la muestra una sustancia paramagnética de un tipo especial que contiene rayas de resonancia electrónica que presentan una estructura hiperfina resultante de una interacción entre un electrón y un núcleo que forman parte los dos de dicha sustancia; se trata de una interacción entre un núcleo y un electrón sensiblemente fijo con relación a dicho núcleo, es decir, de una verdadera estructura hiperfina, que se puede denominar una estructura hiperfina ligada o fija para distinguirla de la estructura, denominada algunas veces estructura hiperfina, puesta en práctica en el efecto Overhauser en el cual un electrón de conducción o un electrón de una sustancia paramagnética (efecto Overhauser generalizado) coopera con un núcleo con relación al cual está libre para ocupar varias posiciones, de las cuales sólo la media interviene.

Las sustancias que convienen para realizar tal aumento de polarización por interacción de estructura hiperfina fija se presentan generalmente bajo la forma de radicales libres o iones (en que el núcleo puede ser ventajosamente un núcleo de nitrógeno) y



242014

5 contienen uno o varios electrones cuyos momentos magnéticos se combinan de manera que forman un momento magnético electrónico no nulo, estando unido dicho electrón a la molécula y siendo suficiente la duración de vida de dichas sustancias en la forma activa para permitir la saturación de su raya de resonancia electrónica de estructura hiperfina fija.

10 La impureza paramagnética disuelta puede estar ventajosamente constituida por ejemplo, a título preferente pero no limitativo, por iones de nitroso-disulfonato $[(SO_3)_2 NO]^{--}$ (de nominado a veces disulfonato de peroxilamina) o de difenil-picril-hidrazilo; la cantidad de esta impureza disuelta en la muestra no es en absoluto crítica.

15 Se ha indicado igualmente en la solicitud de Patente precitada que la solicitante ha comprobado que, cuando se disuelven tales sustancias por ejemplo en el agua (cuerpo que encierra protones), las curvas que representan la variación de la frecuencia de resonancia electrónica en función del campo magnético uniforme H, en lugar de ser rectas que pasan por el origen como para las resonancias electrónicas del tipo Overhauser
20 o para las resonancias nucleares, son curvas algunas de las cuales pasan por un punto de abscisa nula y de ordenada no nula, no respondiendo ya la frecuencia F_E de resonancia electrónica, que es de r'_E en campo nulo, de la impureza paramagnética del tipo especial, a la fórmula (1) $F = \gamma \frac{H}{2\pi}$, mientras que, naturalmente, la frecuencia de resonancia nuclear F que permite la
25 medición del campo H responde a esta fórmula. Por ejemplo, para el nitroso-disulfonato, una parte de estas curvas parten del punto de ordenada $F'_E = 55$ MHz, mientras que las otras curvas parten del origen.

30 Hasta ahora se utilizaba obligatoriamente un barrido ya

12 J



242014

en frecuencia, ya en campo, con el fin de realizar la resonancia, es decir, para determinar el centro de esta raya de resonancia. Tal manera de proceder presenta numerosos inconvenientes y en particular:

- 5 -necesitar un generador extremadamente estable en frecuencia;
- tener que producir el barrido;
- correr el riesgo de perturbar el campo a medir por el barrido;
- introducir una fuente de error por la dificultad de estimar
- 10 con precisión el centro de una raya de resonancia.

Ahora bien, la solicitante acaba de observar que en el efecto Overhauser clásico (es decir aplicado a los metales) y también en el efecto Overhauser extendido a las sustancias paramagnéticas ordinarias (es decir que no tienen estructura hiperfina fija), la señal era, no solamente aumentada en un determinado factor frecuentemente considerable, sino que este fenómeno podía, en ciertas condiciones concernientes al signo del momento nuclear, ir acompañado por una emisión de energía por los spins nucleares en lugar de la absorción de la energía como sucede en el caso en que se realice la resonancia por absorción por spins nucleares. Esta emisión de energía es todavía superior en el caso de sustancias paramagnéticas de estructura hiperfina ligada del tipo precitado.

