

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Luděk Pekárek

Radiospektroskopie — nový obor moderní fyziky [Dokončení]

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 4 (1959), No. 2, 162--179

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138693>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1959

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

k těmž cíli: K dovršení výstavby socialistické společnosti a k přípravě budování společnosti komunistické. Bude náš při ní navzájem poutat nejen zájem odborný, nýbrž i vědomí občanské a vlastenecké povinnosti k Československé republice.

RADIOSPEKTOSKOPIE — NOVÝ OBOR MODERNÍ FYSIKY

LUDĚK PEKÁREK, kand. fys.-mat. věd

(Dokončení)

3. „Atomové“ hodiny s amoniakem

Frekvence spektrálních čar atomů a molekul je dána výlučně vlastnostmi samého atomu nebo molekuly a nezávisí pochopitelně na vlastnostech aparatury, používané k měření. Např. frekvence nejsilnější vysokofrekvenční spektrální čáry amoniaku je rovna vždy přesně 23 870,11 MHz, nezávisle na tom, na jaké aparatuře provádíme její měření. To pochopitelně přivádí na myšlenku použít některé vysokofrekvenční spektrální čáry, např. právě uvedené velmi silné čáry amoniaku, k vytvoření normálu frekvence a tím i normálu času, který by tak byl definován vlastností molekuly, které jsou měřitelné kdekoli na světě nezávisle na jakýchkoli jiných veličinách.

Myšlenka definovat fyzikální jednotku pomocí vlastností atomů byla již úspěšně uskutečněna v případě definice jednotky délky — metru. Je známo, že mezinárodní metr je definován jako vzdálenost dvou vrypů na platini-ridiové tyči (při teplotě 20 °C), uložené v Paříži. Tato tyč je ovšem jediná na světě, a aby bylo možno této míry používat i v jiných státech, byly pořízeny její pokud možno přesné kopie, z nichž jedna je též uložena v Praze. Srovnáním s touto kopií se pak cejchují další přesná délková měřítka.

Na první pohled je zřejmá nevýhoda takovéto definice jednotky délky. Spočívá v tom, že zhotovení jiného délkového normálu (kopie) není možné bez přímého srovnání s originálním pařížským metrem.

Proto byla jako normál délky vybrána nyní vlnová délka optické červené spektrální čáry kadmia. Tato délka byla přesně změřena podle jednotky definované pařížským metrem a položenou rovnou $0,64385033 \cdot 10^{-6}$ metru. Na jeden metr přijde tak přibližně jeden a půl milionu vlnových délek červené čáry kadmia.⁵⁾ Tím je jednotka „jeden metr“ definována již na základě vlastnosti atomu. Atom kadmia je možno „přinutit“ k záření v kterékoli laboratoři a kdekoli na světě, a vždy bude vlnová délka jeho červené spektrální čáry stejná.

Tak je možno tuto „atomovou“ jednotku metru realizovat v každé laboratoři, a kdyby z nějakých důvodů propadl jeden takový normál zkáze, nebylo by obtížné vyrobit druhý stejně přesný, což naprosto neplatí o platini-ridiové tyči jako normálu metru.

Jednotka času — jedna vteřina — je dnes definována buď podle rychlosti rotace Země (1 den má 86 400 vteřin), nebo podle doby oběhu Země kolem Slunce. Tato definice má výhodu, že je možno ji použít v kterékoli části světa

⁵⁾ Viz „Nový délkový normál“, v předcházejícím čísle, str. 125.

s použitím astronomických měření času, která jsou nadto velmi přesná. Avšak rychlost rotace Země není přesně stálá — zpomaluje se působením Měsíce na mořský příliv a odliv. Ani o rychlosti oběhu Země kolem Slunce nemůžeme říci, že zůstane vždy naprosto stejná, tím spíše, že je známo, že celková hmota Slunce se vyzařováním stále zmenšuje. Tyto vlivy jsou pochopitelně tak nepatrné, že během asi jednoho století, kdy jsou prováděna poměrně přesná astronomická měření, nevedly vůbec k měřitelným efektům. Jsou však přesto přesvědčivým důvodem k tomu, aby pro časový normál byl hledán jiný fyzikální jev, než je rotace Země kolem osy nebo doba jejího oběhu kolem Slunce.

Jako časového normálu (nebo normálu frekvence, což je v podstatě totéž) se používá též vysokofrekvenčního vysílače řízeného přesným křemenným krystalem, udržovaným na stálé teplotě, přesnost a stabilita frekvence je lepší než $1' : 10^8$, tj. hodiny tímto krystalem řízené by se předešly nebo zpozdily za 1 rok o méně než o 0,3 sec.

Avšak přes svou vysokou přesnost a stabilitu má krystalový normál frekvence jeden nedostatek — a to je, že není absolutním normálem: jeho frekvence závisí na velikosti přeměnného krystalu a nelze jej tedy vyrobit bez srovnání s jiným již hotovým krystalovým normálem.

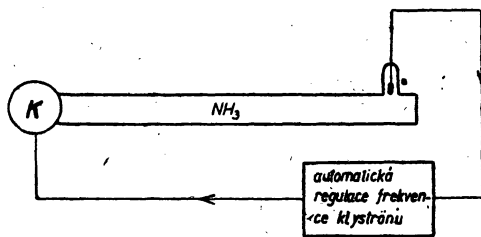
Naproti tomu frekvence vysoko-frekvenční spektrální čáry, např. amoniaku, je vlastností jen molekuly amoniaku, kterou je možno získat bez srovnání s jinou molekulou kdekoli na světě. Je tedy zřejmé, že taková spektrální čára se výborně hodí jako časový (nebo frekvenční) normál. V současné době nebylo sice ještě dosaženo takové přesnosti ve stabilizaci frekvence touto metodou, aby předčila stabilitu krystalu nebo přesnost astronomických měření, avšak teorie ukazuje, že tuto přesnost bude možno zvýšit na hodnotu požadovanou pro absolutní časový normál.

Na obr. 9 je naznačeno principiální schéma stabilizace frekvence klystronu pomocí spektrální čáry amoniaku. Toto zařízení je vlastním jádrem „atomových“ hodin. Klystron K je naladěn na frekvenci, rovnou frekvenci nejintenzivnější spektrální čáry amoniaku (23 870,11 MHz). Na konci vlnovodu naplněného amoniakem, je umístěn detektor. Je-li frekvence klystronu rovna přesně frekvenci spektrální čáry, je útlum vln ve vlnovodu největší a proud, dodávaný detektorem, vykazuje minimální hodnotu. Odchýlí-li se frekvence klystronu i jen nepatrně od frekvence spektrální čáry, absorpce ve vlnovodu poklesne a proud dodávaný detektorem se změní. Tato změna působí ihned přes zpětnovazební kanál a zesilovač na frekvenci klystronu (pomocí změny napětí na reflexní elektrodě) tak, že klystron vrátí se zpět na frekvenci, rovnou přesně frekvenci spektrální čáry.

Nejvyšší stabilita, které bylo dosaženo na principiálně stejné, technicky ovšem velmi složité provedené aparatuře, byla asi $1 : 10^8$, tj. jen o mále menší než stabilita křemenného normálu.

Frekvence 23 870,11 MHz může pak být použito (po mnohonásobném dělení) k řízení elektrických „atomových“ hodin.

K řízení „atomových“ hodin lze použít i jiných vysokofrekvenčních spek-



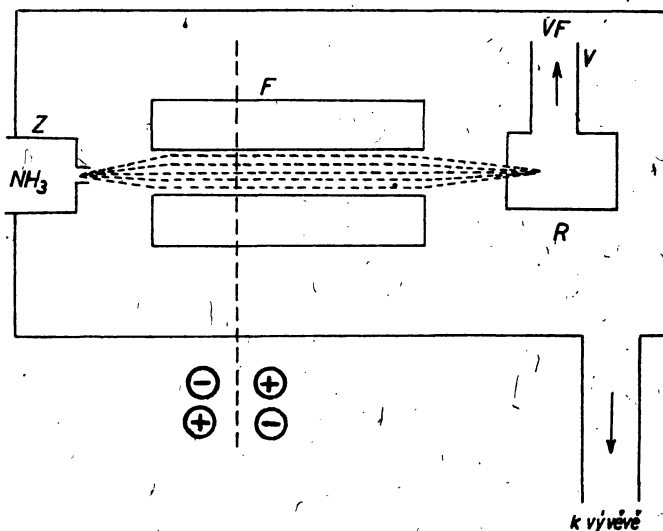
Obr. 9. Schéma stabilizace frekvence klystronu pomocí spektrální čáry amoniaku.

trálních čar. Aby bylo dosaženo vysoké přesnosti, musí být taková čara intenzivní a co nejužší. Tuto vlastnost má právě uvedená čara amoniaku.

