

Der apparative Aufbau eines Kerninduktionsspektrometers

Von L. WEGMANN, Zürich

Abteilung für wissenschaftliche Geräte der Firma Trüb, Täuber & Co. AG, Zürich

Allgemeines

Für die Realisierung einer Kernresonanzapparatur stehen prinzipiell zwei Wege offen: die Kernresonanzmethode von PURCELL und die Kerninduktionsmethode von BLOCH¹. Die *Kernresonanz* arbeitet mit nur einer Hochfrequenzspule, deren Q (Gütefaktor) als Funktion der in die Spule gebrachten Proben gemessen wird. An und für sich ist dies die apparativ einfachere Methode. Sie hat jedoch den Nachteil, daß Amplitude und Phase der Hochfrequenzschwingung gekoppelt sind und nicht unabhängig voneinander eingestellt werden können. Da diese Einstellungen für die klare Scheidung zwischen Absorptions- und Dispersionssignalen sowie zur Bestimmung der Sättigung sehr oft vorgenommen werden müssen, bedeutet dies eine wesentliche Erschwerung des Betriebes gegenüber der Methode der *Kerninduktion*, bei welcher getrennte Sende- und Empfängerspulen verwendet werden. Industrielle Hochleistungsapparate werden deshalb nur nach der Kerninduktionsmethode gebaut.

Neben der Wahl zwischen diesen beiden grundsätzlichen Methoden bietet sich eine ganze Anzahl verschiedener Realisierungsmöglichkeiten für einzelne Teile eines Kerninduktionsspektrometers. Der Entscheid zwischen diesen Möglichkeiten wird immer von Seite der *Anwendung* her getroffen werden. Die Chemie kennt heute zwei Hauptanwendungsgebiete der Kerninduktion: einerseits die Strukturaufklärung organischer Moleküle und andererseits die Untersuchung von Beweglichkeiten in ganz oder teilweise kristallisierten Festkörpern. Die zwei Gebiete stellen an den Apparat sehr verschiedene Anforderungen. Die Strukturaufklärung verlangt ein Auflösungsvermögen in der Größenordnung von $1 : 10^8$ und relativ schwache Einstrahlung der Resonanzfrequenz; zur Untersuchung von Festkörpern genügt eine 100- bis 1000mal kleinere Auflösung, dagegen muß die Einstrahlungsenergie stark erhöht werden. Da die Empfindlichkeit für die breiten Festkörperlinien auch dann noch relativ klein ist, müssen zudem andere Empfangsmethoden für das Signal (Abtastmethoden) verwendet werden. Die infolge der starken Dipol-Dipol-Kopplung sehr breite Festkörperlinie gibt wohl Aufschluß über gewisse Eigenschaften des Kristallgitters oder über Beweglichkeiten einzelner eingebauter Gruppen, nicht aber über die eigentliche Struktur eingebauter Moleküle; die Strukturaufklärung erfolgt ausschließlich in der flüssigen oder (selten) in der gasförmigen Phase. Über Anwendungsbeispiele und grundsätzliche Anordnungsmöglichkeiten siehe^{1, 2, 3, 4}.

¹ P. HUBER, *Chimia* 13 (1959) 1.

Anforderungen an ein KI-Spektrometer

Da das *hochauflösende Spektrometer* für Strukturaufklärung an organischen Molekülen die technisch kompliziertere und interessantere Apparatur verlangt, sollen hier zur Hauptsache einige Aspekte der Hochauflösung betrachtet werden.