El dispositivo según la invención está basado precisamente en esta emisión espontánea de energía por un conjunto de spins nucleares sometido al efecto Overhauser o, de preferencia, al efecto resultante de la introducción de sustancias paramagnéticas de estructura hiperfina ligada.

En efecto, una muestra de tales spins nucleares, colocada en un campo magnético, emite una señal a una frecuencia ri-



242014

gurosamente proporcional a este campo magnético, pudiendo así la medición de este campo ser referida a la medición precisa de dicha frecuencia.

5 La solicitante ha comprobado que cuando la muestra exploradora está colocada conforme a la invención, en la bobina de un circuito detector de la resonancia nuclear que tiene un coeficiente de sobretensión o cualidad Q superior a un cierto valor que depende de las características geométricas de la bobina, el circuito mismo emite energía electromagnética a la frecuencia de resonancia nuclear F_N que responde a la fórmula $F_N = \gamma_N \frac{H}{2\pi}$.

10 En el aparato según la invención, la muestra exploradora colocada en el campo a medir está constituida por una cierta cantidad de un líquido que contiene los núcleos (por ejemplo protones) de los cuales se quiere observar la resonancia nuclear, con adición de una pequeña cantidad de impurezas paramagnéticas disueltas, de preferencia del tipo con estructura hiperfina fija.

20 La invención tiene, pues, por objeto un dispositivo de medición de un campo magnético que comprende medios para mantener en dicho campo un recipiente que contiene una muestra que encierra a la vez núcleos que tienen un momento cinético y un momento magnético no nulos y una sustancia paramagnética y que emite cuando se satura una de sus rayas de resonancia electrónica de dicha sustancia paramagnética, medios para recoger la energía así emitida y medios para medir la frecuencia de esta energía.

25 En el caso en que el campo magnético a medir es débil o muy débil (por ejemplo en el caso de la medición del campo magnético terrestre), existe interés, para aumentar la sensibilidad



242014

dad de tal aparato autogenerador de frecuencia F_N en constituir la impureza por una sustancia paramagnética que presente una raya de resonancia electrónica de estructura hiperfina del tipo precitado empleado en la solicitud de Patente precitada (ni
5 troso disulfonato, difenil-picril-hidrazilo, etc.) no siendo crítica en absoluto la cantidad de esta impureza disuelta.

En el caso particular en que fuera necesario para obtener oscilaciones entretenidas de frecuencia F_N , utilizar una bobina de detección de la resonancia que poseyera un coefi-
10 ciente de sobretensión Q muy elevado (por ejemplo superior a 300), se pueden prever medios convenientes para aumentar artificialmente este coeficiente, por ejemplo por reacción positiva o dividiendo la bobina del circuito de baja frecuencia de
15 detección en dos partes, una de las cuales recibe la señal de los protones y la otra, situada a distancia, posee un coeficiente Q muy elevado, por ejemplo gracias a un núcleo de ferrita.

La invención será descrita ahora en detalle refiriéndonos a los dibujos anejos dados a título de ejemplos, no limitativos, de ciertos modos de realización particulares de la
20 invención. En estos dibujos:

Las figuras 1 y 2 representan, la primera esquemáticamente y la segunda con más detalles, dos dispositivos según la invención, de medición de campos magnéticos incluso débiles
(por ejemplo el campo magnético terrestre con vistas a la pro-
25 pección) sin dispositivo de barrido en frecuencia o en campo.