Byly však konány pokusy i s jinými čarami, např. s intenzivní čarou molekuly kyslíku (vlnová délka 5 mm) a s parami kovu cesia. Atom cesia (Cs) má totiž vysokofrekvenční spektrální čaru, která je velmi úzká a poměrně intenzivní (vlnová délka této čary je 3,3 cm). Zatím se však nejčastěji používá k řízení „atomových“ hodin spektrální čara amoniaku.

4. „Atomové“ hodiny s molekulárním generátorem

V poslední době byl sestrojen nový typ atomových hodin, používající tzv. molekulární generátor, který svou přesností a stabilitou překoná nejen obyčejný frekvenční normál s klystronem řízený čarou amoniaku, ale stane se pravděpodobně brzy nej přesnějším časovým normálem vůbec.



Obr. 10. Schéma molekulárního generátoru. *Z* — zdroj molekulárního svazku, *F* — fokusér, *R* — dutinový rezonátor, *V* — výstupní vlnovod.

V molekulárním generátoru není použito klystronu ani jiného umělého zdroje vysokofrekvenční energie. Tímto zdrojem jsou samy atomy (nebo molekuly) vysílající elektromagnetické vlny vysoké frekvence.

Principiální schéma molekulárního generátoru je na obr. 10. Celé zařízení je umístěno v neprodyšném obalu a je trvale odčerpáváno, čímž se v systému udržuje vysoké vakuum řádu asi 10^{-7} mm Hg. Zařízení se skládá ze tří základních částí — zdroje *Z* molekulárního svazku, fokuséru *F*, kterým jsou vybírány molekuly ve vzbuzeném stavu (tj. molekuly ve stavu s vyšší energií) a dutinového rezonátoru *R*, z kterého je vysokofrekvenční energie, vysílání molekulami, odváděna vlnovodem *V*.

Zdroj *Z* je hermeticky uzavřená nádoba, v níž je plynný amoniak, udržovaný na tlaku 1 mm Hg. V čelní stěně nádoby obrácené k fokuséru *F*, je dlouhý trubicový otvor. Tímto otvorem vyletují molekuly amoniaku do vyčerpávaného prostoru směrem k fokuséru. Vzhledem k tomu, že v tomto prostoru je ne-

ustálým odčerpáváním udržováno vysoké vakuum, nedochází ke vzájemným srážkám molekul a molekuly letí jako svazek přímočaře směrem k fokuséru F a vletují do jeho štěrbinu.

Fokusér je nejpodstatnější součástí molekulárního generátoru. Abychom pochopili jeho funkci, musíme si krátce říci něco o energetických stavech molekul vyletujících štěrbinou ze zdroje Z a tvořících molekulární svazek, který vstupuje do fokuséru.

Mluvili jsme již v kapitole II. o tom, že jednotlivé spektrální čáry s frekvencí vznikají při přechodu atomu nebo molekuly z jednoho energetického stavu do druhého, přičemž frekvence této čáry je s rozdílem energetických hladin, mezi kterými dochází k přechodu, spojena Planckovým vztahem $\Delta E = h\nu$. Přitom při přechodu atomu nebo molekuly ze stavu s vyšší energií do stavu s nižší energií dochází k vyzáření elektromagnetického vlnění do prostoru, naopak při přechodu ze stavu s nižší energií do stavu s vyšší energií dochází k pohlcování vln této frekvence molekulou nebo atomem.

Pro přechody odpovídající spektrálním čarám v oboru vysoké frekvence, je rozdíl v energiích obou stavů, mezi kterými se přechod uskutečňuje, velmi malý ($\sim 10^{-4}$ eV), na rozdíl od případu optických spekter, kdy jde o značné energetické rozdíly (několik eV). Proto jsou v plynném amoniaku i za normální teploty přítomny jak molekuly v nižším, tzv. základním energetickém stavu (které mohou pouze absorbovat vysokofrekvenční elektromagnetické vlny), tak i molekuly ve vyšším energetickém stavu, které jsou schopny přechodem do stavu základního vyzářit elektromagnetickou energii a stát se tak zdrojem vysokofrekvenčních elektromagnetických vln. Tyto molekuly ve stavu zvýšené energie se obvykle nazývají molekulami ve vzbuzeném stavu. Molekulární svazek vycházející ze štěrbinu zdroje Z , obsahuje tedy molekuly NH_3 , jak v základních stavech, tak i ve vzbuzených stavech a to v počtu přibližně stejném (molekul ve vzbuzeném stavu je jen o málo méně než molekul ve stavu základním).

Kdybychom tento molekulární svazek vedli přímo (bez přechodu fokusérem F) do dutinového rezonátoru R , mohly by dle molekuly ve vzbuzeném stavu vydávat vysokofrekvenční energii (vyzářit) ale tato vysokofrekvenční energie by byla ihned pohlcena molekulami v základním stavu, kterých je ve svazku nejméně tolik, jako molekul ve vzbuzeném stavu. Výkon vyzářený jedněmi molekulami, by byl tak pohlcen druhými a do vlnovodu V by nebyla odevzdána žádná vysokofrekvenční energie.

K tomu, aby molekulární svazek mohl v dutinovém rezonátoru a vlnovodu odevzdávat vysokofrekvenční energii, je nutné dosáhnout toho, aby v molekulární svazku vstupující do rezonátoru, byla ne polovina, ale velká většina molekul ve vzbuzeném stavu. Jinými slovy, je třeba ze svazku vyletujícího štěrbinou ze zdroje Z odstranit molekuly v základním energetickém stavu, které by v rezonátoru pohlcovaly vysokofrekvenční elektromagnetickou energii a ponechat ve svazku jen molekuly ve stavu vzbuzeném. Tuto funkci vykonává fokusér F .

Fokusér využívá fyzikálního tzv. Starkova jevu, který způsobuje, že v nehomogenním elektrickém poli (tj. poli, jehož intenzita se od místa k místu mění) se molekuly NH_3 ve vzbuzeném stavu pohybují v opačném směru, než molekuly v základním stavu. Uvnitř dlouhého kanálu fokuséru je proto vytvořeno pomocí čtyř tyčovitých elektrod položených po celé délce kanálu, nehomogenní elektrické pole (příční průřez, na němž je zhruba vyznačen tvar i poloha

elektrod a znaménko elektrického náboje na elektrody vloženého, je schematicky vyznačen v dolní části obr. 10 pod fokusérem). Toto pole působí na molekuly v základním stavu tak, že je odchytil směrem od osy kanálu, a tím jsou tyto molekuly ze svazku odstraňovány. Naopak, molekuly ve vzbuzeném stavu jsou polem odchylovány směrem k ose kanálu, takže se ve svazku nejen udržují, ale ještě jsou do něho soustřeďovány (fokusovány — odtud název přístroje). Po průchodu svazku molekul fokusérem jsou v něm tedy obsaženy prakticky jen již molekuly ve vzbuzeném stavu. Tyto molekuly vstupují do rezonátoru, kde odevzdávají svou energii ve formě elektromagnetických vln. Každá molekula zde funguje jako mikroskopický vysokofrekvenční vysílač, jehož frekvence je dána pouze vnitřními vlastnostmi struktury molekuly amoniaku. Takto získané elektromagnetické vlny jsou odváděny vlnovodem *V*. Jejich frekvence je velmi stabilní a může jí být proto použito k řízení „atomových“ hodin obdobně, jako v případě atomových hodin, řízených absorpcí v amoniaku.