Die *Auflösung* selbst ist im wesentlichen gegeben durch die *Homogenität des Magnetfeldes*. Die relative Abweichung vom Mittelwert darf im Bereich der Probe nicht wesentlich größer sein als die gewünschte Auflösung. Diese kleinen Schwankungen werden dann noch ausgemittelt durch Rotation der Probe während der Messung. – Von der Feldstärke ist die Auflösung nicht wesentlich abhängig. Sie wird zwar zahlenmäßig mit höherer Feldstärke etwas besser; da die Spin-Spin-Aufspaltungen erster Ordnung aber feldunabhängig sind, ist das bessere Auflösungsvermögen bei höherem Feld zur Trennung des gleichen Effektes notwendig (die Aufspaltungen höherer Ordnungen werden mit wachsendem Feld sogar kleiner und schwieriger zu trennen). – Mit der wachsenden Auflösung nehmen die Relaxationszeiten der Kernmomente stark zu, so daß die Zeitdauer, über welche sich eine Messung erstrecken muß, rasch größer wird. Es ist z. B. nicht möglich, in einem relativ rasch aufgenommenen Spektrum, dessen Durchlauf wenige Minuten beansprucht, eine Auflösung von $1 : 10^8$ zu erreichen. Die für diese Auflösung notwendige Durchlaufsdauer steigt, wenn das Spektrum aus mehreren Linien besteht, bald auf 15 bis 30 Minuten oder mehr. Da das Magnetfeld in dieser Zeitdauer weder seine Feldstärke noch seine Homogenität verändern darf, ist also eine zweite wesentliche Voraussetzung für Hochauflösung die *Stabilität des Magnetfeldes*. Die Resonanzfrequenz ist durch den Ausdruck $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ (γ = gyromagnetisches Verhältnis, H_0 = magnetische Feldstärke, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ = Kreisfrequenz) mit dem Feld gekoppelt. Für die Stabilität der Signale muß also auch die *Stabilität der Frequenz* von der gleichen Größenordnung sein.

Wir haben bis jetzt von der rein apparativen Auflösung gesprochen. Die Trennung der Aufspaltungen erster Ordnung ist eine Frage des so definierten Auflösungsvermögens. Bei anderen Problemen ist dagegen die erreichbare Auflösung beeinflusst von weiteren Größen. Der *chemical shift* z. B. wächst proportional mit der Feldstärke H_0 . Bei gleicher Auflösung sind also kleine Unterschiede im *chemical shift* leichter zu trennen bei

² A. LÖSCHE, *Kerninduktion*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

³ H. LABHART, *Experientia* XIV (1958) 41.

⁴ H. PRIMAS, *Chimia* 13 (1959) 15.

Der Magnet

höherer Feldstärke. Trennung von Linien heißt Möglichkeit der Aufklärung von Strukturen – zu komplizierte Moleküle bieten zu viel untrennbare Linien, als daß sie der Kerninduktion noch zugänglich wären. Mit andern Worten kann die Grenze zwischen zugänglichen und unzugänglichen Molekülen durch Erhöhung der Feldstärke in der Richtung auf kompliziertere Moleküle hin um einen gewissen Betrag verschoben werden.

Eine Methode zur Strukturaufklärung, welche vielleicht einen noch stärkeren Einbruch in den Bereich der komplizierten Moleküle (allerdings in einer etwas andern Richtung) gestattet, ist die präzise *Integration der Spektren*. Damit gelingt es, die Anzahl der zu einer Linie im Spektrum beitragenden Moleküle zu bestimmen⁴. Das Auflösungsvermögen für diese Methode ist weniger von dem definierten apparativen Auflösungsvermögen oder von der Feldstärke abhängig als von der Signalamplitude im Verhältnis zu Rauschamplitude und vom Drift der Nulllinie.

Die *Signalamplitude* ist von vier Größen wesentlich abhängig: Volumen der Probe, Signal-Rausch-Verhältnis der Elektronik, Stabilität und Feldstärke des Magnetfeldes. Bei gleicher Probengröße ist z. B. bei doppelter Feldstärke die Signalamplitude etwa 3,5 mal größer. Durch einigen Aufwand bei der Konstruktion der Empfangselektronik kann jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis um einen Faktor 10 verbessert werden. Dies besagt, daß die Feldstärke in dieser Hinsicht keine ausschlaggebende Rolle spielt, daß aber, um mit möglichst kleinen Substanzmengen arbeiten zu können, die Elektronik entsprechend ausgebaut werden muß.