En el modo de realización representado esquemáticamente en la figura 1, una muestra 11, compuesta de 20 cm^3 de agua que contiene impurezas paramagnéticas disueltas, de preferencia del tipo de estructura hiperfina fija cuando se mide un campo
30 magnético pequeño, es sometido a un campo de alta frecuencia



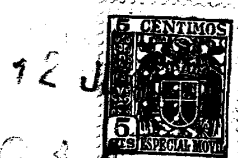
242014

\vec{H}_1 , perpendicular al campo \vec{H} a medir, producido por las bobinas 14 alimentadas por el generador 12, con el fin de saturar una raya electrónica de las impurezas paramagnéticas. A consecuencia de la anchura de las rayas electrónicas, este generador 12 no está sometido a ninguna exigencia seria de estabilidad en frecuencia ($\pm 1\%$) o en amplitud ($\pm 50\%$); puede ser de un tipo cualquiera y no ha sido, por consiguiente, descrito. En el caso de una sustancia paramagnética de estructura hiperfina del tipo representado en la figura 1, la frecuencia de este generador es prácticamente independiente del campo \vec{H} a medir para los campos muy bajos (por ejemplo inferiores a 2 gauss).

La muestra 11 está colocada en la bobina 13 de un circuito resonante sintonizado aproximadamente (por medio del condensador variable 20) a la frecuencia de resonancia nuclear de los protones en el campo a medir, y cuyo factor de calidad Q es suficientemente elevado. Se amplifica, con ayuda de un amplificador 24 de tipo conveniente, la tensión alterna así obtenida en los bornes de este circuito resonante y se obtiene en 25 una tensión sinusoidal cuya frecuencia F es estrictamente proporcional a la intensidad H del campo magnético en el cual se encuentra la muestra 11.

La frecuencia F se mide en 25 de cualquier manera deseada por ejemplo por recuento directo del número de períodos durante un tiempo dado; como el coeficiente γ es conocido, se deduce del mismo el campo H a medir de acuerdo con la fórmula (1).

Como no es siempre fácil obtener los coeficientes de sobretensión Q necesarios para el entretenimiento de las oscilaciones -debiendo ser Q superior a Q_0 que depende de la muestra y de la sonda o cabeza T utilizada (pudiendo Q_0 ser fácilmente determinada experimentalmente en cada caso observando la apari



242014

ción de las oscilaciones entretenidas de frecuencia F) y que puede en ciertos casos alcanzar o exceder de 300-, se puede aumentar artificialmente el coeficiente Q, por ejemplo por reacción positiva como se representa en la figura 2 que da a título no limitativo, un ejemplo de montaje práctico de la cabeza, del circuito sintonizado y del amplificador de reacción que es utilizado para la medición del campo terrestre.

La cabeza comprende dos bobinas concéntricas, a saber:

- una bobina de alta frecuencia 24 (alimentada por el generador 22, análogo al generador 12, que suministra por ejemplo una frecuencia de 55 MHz \pm 2MHz), que satura la raya de resonancia electrónica de la sustancia paramagnética (nitrosodisulfonato) de la muestra colocada en un frasco 21.

- y una bobina de baja frecuencia 23 sintonizada a 2100 Hz, frecuencia de resonancia de los protones de la muestra, por el condensador variable 20 que forma parte del preamplificador F, que comprende esencialmente un bucle de reacción positiva.

Este bucle comprende un tubo 26 del tipo 12 AT 7, montado en amplificador normal de rejilla a la masa, y la reacción es obtenida por la resistencia 27 de un valor de 5 M Ω . El tipo o valor de reacción está regulado simplemente con ayuda del potenciómetro 28 cuya resistencia, en este ejemplo particular, es de 100 k Ω . La tensión, ampliada en el amplificador 24a, está disponible en 25a.

La medición de las frecuencias puede ser realizada por ejemplo por medio de una serie de décadas que permite medir, con una precisión del orden del micro-segundo, por ejemplo, 100, 1000 o 10000 períodos de la frecuencia de Larmor de los protones en el campo terrestre, lo que da una precisión relativa de 2.10^{-5} , 2.10^{-6} ó 2.10^{-7} respectivamente.



72
242014

Se realiza así, conforme a la invención, un dispositivo de medición de los campos magnéticos, incluso muy pequeños, y en particular del campo magnético terrestre, que es muy ligero y muy fácil de poner en práctica, porque no necesita más que un generador clásico 22 sin exigencia seria de estabilidad, una cabeza T de peso y volumen pequeños, un preamplificador P constituido esencialmente por un sólo tubo 26 y un potenciómetro 28, un amplificador clásico 24a y un contador dispuesto en 25a.