Do nedávna byla přesnost a stabilita frekvence získané tímto molekulárním generátorem zhruba stejná, jako u amoniakových hodin s klystronem (kap. III), tj. asi 10^{-8} . Avšak teoretické výpočty ukazují, že při velmi pečlivém a technicky dokonalém provedení by tato přesnost mohla dosáhnout hodnoty téměř 10^{-13} , tj. téměř stotísíkrát vyšší přesnosti.

Zpráva z roku 1957 uveřejněná v americkém časopise *Journal of Applied Physics* uvádí, že byl sestaven molekulární generátor, jehož přesnost je již značně blízká teoreticky dosažitelné hodnotě. V nejbližších letech můžeme tedy očekávat, že bude sestaven a dán do trvalého provozu frekvenční normál s molekulárním generátorem, který předčí přesností a stabilitou i nejlepší křemenné vysokofrekvenční hodiny a stane se absolutním časovým normálem, s nímž bude možno kontrolovat i přesnost astronomických měření.

Je třeba podotknout, že i pro konstrukci atomových hodin s molekulárním generátorem je možno použít i jiné látky, než je plynný amoniak. Podmínkou použitelnosti je jen, aby molekula (nebo atom) měla intenzivní vysokofrekvenční spektrální čáru, která by současně byla velmi úzká, aby frekvence byla přesně definována. Kromě amoniaku bylo pro atomové hodiny použito též par cesia (cesium má vysokofrekvenční spektrální čáru s frekvencí 9 200 MHz) a uvažuje se o možnosti využití silné spektrální čáry molekuly kyslíku O_2 (přibližně 60 000 MHz) aj. Princip funkce zůstává přitom zcela nezměněn.

5. Sétkání infračervené a vysokofrekvenční spektroskopie

V předešlých kapitolách byla uvedena spektra nebo jednotlivé spektrální čáry různých látek ležící v oboru centimetrových vln. Avšak velké množství spektrálních čar molekul leží v oboru kratších vln, než jsou centimetrové. Mnohé z těchto spektrálních tzv. rotačních čar je možno nalézt v infračervené oblasti spektra, kde byly již dříve sledovány metodami infračervené spektroskopie. Např. molekula vody, která má spektrální čáru na vlnové délce 1,25 cm (24 000 MHz), tj. v oboru centimetrových vln, má kromě toho velmi bohaté spektrum v infračervené oblasti a pohlcuje silně tepelné záření.

Protože pro studium struktury molekul by bylo velmi výhodné mít možnost měřit i spektra s vlnovými délkami několika milimetrů nebo i kratšími, je velmi žádoucí mít k dispozici spektroskopie, které by pracovaly na kratších vlnových délkách v oboru milimetrových a submilimetrových vln.

Rozšíření vysokofrekvenční spektroskopie směrem k těmto ještě kratším vlnovým délkám se však ukázalo být velmi obtížné. Hlavní potíží je s generá-

torem těchto vln — klystronem. Pro vyšší frekvence musí mít klystron malé rozměry, napětí na reflexní elektrodě musí být naproti tomu vyšší. To spolu s obtížností mechanického provedení způsobuje, že nejkratší vlnová délka, pro kterou byl dodnes sestaven klystron, je 0,5 cm, což odpovídá frekvenci 60 000 MHz. To je zatím nejvyšší frekvence vyráběná přímo klystronem. Podařilo se však získat frekvence podstatně vyšší, až do 400 000 MHz, tj. vlnové délky 0,7 mm tím, že signál základní frekvence klystronu pracujícího na vlnové délce 1 cm, byl zkreslen krystalovým usměrňovačem tak, že se značně lišil od sinusového průběhu a obsahoval proto frekvence, které jsou násobkem frekvence klystronu (tzv. vyšší harmonické). Resonátorem naladěným na některou z těchto vyšších frekvencí, se pak podařilo oddělit i vlny s délkou 0,7 mm. Tak bylo dosaženo možnosti měřit spektra molekul vysokofrekvenční technikou ještě v oboru elektromagnetických vln, kratších než 1 mm.

Sama technika vlnodů, resonátorů a měrných zařízení pro milimetrové a submilimetrové vlny je ovšem krajně obtížná, vyžaduje výrobu mechanických zařízení, z nichž jsou kladeny nepoměrně větší nároky na přesnost, než třeba na součásti přesně jdoucích hodiněk a stavbu velmi citlivých a přesných elektronických zařízení. Proto jsou aparatury pro měření spekter v okolí vlnové délky 1 mm používány zatím jen v několika speciálních vědeckých laboratořích na světě.

Přesnost měření v tomto oboru spekter i přesnost existujících teorií stavby molekul vynikne dobře srovnáním experimentálně naměřených a teoreticky vypočtených hodnot frekvencí spektrálních čar pro rotační přechody molekul HCN (kyanovodík) a BrCN (kyanid bromný), uvedených v tabulce II.

Tabulka II

Molekula	Měřená frekvence v MHz		Vypočtená frekvence v MHz	Délka vlny v mm
HCN	88 631,62	0,20	88 631,62	3,38
	177 260,99	0,40	177 261,07	1,69
	265 886,18	0,50	265 886,19	1,13
Br CN	345 837,00	1,0	345 836,47	0,87

Uvedené molekuly jsou sice složeny ze tří atomů, avšak tyto atomy leží v molekule v jedné přímce, takže pro frekvence jejich spektrálních čar je možné použít vzorce uvedeného v kapitole II pro frekvenci spektrálních čar dvouatomových molekul. Při výpočtu uvedených frekvencí byl ovšem vzat v úvahu jak vliv odstředivé síly, tak i některé další jemnější efekty. Souhlas teorie s experimentálními hodnotami je skvělý, uvědomíme-li si, že frekvence čar je změřena s přesností přibližně na šest až sedm míst (desetitisícina procenta).

Uvedené vysokofrekvenční měření spekter molekul s vlnami kratšími než 1 mm byla provedena v roce 1954 Burrusem a Gordym. Shodou okolností se v tomtož roce podařilo Genzelu a Eckerhartovi provést měření s infračerveným zářením, jehož vlnová délka dosahovala až 0,99 mm. Oba autoři použili k tomuto účelu tepelného zdroje, který vysílal spojitě spektrum infra-

červeného záření a pomocí mechanické mřížky vybírali z tohoto spojitého spektra záření potřebné vlnové délky. K indikaci použili tepelného účinku těchto vln na proměřili touto metodou, charakteristickou pro měření infračervených paprsků, spektrum molekuly sirovodíku H_2S , s přesností asi na 1 %.

Tak došlo v roce 1954 k uzavření a dokonce k překrytí mezery mezi infračerveným zářením a radiovými vlnami, která ještě zbývala v okolí vlnové délky 1 mm. Pásmo vlnových délek od 0,7 mm do 1 mm je tedy dnes přístupné pro dvě zcela rozdílné fyzikální metody: pro radiospektroskopii používající klystron, vlnovodné techniky a přímého elektrického měření frekvence těchto elektromagnetických vln, a pro infračervenou spektroskopii, která používá tepelný zdroj záření, mechanické mřížky a indikátory tepelných účinků tohoto záření.

V oblasti překrytí je lehké rozhodnout, která z obou metod je výhodnější: přesnost radiospektroskopické metody při určování frekvence (vlnové délky) spektrální čáry je více než desetitisíckrát vyšší a rovněž její citlivost je větší. V této oblasti je tedy vítězství jasně na straně radiospektroskopie.