Zum Signal-Rausch-Verhältnis und zum Drift tragen ferner noch die direkten Kopplungen zwischen Sende- und Empfängerspule bei (*leakage*). Eine präzise Integration der Spektren verlangt besonders stabile Verhältnisse des Feldes und der Frequenz sowie zusätzlich besondere Methoden zur weiteren Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

Erst die Kenntnis aller dieser Einflüsse ermöglicht die Entscheidung zwischen den verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten von Kerninduktionsspektrographen. Leider enthalten aber die physikalisch genau definierbaren Verhältnisse noch nicht alle Faktoren, welche bei diesem Entscheid eine Rolle spielen. Das Kerninduktionsspektrometer ist infolge der an seine Auflösung gestellten Anforderungen ein komplizierterer und weniger einfach zu handhabender Apparat als z. B. ein IR- oder ein UV-Spektrometer. Deshalb haben die Anforderungen, welche das KI-Spektrometer an die *Handhabung* stellt, eine wesentliche Bedeutung für die Beurteilung der Zweckmäßigkeit gewisser Einrichtungen, und es zeigt sich daher, daß zwischen wünschbaren Eigenschaften und wünschbarer Einfachheit der Bedienung eine nicht leicht zu überbrückende Diskrepanz entstehen kann.

Dies gilt vor allem für den *Magneten*. Das notwendige Feld von mindestens einigen tausend Gauß kann für eine vernünftige Probengröße nur durch Magneten mit Eisenpolen erreicht werden; es bleibt aber die Wahl zwischen Elektro- und Permanentmagnet.

Die Unterschiede dieser beiden Typen sind nun beträchtlich. Die *Speisung*, welche beim Elektromagneten einige Kilowatt Leistung erfordert und eine entsprechende Wärme erzeugt, fällt beim Permanentmagneten weg. Die *Kurzzeitstabilität* des permanenten Feldes ist gleich wie die des Feldes im Elektromagneten bei sehr guter Stabilisierung der Speisespannung, nämlich etwa $1 : 10^5$. Die Erhöhung der Stabilität auf $1 : 10^8$ erfordert also denselben Aufwand. Die *Langzeitstabilität* (Minuten) ist dagegen beim Elektromagneten wesentlich schwieriger zu erreichen. Die erreichbare *Feldstärke* liegt für den Permanentmagneten bei vernünftigem Aufwand bei 6000 bis 8000 Gauß; mit dem Elektromagneten ist die doppelte Feldstärke erreichbar. Die *Stabilität der homogensten Stelle* im Feld ist beim Permanentmagneten wesentlich besser; die Stelle kann hier immer wieder nach Koordinaten eingestellt werden. Beim Elektromagneten ist sie von der Vorgeschichte abhängig und kann ihre Lage ändern. Daß der Elektromagnet im Gegensatz zum Permanentmagneten an und für sich ein variables Feld hat, ist für die hochauflösende Kernresonanz ohne praktische Bedeutung, da die erwünschte Homogenität gewöhnlich nur bei einer bestimmten Feldstärke erreicht wird.

Aus den verschiedenen Stabilitätsbetrachtungen geht hervor, daß der Permanentmagnet die Aufnahme hochaufgelöster Spektren und den *Unterhalt* wesentlich erleichtert und die *Bedienung* eines Apparates bedeutend einfacher gestaltet. Seine Beschränkung auf eine Feldstärke von 6000 bis 8000 Gauß versetzt ihn jedoch dort in den Nachteil, wo es gilt, kleine *chemical shifts* zu trennen.

Welche der beiden Lösungen für eine bestimmte Aufgabe in Frage kommt, muß in jedem einzelnen Fall genau studiert werden. Da unseres Wissens ein Atlas von Spektren erst im Projektstadium ist und auch dieses Projekt sich nur auf eine beschränkte Zahl von Substanzen erstreckt, dürfte in vielen Fällen ein rasches und sicheres Arbeiten ausschlaggebend sein, damit möglichst viele Vergleichssubstanzen geprüft werden können. Da, wo die Aufspaltungen durch Spin-Spin-Wechselwirkung und die Zählung der Kerne durch Integration zur Strukturaufklärung führen können, wird in den meisten Fällen die Stabilität den Vorzug vor hohem Feld finden. Dagegen wird für einige Probleme von Molekülen mit sehr nahe benachbarten *chemical shifts* die Benützung der höheren Feldstärke nicht zu umgehen sein.