Tal dispositivo fácilmente portátil, poco frágil y que permite mediciones relativas a aproximadamente 10^{-6} cerca de los campos magnéticos pequeños, en particular del campo terrestre, conviene particularmente para la prospección geofísica por detección de las anomalías del campo magnético.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 1 de Junio de 1957, bajo el número 739.922, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 1º. - Dispositivo de medición de un campo magnético que comprende medios para mantener en dicho campo un recipiente que contiene una muestra que encierra, por una parte, núcleos que tienen un momento cinético y un momento magnético no nulos, por otra parte, una sustancia paramagnética y que emite, cuando se satura una de las rayas de resonancia electrónica, energía a la frecuencia de la raya de resonancia nuclear de dichos



125
242014

núcleos, medios para saturar una raya de resonancia electrónica de dicha sustancia paramagnética, medios para recoger la energía así emitida y medios para medir la frecuencia de esta energía .

5 22. - Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos medios para saturar una raya de resonancia electrónica están constituidos por un oscilador que suministra a una primera bobina una corriente de una frecuencia sensiblemente igual a la frecuencia de resonancia electrónica de dicha
10 sustancia y porque dichos medios para recoger la energía están constituidos por un circuito resonante con coeficiente de calidad Q elevado, que comprende una segunda bobina que rodea a dicho recipiente.

15 32. - Dispositivo según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho oscilador es un oscilador de alta frecuencia.

 42. - Dispositivo según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque dicha sustancia paramagnética presenta una raya con frecuencia de resonancia electrónica no nula en campo magnético nulo y porque dicho oscilador oscila a una frecuencia fija independiente del campo.
20

 52. - Dispositivo según las reivindicaciones 2, 3 ó 4, caracterizado porque dicho coeficiente Q tiene un valor suficiente para que se produzcan oscilaciones entretenidas en dicho circuito bajo el efecto de la energía que se produce por la saturación de dicha raya de resonancia electrónica.
25

 62. - Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque dicho circuito comprende un bucle de reacción positiva que da a dicho coeficiente Q un valor suficiente para asegurar en él el entretenimiento de las oscilaciones.
30



242014

72. - Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho bucle comprende medios para regular el grado de reacción.

5 82. - Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho bucle comprende además de la segunda bobina que rodea el recipiente, una tercera bobina con coeficiente de calidad muy elevado dispuesta a una cierta distancia del recipiente.

10 92. - Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dichos medios para medir la frecuencia están constituidos por un juego de décadas que funcionan a baja frecuencia.

102. - Un dispositivo de medición de un campo magnético.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

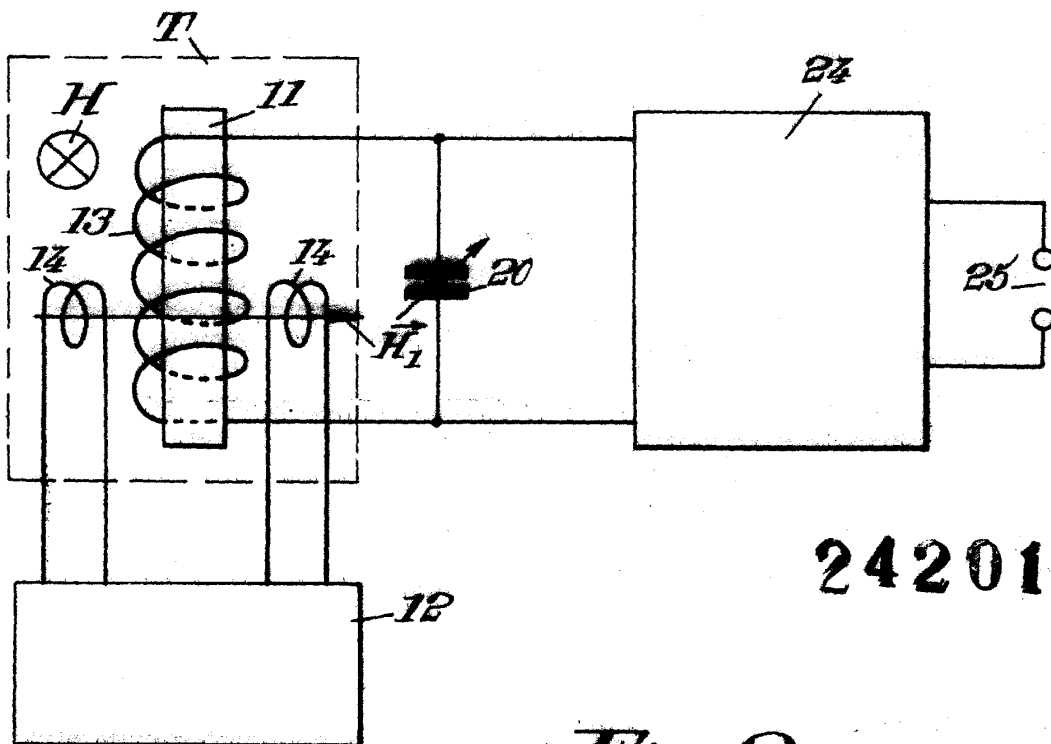
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 12 JUN 1958