6. Paramagnetická vysokofrekvenční rezonance

1. Objevení paramagnetické rezonance Zavojskim

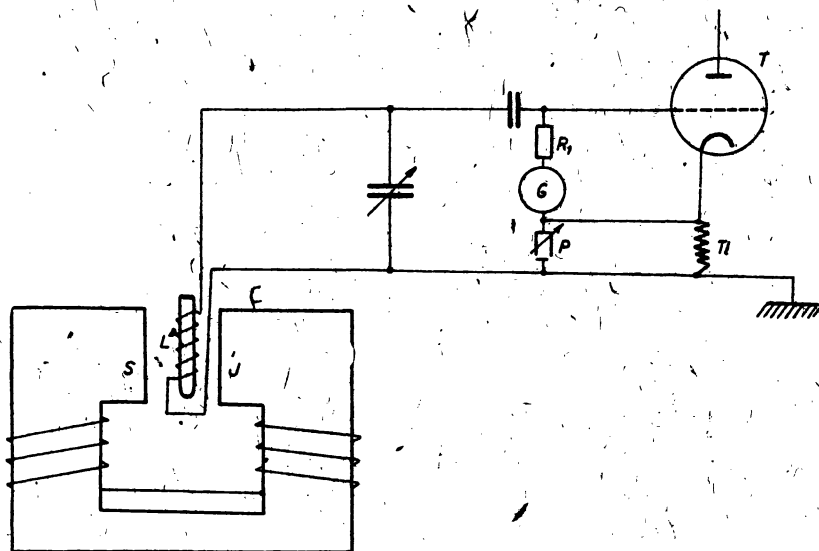
V roce 1944 se sovětskému fyzikovi Zavojskému podařilo nalézt nový jev, který se stal základem druhého směru, jímž se rozvíjela radiospektroskopie — tzv. paramagnetickou vysokofrekvenční rezonancí.

Schema uspořádání pokusu Zavojského je naznačeno na obr. 11. Základem aparatury je vysokofrekvenční generátor s triodou a rezonančním obvodem s kondensátorem a cívkou. Generátor pracoval v oboru 300 MHz, tj. na vlnové délce 1 m. Do cívky rezonančního obvodu byl vložen vzorek paramagnetické látky (např. chlorid měďnatý $CuCl_2$), takže na něj přímo působilo vysokofrekvenční magnetické pole cívky. Cívka se vzorkem byla vložena do magnetického pole elektromagnetu tak, aby směr stejnosměrného magnetického pole byl kolmý k ose cívky (a tedy i ke směru vysokofrekvenčního magnetického pole uvnitř cívky). Generátor s triodou byl nastaven pomocí změny zpětné vazby tak, aby kmital s poměrně slabou amplitudou. V takovém případě je generátor velmi citlivý ke změnám kvality oscilačního obvodu, které mohou být způsobeny absorpcí vysokofrekvenční energie v paramagnetické látce. Změna kvality rezonančního obvodu se projeví změnou amplitudy vysokofrekvenčního napětí udržovaného na obvodu a to má za následek i změnu mřížkového proudu triody. Zvýšení nebo snížení absorpce vysokofrekvenční energie v paramagnetické látce při změně vnějšího, stejnosměrného magnetického pole se tak přímo projeví na mřížkovém proudu triody, což lze sledovat galvanometrem.

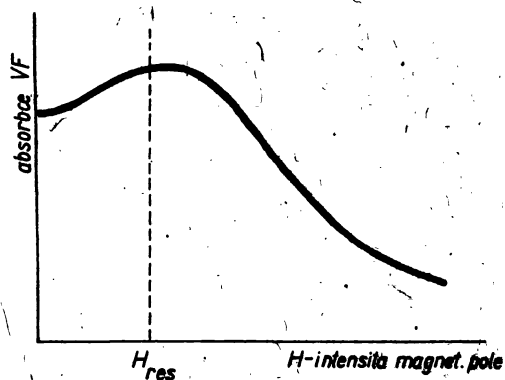
Při těchto podmínkách měnil Zavojskij hodnotu stejnosměrného magnetického pole elektromagnetu a pomocí mřížkového proudu triody zjišťoval změny absorpce vysokofrekvenční energie v paramagnetické látce. Na obr. 12 je uvedena naměřená závislost pro paramagnetickou sůl $CuCl_2$ (chlorid měďnatý). Na vodorovnou osu diagramu je vynesena hodnota stejnosměrného magnetického pole H_0 v oerstedech,⁶⁾ na svislou osu veličina úměrná absorpci vysoko-

⁶⁾ Oersted — Oe — je jednotka pro intenzitu magnetického pole. Na příklad magnetické pole Země má intenzitu přibližně 0,2 Oe.

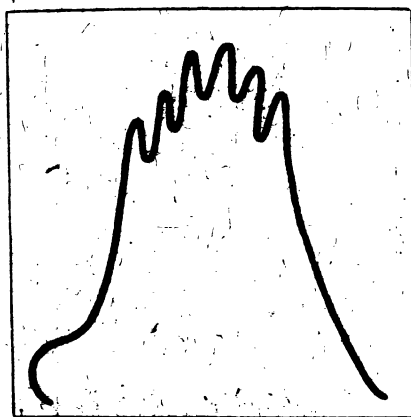
frekvenční energie v paramagnetické látce. Jak je z obrázku zřejmé, se změnou magnetického pole se absorpce vysokofrekvenční energie v soli značně mění, při stoupající hodnotě pole z počátku stoupá, dosahuje maxima při poli přibližně 100 Oe a při dalším zvětšování pole trvale klesá. Tvar křivky je zcela



Obr. 11. Schéma pokusu Zavojského. L — cívka rezonančního obvodu, do níž je vložena zkoumaná látka; C — kondensátor rezonančního obvodu; G — galvanometr měřící mřížkový proud třídy T .



Obr. 12. Resonanční křivka naměřená pro chlorid měďnatý CuCl_2 .



Obr. 13. Oscilogram rezonanční křivky roztohu slánu manganatého MnSO_4 ve vodě.

obdobný tvaru rezonanční křivky rezonančního obvodu. Zavojskij zjistil, že maximum absorpce se při stejné frekvenci generátoru objevuje u různých paramagnetických látek vždy při stejném magnetickém poli H_0 . Při změně frekvence generátoru se mění i hodnota tohoto rezonančního magnetického

pole tak, že je přímo úměrné hodnotě použité frekvence (např. pro 1 000 MHz — $H_{res} \cong 35$ Oe; pro 600 MHz — $H_{res} \cong 200$ Oe).

Brzy bylo zjištěno, že tento rezonanční jev nastává u velké většiny paramagnetických látek a že jej lze pozorovat i na kratších vlnách, např. i v pásmu centimetrových vln. K tomu účelu stačí umístit zkoumanou paramagnetickou látku do dutinového rezonátoru, který je mezi póly elektromagnetu. Resonance se projeví snížením koeficientu kvality rezonátoru (a tím poklesem vysokofrekvenční energie v rezonátoru) při průchodu stejnosměrného magnetického pole rezonanční hodnotou. V oboru centimetrových vln, jímž přísluší vyšší frekvence, je ovšem hodnota stejnosměrného magnetického pole, při níž nastává resonance, vyšší: pro délku vlny 3 cm (frekvenci 10 000 MHz) je tato hodnota 3570 Oe.

Ma obr. 13 je rezonanční křivka roztoku síranu manganatého $MnSO_4$ ve vodě oscilograficky naměřená pomocí aparatury pracující na vlně 3 cm. Křivka má maximum při hodnotě magnetického pole $H_0 = 3570$ Oe, kromě toho však jsou na ní patrna ještě podružná maxima. Tato křivka zcela připomíná vysokofrekvenční spektra plynů, jak jsme o nich mluvili dříve: můžeme si představit, že jednotlivá maxima absorpce odpovídají jakýmsi spektrálními čarám, jejichž existence je ovšem podmíněna přítomností vnějšího magnetického pole. Tento druh vysokofrekvenčních spekter se obvykle nazývá magnetickým vysokofrekvenčním spektrem dané látky.

V kapitole II. jsme ukázali, že vysokofrekvenční spektra plynů odpovídají přechodům molekul z jednoho energetického stavu do druhého, např. při změně rychlosti rotace molekuly. Vzniká otázka, jakými fyzikálními procesy jsou podmíněna magnetická spektra látek.

Abychom mohli odpovědět na tuto otázku, musíme se krátce zmínit o tom, čím jsou způsobeny magnetické vlastnosti paramagnetických látek.

2. Fyzikální procesy způsobující paramagnetickou resonanci

Všechny látky lze z hlediska magnetických vlastností rozdělit na tři skupiny: látky diamagnetické, paramagnetické a ferromagnetické. Vložíme-li kteroukoli z těchto látek do magnetického pole, proniká magnetické pole i dovnitř látky. U diamagnetické látky je toto vnitřní magnetické pole menší, než by bylo ve stejném místě, kdyby tam tato látka nebyla: magnetické pole se jakoby vyhýbá diamagnetické látce, je jí zeslabováno. Uvnitř paramagnetické látky je naopak toto pole silnější, než by bylo v tomtéž místě bez přítomnosti této látky: paramagnetická látka tedy zesiluje magnetické pole v daném místě. Zesílení pole uvnitř látky nastává i u látky ferromagnetické (např. železa). U ferromagnetických látek je toto zesílení magnetického pole jak velké (až tisícinásobné i větší), že byly zařazeny do zvláštní skupiny — ferromagnetik.

Nebudeme se zabývat otázkou, čím je způsoben diamagnetismus a ferromagnetismus látek. Všimneme si jen fyzikálních příčin paramagnetismu.

Je známo, že v každé látce je přítomno velké množství elektronů. Tyto elektrony, z nichž každý nese tzv. elementární elektrický náboj, rovný $1,6 \cdot 10^{-19}$ coulombů,⁷⁾ obíhají kolem jader jednotlivých atomů, z nichž je látka složena. Jejich záporný elektrický náboj je kompenzován kladným nábojem jádra tak, že molekuly látky a látka sama jsou navenek elektricky neutrální.

⁷⁾ Jeden coulomb — jednotka pro množství elektriny. Protéká-li vodičem 1 coulomb za 1 sec., je protékající elektrický proud roven jednomu ampéru.

To, že elektron je částice se záporným elektrickým nábojem, je dnes jistě všeobecně známo. Avšak mnohem méně známým je fakt, že elektron má i vlastní magnetický moment, tj. že se chová jako magnet velmi malých rozměrů. Velikost magnetického momentu elektronu je ovšem velmi malá, je rovna $0,93 \cdot 10^{-20}$ erg/Oersted.

Většina elektronů v atomech, z nichž je složena kterákoli látka, obíhá kolem atomových jader tak, že jejich magnetické momenty působí proti sobě a jejich magnetický účinek navenek je nulový. Mluvíme přitom často o spárovaných elektronech atomu: jsou to takové dva elektrony, které obíhají kolem jádra v přesně stejné dráze, jejich magnetické momenty mají však při tom opačný směr. V takovém případě se právě tyto magnetické momenty elektronů navzájem zcela kompensují a vůbec se neprojevují. Jsou-li v určité látce všechny elektrony co do svých magnetických účinků takto navzájem spárovány, nemůže se látka chovat ani jako paramagnetická ani jako ferromagnetická, to je nemůže dojít k zesílení magnetického pole uvnitř takové látky. To je právě případ látky diamagnetické.

Avšak v některých látkách existují kromě spárovaných i elektrony nespárované. A právě tyto nespárované elektrony jsou příčinou paramagnetismu většiny paramagnetických látek. Představme si tyto elektrony jako magnety malých rozměrů, rozložené rovnoměrně v látce. Není-li tato látka v magnetickém poli, jsou tyto magnety namířeny do všech možných směrů a jejich magnetický účinek se v takovém případě rovněž navenek neprojeví. Vložíme-li však takovou látku do magnetického pole, zaujmají tyto elektronové „magnety“ směr stejný s magnetickým polem. Tím ovšem dochází k tomu, že vzniká přídavné magnetické pole, způsobené vlastními magnetickými momenty elektronů, které jsou nyní orientovány již převážně jedním směrem. Toto přídavné magnetické pole, způsobené magnetickými momenty nespárovaných elektronů, se přičítá k magnetickému poli, do něhož je látka vložena a tak zesiluje celkové magnetické pole uvnitř vzorku látky: a to je právě vlastnost všech paramagnetických látek.

Všimněme si nyní blíže chování jednoho takového elektronového „magnetu“, na který působí vnější magnetické pole. Přibližně si můžeme takový elektron — pokud jde o jeho magnetické účinky — představit jako malý magnet, např. magnetickou střelku (obr. 14), s magnetickým momentem rovným $0,93 \cdot 10^{-20}$ erg/Oersted. Vedle tohoto magnetického momentu má elektron i mechanický moment setrvačnosti (obdobně jako magnetická střelka). Poměr hodnoty magnetického momentu k velikosti jeho mechanického momentu, tzv. gyromagnetický poměr, je u elektronu roven $1,76 \cdot 10^{15}$. 1/oe. sec.

Lze si lehkou představit, že při vložení takové střelky, zavěšené na niti nebo na hrotu (jako v kompasu) do pole magnetu může střelka konat kývavý pohyb, který se postupně utlumí následkem tření v závěsu a střelka bude mít směr souhlasný se směrem magnetického pole. Pro frekvenci takových kmitů střelky lze odvodit z elementárních rovnic mechaniky vztah

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{M}{I} \cdot H_0.$$

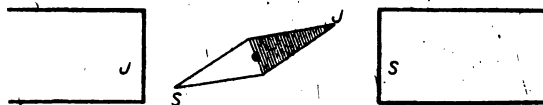
V tomto vzorci značí ν — frekvenci kývavého pohybu střelky, I — moment setrvačnosti střelky, M — magnetický moment střelky, H_0 — intenzitu vnějšího magnetického pole.

Z uvedeného vztahu je na první pohled zřejmé, že frekvence vlastních kmitů střelky je tím větší, čím větší je intenzita vnějšího magnetického pole. Vzpomeneme si, že stejnou vlastnost měla i závislost intenzity magnetického pole, při níž se objevovala maximální absorpce vysokofrekvenční energie v paramagnetické látce, na použité frekvenci.

Dosaďme nyní do uvedeného vztahu pro frekvenci kmitů magnetické střelky v magnetickém poli hodnotu poměru $\frac{M}{I}$ pro elektron, která je rovna, jak jsme uvedli výše, $1,76 \cdot 10^{-6}$ 1/Oe sec. Pro frekvenci kmitů „elektronového magnetu“ pak dostáváme vztah

$$\nu = 2,8 \cdot 10^6 \cdot H_0$$

(ν — frekvence v jednotkách Hz, H_0 — magnetické pole v jednotkách oersted). Pro velikost magnetického pole 100 Oe je tato frekvence rovna 280 MHz. To souhlasí s odpovídající přesností s výsledkem měření Zavojského, uvedeným na obr. 12).



Obr. 14. Magnetická střelka v poli magnetu.

Na základě těchto výpočtů není obtížné vysvětlit jev paramagnetické resonance, jak jej naměřil Zavojskij: je-li paramagnetická látka vložena do magnetického pole, mohou elektrony s nespárovanými magnetickými momenty vykonávat kmity s frekvencí úměrnou intenzitě vnějšího magnetického pole. Tyto kmity se v látce samozřejmě samy od sebe neudrží, protože existují energetické ztráty (obdobné tření v závěsu magnetické střelky), kterými se tyto kmity utlumí. Působíme-li však na takovou látku vysokofrekvenčním magnetickým polem, pak toto pole může uvést elektrony do kmitavého pohybu. Vliv tohoto pole bude nejsilnější právě tehdy, bude-li jeho frekvence rovna frekvenci vlastních kmitů elektronových magnetů — to je právě případ resonance, kdy dochází rovněž k nejsilnější absorpci vysokofrekvenční energie v látce.

Je tedy zřejmé, že uvedený model, představující elektron jako magnetickou střelku, vysvětluje dobře jev paramagnetické resonance, jak jej naměřil Zavojskij. Pro úplnost je však třeba podotknout, že tento model není zcela přesný a selhal by při vysvětlování některých jemnějších vlastností paramagnetické resonance. Pro přesnější výpočty by bylo nutno představit si elektron jako rotující setrvačnick s magnetickým momentem ležícím ve směru osy rotace. Avšak pro výklad velké části vlastností paramagnetické resonance plně postačí model magnetické střelky.

Výsledek Zavojského měření — rezonanční křivky pro absorpci vysokofrekvenční energie v paramagnetické látce — je tedy způsoben resonancí magnetických momentů elektronů umístěných ve stejnosměrném magnetickém poli.