P.A.

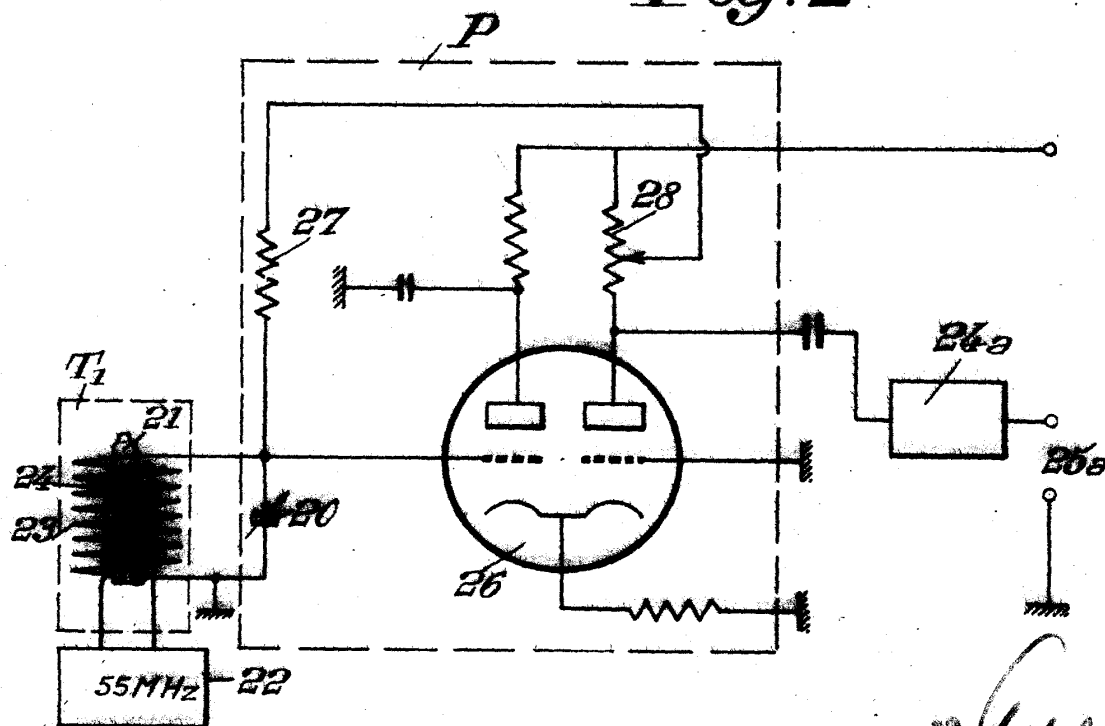


Fig. 1.



242014

Fig. 2



Handwritten signature