Z obr. 12 je zřejmé, že naměřená rezonanční křivka je u chloridu měďnatého poměrně široká. Šířka rezonanční křivky je u různých paramagnetických

látek různá. Z této šířky lze na základě dosti složité teorie vypočítávat síly uvnitř látky, působící na elektrony: tyto síly tlumí totiž pohyb elektronového magnetického momentu obdobně, jako tření ve hrotu závěsu tlumí kývavý pohyb magnetické stříelky.

Paramagnetická rezonance se tak stala velmi cennou experimentální metodou, jejíž pomocí je možno vyšetřovat vnitřní síly působící v látce na nespárovaný („paramagnetický“) elektron a tím zjišťovat nepřímě některé vlastnosti struktury látky. „Paramagnetický“ elektron zde slouží jako jakási mikroskopická sonda, umístěná uvnitř látky, která je citlivá na vnitřní síly působící v látce.

Informace, které nám podává šířka a tvar křivky paramagnetické rezonance o vnitřních silách a struktuře látek, mají zvláště velký význam pro teoretický fyzikální význam struktury pevných látek. Např. studium paramagnetické rezonance krystalů při různé orientaci krystalografických os vůči magnetickému poli vedlo k velmi přesnému určení vnitřního pole ve velkém množství paramagnetických krystalů. Vysokofrekvenční spektrograf, kterého se k těmto účelům používá, pracuje obyčejně na vlnové délce 3 cm. Konstrukce takového spektrografu pro přesná, a citlivá měření je ovšem dosti složitá a obsahuje řadu pomocných elektronických zařízení.

Další použití našla paramagnetická rezonance elektronů při zjišťování magnetických vlastností atomových jader. Křivka paramagnetické rezonance roztoku paramagnetické soli — síranu manganatého ($MnSO_4$) — ve vodě uvedená na obr. 13, má 6 maxim, rozložených na hlavním maximu křivky. Toto složité magnetické spektrum je způsobeno vlivem magnetického momentu jader manganu na paramagnetický elektron látky. Ač jsou magnetické síly způsobené jádry atomů velmi slabé, přece je efekt paramagnetické rezonance na tyto síly tak citlivý, že je bezpečně prozradí a dovoluje měřit jejich velikost. Paramagnetická rezonance tak může sloužit i k měření vlastností jader.

3. Některá praktická použití paramagnetické vysokofrekvenční rezonance

Výsledky, které dala metoda paramagnetické rezonance, měly význam především pro hlubší poznání vlastností krystalu pevných látek. Protože se takové krystaly stále více používají v technické praxi — ať už jsou to krystaly luminescenčních látek, ferritů nebo polovodičů — mělo prohloubení poznatků o těchto látkách i bezprostřední technický význam: na jejich základě bylo možno zlepšit vlastnosti těchto látek.

Avšak kromě takového nepřímého významu pro praxi našla paramagnetická vysokofrekvenční rezonance i bezprostřední praktické uplatnění. Uvedeme zde dva příklady takového využití.

V předešlé kapitole jsme uvedli na obr. 12 a 13 dva příklady paramagnetických rezonančních křivek. Uvedené křivky měly dost značnou šířku. Byly však již nalezeny látky, které mají rezonanční křivku velmi úzkou. Např. dosti složitá organická látka zvaná α, α -diphenyl-pieryl-hydrazyl (její vzorec je $(C_6H_5)_2-N-NC_6H_4(NO_2)_2$), má velmi ostrou rezonanční křivku, jejíž šířka je rovna přibližně jen jednomu odstědu. Těto látky bylo proto použito k měření magnetického pole. Měření se provádí tak, že se cívka vysokofrekvenčního generátoru, v níž je umístěna uvedená látka, vloží do magnetického pole, které má být změřeno. Potom se mění frekvence generátoru na tak dlouho, až je absorpce vysokofrekvenční energie v cívce největší: to je právě případ reso-

nance. Frekvence odpovídající resonanci se měří (např. srovnáním s krystalovým normálem) a velikost magnetického pole se určí podle vztahu $H = 0,35\nu$ (H v oerstedech, ν v jednotkách MHz). Tím je měření magnetického pole převedeno na měření frekvence, které se provádí velmi snadno a přesně běžnými radiotechnickými metodami.

Jiné použití našla paramagnetická resonace při sledování chemických reakcí. Při reakcích mezi organickými látkami vznikají často nestálé meziprodukty, tzv. organické radikály. (Látka uvedená výše je vlastně také takový organický radikál, který je však poměrně stálý.) Na rozdíl od ostatních organických látek, které většinou nejeví paramagnetismus, jsou tyto organické radikály paramagnetické a mají obyčejně dosti ostrou rezonanční křivku. Zatím co zjištění přítomnosti takového organického radikálu v průběhu reakce je často chemickým způsobem velmi obtížné, lze měřením paramagnetické resonace během reakce bezpečně zjistit, zda mezi látkami je přítomen organický radikál a podle intensity této resonace lze též soudit na to, jak se mění jeho množství během reakce.

7. Jaderná paramagnetická resonance

1. Magnetické vlastnosti jader

V předešlé kapitole jsme ukázali některá vysokofrekvenční magnetická spektra způsobená magnetickým momentem elektronu.

Elektron však není jedinou částicí, která má vlastní magnetický moment a může tedy způsobovat jev magnetické resonance. Většina atomových jader má také vedle kladného elektrického náboje svůj vlastní magnetický moment, který způsobuje, že jádro se rovněž chová jako magnet velmi malých rozměrů. Např. nejjednodušší jádro — jádro vodíku čili proton — má vlastní magnetický moment, rovný $5,05 \cdot 10^{-24}$ erg/Oe. Srovnáním s magnetickým momentem elektronu, který je roven $0,927 \cdot 10^{-20}$ erg/Oe vidíme, že magnetický moment protonu je asi 2000krát menší než magnetický moment elektronu. Z toho je na první pohled zřejmé, že magnetické účinky jader budou více než tisíckrát slabší v poměru k účinku elektronů. Tím lze vysvětlit, že při běžných měřeních paramagnetismu látek nebyl paramagnetismus, který by mohla způsobovat jádra atomů, vůbec zjištěn.

Má-li však většina atomových jader magnetický moment podobně jako elektron, nabízí se ihned otázka, není-li metodou použitou k měření vysokofrekvenční resonace elektronů v paramagnetických látkách nalézt i resonanci magnetických momentů jader.

Odhadněme nejdříve, při které frekvenci a intenzitě stejnosměrného magnetického pole by taková resonace měla být pozorovatelná. Vezmeme k tomu účelu nejjednodušší jádro — jádro vodíku, proton. Magnetický moment protonu je, jak jsme již uvedli, roven $5,05 \cdot 10^{-24}$ erf/Oe. Poměr tohoto magnetického momentu protonu k jeho mechanickému momentu setrvačnosti je roven $2,6753 \cdot 10^4 \cdot 1/\text{sec Oe}$. Dosadíme-li tyto hodnoty do vzorce pro frekvenci magnetické resonance, jak byl uveden v kap. VI pro elektronovou paramagnetickou resonanci, dostaneme pro rezonanční frekvenci protonů výraz

$$\nu = 4,26 \cdot 10^3 \cdot H_0,$$

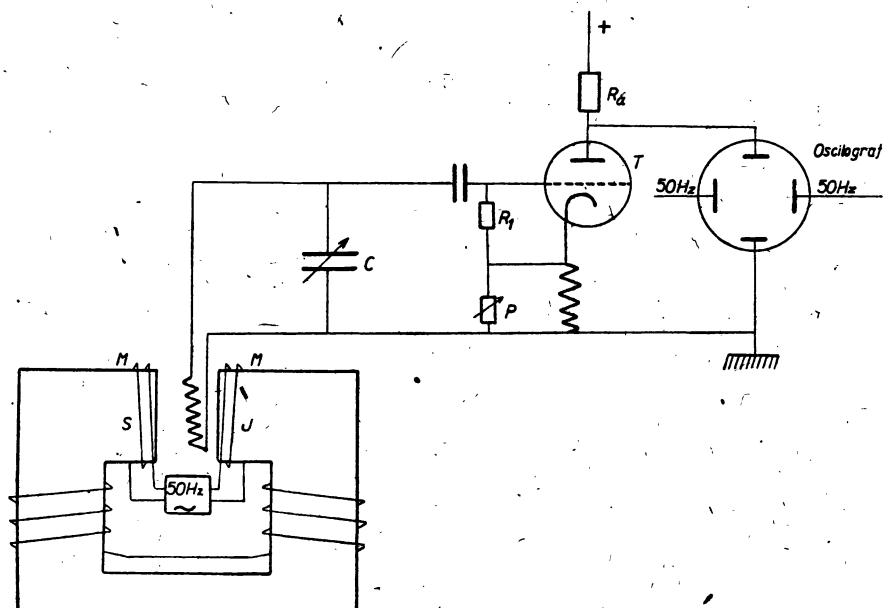
kde frekvence, ν vychází v jednotkách Hz a magnetické pole H_0 v oerstedech. V poli 7000 Oe, které je běžně dosažitelné v elektromagnetech, bude tedy

resonanční frekvence rovna 30 MHz. Tato frekvence odpovídá délce vlny 10 m, tj. leží v pásmu používaném např. naší televizí (50 MHz — 6 m).

Z tohoto výpočtu je zřejmé, že resonanci protonu je možno v poli několika tisíc oerstedů hledat opět pomocí resonančního obvodu triodového generátoru stejně, jak to provedl Zavojskij pro paramagnetickou resonanci. Generátor musí ovšem v tomto případě pracovat na poněkud nižší frekvenci, což ale nečiní žádné obtíže.

2. Aparatura pro měření jaderné resonance

V roce 1946 se skutečně Američanům Blochovi a Purcelovi podařilo experimentálně nalézt resonanci protonů v magnetickém poli metodou v podstatě shodnou s metodou Zavojského. Aparatura k měření jaderné magne-



Obr. 15. Schéma aparatury k měření jaderné paramagnetické resonance.

tické resonance je schematicky znázorněna na obr. 15. Jako zdroj silného magnetického pole slouží elektromagnet M . Vysokofrekvenční magnetické pole jest stejně jako v kap. VI. u paramagnetické resonance elektronů soustředěno v cívce, která je součástí oscilačního obvodu elektronkového generátoru G . Cívka je umístěna mezi pólovými nastavci elektromagnetu a do ní je vložen vzorek zkoumané látky obsahující vodík (protony). V uvedených experimentech bylo jako látky obsahující protony, použito obyčejné vody (H_2O).

Resonanci protonů by bylo principiálně možné zjišťovat, stejně jako v případě elektronové paramagnetické resonance, galvanometrem měřícím mřížkový proud triodového generátoru. Avšak vzhledem k tomu, že resonanční křivka protonů je velmi úzká, je výhodnější použít oscilografického způsobu.

Za tím účelem je na pólové nástavce elektromagnetu navinuto ještě pomocné vinutí, které je připojeno na zdroj střídavého napětí nízké frekvence (např. 50 Hz). Tím je dosaženo toho, že stejnosměrné pole elektromagnetu, rovné např. 7000 oerstedů, je ještě modulováno slabým přidavným magnetickým polem — např. 2 oerstedy — tak, že intenzita pole se stále mění s frekvencí 50 Hz (v uvedeném příkladu od 6998 Oe do 7002 Oe). Po každé, když intenzita magnetického pole projde hodnotou, kdy nastává rezonance protonů ve vodě uvnitř cívky, dojde ke zvýšené absorpci vysokofrekvenční energie, a tím klesne na krátkou dobu napětí na vysokofrekvenčním obvodu. Tento pokles se projeví změnou mřížkového i anodového proudu elektronky. Tato změna se zesílí a vede na svisle vychylující destičky oscilografu. Pro vodorovné vychylování paprsku oscilografu se použije téhož napětí, kterým je modulováno magnetické pole. Na stínítku oscilografu tak dostáváme přímo rezonanční křivku odpovídající resonanci protonu v magnetickém poli.

Na rozdíl od paramagnetické rezonance elektronů, která má ve většině paramagnetických látek velmi širokou rezonanční křivku, je rezonanční křivka protonové paramagnetické rezonance neobyčejně úzká. Její šířka je v případě vody menší než 0,1 oerstedů. Jak malá je tato šířka si uvědomíme, srovnáme-li ji s intenzitou pole 7000 oerstedů, při němž je rezonance pozorována. Šířka 0,1 Oe je téměř stotisíckrát menší než magnetické pole, při němž je měřena.

Tato neobyčejně velká ostrost rezonanční křivky protonů ve vodě ukazuje na to, že protony kmitají v magnetickém poli jen s nepatrnými ztrátami energie. Použijeme-li názorné představy s magnetkou v magnetickém poli (obr. 14), odpovídá ostrá rezonanční křivka případu, že tření v závěsu magnetky při jejím kývání je zcela nepatrné. Tato vlastnost protonové magnetické rezonance ukazuje, že jádra — protony — jsou jakoby velmi volně „zavěšena“ v atomech vodíku a vyměňují si jen málo energií s elektrony a ostatními jádry.

To, že rezonance protonů ve vodě a obdobně i v jiných kapalinách obsahujících vodík a také organických látkách, je velmi ostrá, vedlo k použití protonové rezonance k velmi přesnému měření magnetického pole. Kromě toho bylo zjištěno, že rezonanční křivka není zvláště u organických kapalin jednoduchá, nýbrž je složena z několika rezonančních křivek. To umožnilo využití protonové rezonance v chemii.

3. Přesné měření magnetického pole protonovou resonancí

Intenzita magnetického pole, při níž nastává rezonance, souvisí s frekvencí vysokofrekvenčního pole přesným vztahem

$$H_0 = 2,35 \cdot 10^{-4} \nu$$

(H_0 v oerstedech, ν v jednotkách Hz).

Tento vztah umožňuje velmi přesné měření magnetického pole. K tomu účelu je možno použít přímo uspořádání uvedeného na obr. 15. Chceme-li tímto zařízením změřit hodnotu magnetického pole elektromagnetu, měníme frekvenci vysokofrekvenčního generátoru (změnou kapacity kondensátoru v rezonančním obvodu) tak dlouho, až se na stínítku oscilografu objeví křivka protonové rezonance. Křivku nastavíme změnou frekvence do středu stínítka oscilografu a pak změříme frekvenci generátoru. Intenzitu magnetického pole v Oe pak vypočteme tím, že násobíme tuto frekvenci (vyjádřenou v Hz) koeficientem $2,35 \cdot 10^{-4}$.

Tato metoda měření magnetického pole je dnes nejpřesnější měřicí metodou. Je možno jí též použít ke stabilizaci magnetického pole. K tomu účelu je frekvence generátoru stabilizována na předepsané hodnotě odpovídající požadované intenzitě magnetického pole. Je-li magnetické pole rovno rezonanční hodnotě, nastává maximální absorpce vysokofrekvenční energie. Odchýlí-li se hodnota magnetického pole od rezonanční hodnoty, absorpce vysokofrekvenční energie klesne. Tato změna se projeví změnou vysokofrekvenčního napětí generátoru a po usměrnění je možno ji použít k automatickému řízení proudu elektromagnetu tak, aby se intenzita magnetického pole opět vrátila na hodnotu odpovídající rezonanci.

Jadernou paramagnetickou rezonancí lze tak měřit a stabilizovat magnetické pole od intenzity rovné přibližně 1000 oersted, do intenzit 10 000 oersted i více. Na velkých elektromagnetech pro cyklotrony, hmotové spektrografy a podobně se tohoto způsobu měření a stabilizace pole magnetického užívá velmi často.

4. Vysokofrekvenční spektrograf používající magnetické rezonance protonu

Uvedli jsme již, že rezonance protonů ve vodě je velmi ostrá, rezonanční křivka má šířku menší než 0,1 oerstedu. Stejně úzká rezonanční křivka byla zjištěna u většiny organických kapalin obsahujících vodík — např. v ethylalkoholu, methylalkoholu, v různých organických kyselinách apod.



Obr. 16. Magnetické spektrum protonů ethylalkoholu získané pomocí spektrografu s vysokou rozlišovací schopností na frekvenci 30 MHz při magnetickém poli 7400 oersted. Změna magnetického pole od jednoho konce spektra k druhému je jen 0,05 oersted. (Frekvence roste během měření přesně konstantně.)

Avšak přesto, že rezonanční křivka protonů v kapalinách je neobyčejně úzká, podařilo se velmi pečlivým měřením na zvláště citlivých aparaturách zjistit, že tato rezonanční křivka není jednoduchá, nýbrž že se skládá z řady maxim, z jakýchžli „spektrálních čar“, které tvoří jemnou strukturu protonové paramagnetické rezonance. Ukázalo se, že toto magnetické spektrum je různé pro různé látky obsahující vodík. Jako příklad takového spektra je na obr. 16 ukázáno spektrum ethylalkoholu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Bylo získáno pomocí velmi přesného jaderného magnetického spektrografu s vysokou rozlišovací schopností. Funkce takového spektrografu je principiálně stejná, jako funkce aparatury na obr. 15, je však nutno používat vysoce stabilního generátoru, magnetu s dokonale stabilizovaným a velmi homogenním polem a řady citlivých a přesných elektronických přístrojů.

Spektrum na obr. 16 vykazuje řadu maxim tvořících v celku tři oddělené skupiny. Bylo zjištěno, že jedna skupina odpovídá v tomto případě rezonanci protonů v chemické grupě OH, druhá v grupě CH_2 , a třetí v grupě CH_3 . Každá látka s atomy vodíku má přitom své vlastní magnetické spektrum lišící se od

spektra jiné látky. Protonová magnetická rezonance je dokonce tak citlivá i k velmi malým rozdílům ve struktuře molekul, že je pomocí protonového magnetického spektra možné rozlišit vzájemně dvě látky naprosto stejného, chemického složení, ale s rozdílnou strukturou molekuly (tzv. isomery).

Jaderný paramagnetický rezonanční spektrograf se proto stal velmi cenným přístrojem v organické chemii, kde je dnes používán jednak jako metoda ke zjišťování struktury molekul, jednak i ke kontrole produktů, nebo mezi-produktů výroby různých organických látek, umělých hmot apod.

Fyzikální příčiny, které vedou ke vzniku jemné struktury protonové resonance, jsou způsobeny vlastnostmi elektronů, obklopujících vodíkové jádro — proton — v látce. Elektrony pohybující se v blízkosti protonu „stíní“ poněkud vnější magnetické pole, takže v místě, kde je proton, je magnetické pole poněkud menší, než jaké by bylo v tomtéž místě, kdybychom elektrony odstranili. Velikost stínícího účinku elektronů závisí na rozložení ostatních atomů v látce kolem atomu vodíku, tj. na chemické struktuře molekuly. Proto se rezonanční křivky např. pro skupiny OH, CH₂ a CH₃ v molekule ethylalkoholu objevují při poněkud rozdílných hodnotách magnetického pole. Jednotlivá maxima v těchto částech protonového spektra jsou pak způsobena vzájemným působením magnetických momentů protonů. To opět závisí na vzájemné vzdálenosti těchto protonů a tedy i na chemické struktuře molekuly.

5. Magnetická rezonance jiných jader

Proton není ovšem jediným jádrem, které má vlastní magnetický moment. Jadernou paramagnetickou rezonanci lze měřit i u jiných jader, než je jádro vodíku. Taková měření byla provedena téměř u všech jader majících magnetický moment. Bylo zjištěno, že pro všechna jádra jsou frekvence, při nichž nastává rezonance, značně nižší ve srovnání s protonem. Silná rezonance byla nalezena např. u jádra fluoru F, fosforu P aj., bylo jich již rovněž použito k zjišťování chemické struktury látek, které obsahují některý z těchto prvků.

Jak je zřejmé, stala se magnetická rezonance jader též důležitou a dnes již poměrně obsáhlou oblastí radiospektroskopie.

VIII. Závěr

Ukázali jsme některé výsledky, kterých dosáhla radiospektroskopie — tento mladý a velmi rychle se rozvíjející obor moderní fyziky — a které mají význam jak pro rozvoj fyziky samé, tak i pro praktickou aplikaci v chemii, v radiotechnice, a jinde.

Omězený rozsah textu dovolil ovšem zmínit se jen o některých nejdůležitějších výsledcích dosažených v tomto oboru a přístupných současně výkladu bez složitých teoretických úvah. Mnoho velmi cenných výsledků principiální důležitosti dala radiospektroskopie zvláště pro rozvoj moderní fyzikální teorie — kvantové elektrodynamiky, zabývající se vlastnostmi elementárních částic (elektronů, protonů, neutronů aj.) a elektromagnetického pole. Výklad těchto otázek vyžaduje však již značnou teoretickou přípravu a proto nejsou v tomto referátu zahrnuty.

Neuvešli jsme rovněž ty úspěchy a důsledky, ke kterým vedlo použití vysokofrekvenčních metod v astronomii. Tyto otázky patří dnes již do zvláštního oboru — radioastronomie — a vybočují proto z rámce tohoto přehledu.

Třebaže tedy materiál zde uvedený zdaleka nevyčerpává tematiku a výsledky radiospektroskopie, je z něho jistě zřejmé, že jde o nový, dnes již velmi rozsáhlý obor fyziky, s velkými možnostmi aplikace v technické praxi.

Literatura

J. Stránský, *Základy radiotechniky*.

W. Gordi, W. Smith, R. Tambarulo, *Radiospektroskopie*, Moskva 1955.

C. H. Townes, A. L. Shawlow, *Microwave spectroscopy*, New York 1955.

SUPRAVODIVOST A JEJÍ POUŽITÍ — KRYOTRON

JARMILA DLOUHÁ, *katedra teoretické fyziky matematicko-fyzikální fakulty KÚ*

I. Úvod

Rozvoj kvantové mechaniky a experimentální techniky v posledních dvaceti letech umožnily rozvoj fyziky nízkých teplot, která byla pro experimentální i teoretické obtíže dlouho zanedbávána. Byly vypracovány metody dosažení i měření nízkých a velmi nízkých teplot, jejichž přehled podal v tomto časopise M. Koláč¹⁾, a pozorována řada nečekaných jevů. Důkladným teoretickým rozbohem se ukázalo, že se při nízkých teplotách projevují kvantové jevy v makroskopickém měřítku. Proto k fyzice nízkých teplot obrátilo svou pozornost nejen mnoho experimentálních fyziků, ale i teoretiků, kteří zde mají možnost jak přímého ověření řady oborů moderní teoretické fyziky, tak i širokou oblast dosud neobjasněných jevů a problémů jejich vzájemných souvislostí. Zmizely klasičtí fyzikou předpokládané divergence při teplotě 0 °K a absolutní nula — ač nedosažitelná — se stala výchozím bodem pro výpočet entropie a jiných fyzikálních veličin.

Problémy fyziky nízkých teplot můžeme rozdělit na několik oborů, z nichž nejrozsáhlejší jsou supratekutost a supravodivost. Prvá byla objevena roku 1938 akademikem Kapicou [8] a díky specifickým vlastnostem Boseho statistiky vysvětlena již roku 1947 akademikem Bogoljubovem [9]. Supravodivost objevené Kamerlingh-Onnesem roku 1911 [10] se dostalo řádného teoretického objasnění teprve koncem roku 1957 opět akademikem Bogoljubovem [11].

Supratekutosti se týkala stať akademika Andronikašviliho²⁾, a proto tento článek pojedná stručně jen o supravodivosti, především o jejím použití aby ukázal neoprávněnost názoru, že tato oblast fyziky nemá praktického uplatnění. Po shrnutí hlavních výsledků experimentálního studia supravodivosti se tento článek zabývá možnostmi aplikace supravodičů v laboratorním provozu a seznamuje čtenáře s nejzajímavějším použitím supravodivosti — s kryotonem. Mikroskopické teorie supravodivosti nejsou do této práce zahrnuty, neboť budou později předmětem samostatného pojednání a k pochopení uvedených aplikací supravodivosti nejsou nezbytné.

¹⁾ Koláč M., *Pokroky MFA III* (1958), 575.

²⁾ Andronikašvili E. L., *Pokroky MFA I* (1956), 269.