Soviel über die grundsätzlichen Differenzen zwischen Elektro- und Permanentmagnet. Um einen Begriff zu geben von der *Präzisionsmechanik*, welche die hoch-

auflösende Kerninduktion verlangt, betrachten wir einen Permanentmagneten, dessen Polschuhe fest montiert sind und die gewünschte Homogenität ohne mechanische Nachstellung ergeben sollen (Abb. 1). Auf einem Gleitlager (*L*) des Traggestells (*G*) sitzt das gußeiserne Joch (*J*). Das Magnetfeld wird erzeugt durch je sechs Scheiben aus Ticonal (*T*) und homogenisiert durch zwei Polschuhe (*P*) aus reinstem Polschuhteisen. Ein Haltering (*H*) aus unmagnetischem Material stützt den ganzen Aufbau der Pole. Die mit Röntgen- und Ultraschallgeräten auf Materialfehler geprüften Polschuhe werden nach dem vorschriftsgemäßen Glühen so bearbeitet, daß die Unebenheit über ihre ganze Oberfläche von 168 cm² kleiner als ein Tausendstelmillimeter ist. Die beiden planen Oberflächen werden dann einander gegenüber so montiert, daß die Abweichungen vom mittleren Polschuhabstand, am Rande gemessen, zwei Zehntausendstelmillimeter nicht übersteigen.

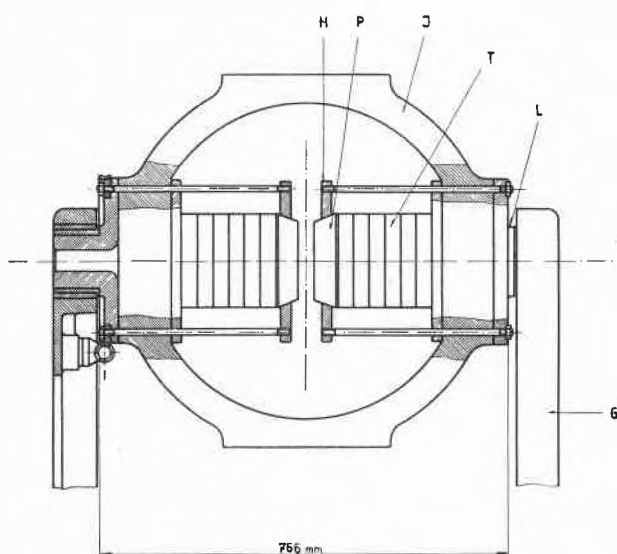


Abb. 1. Schnitt durch Kerninduktions-Permanentmagnet

Die Genauigkeiten sind notwendig, um ohne weitere Justierung der Polschuhe die benötigte *Rotationssymmetrie* des Feldes zu erhalten. Die geeignete *Feldform* wird aus dem rotationssymmetrischen Feld gewonnen durch die PRIMASSchen Feldkorrekturspulen⁵. Abb. 2 zeigt oben den Verlauf eines rotationssymmetrischen Feldes in irgendeiner Richtung senkrecht zur *z*-Achse (*z*-Achse = Achse der Polschuhe). Dieses Feld hat für Höchstauflösung noch nicht eine geeignete Form. Die angestrebte Form bester Homogenität ist das im Zentrum verflachte Feld (Abb. 2, Mitte). Beim Elektromagneten wird diese Feldform normalerweise dadurch verwirklicht, daß nach einem bestimmten Zyklus das Feld zuerst über den Nominalwert gebracht und dann auf diesen erniedrigt wird. Die Rotationssymmetrie des Feldes im Permanentmagneten und die Stabilität seines Zen-

trums ermöglichen hier eine Korrektur der Feldform durch ebenfalls rotationssymmetrische Spulen. Es sind Anordnungen bekannt, bei welchen die Feldform mit bis zu 13 konzentrischen Spulenpaaren korrigiert wird; m.a.W. sind 13 verschiedene Ströme einzuregulieren⁶. Die Anordnung nach GÜNTARD und PRIMAS⁵ läßt dank der richtigen Dimensionierung von Durchmesser und Abstand der Spulen dasselbe Resultat mit einem einzigen Spulenpaar erreichen. Ein einziger Stromregulierungsknopf stellt also ohne zeitliche Verzögerung die gewünschte Feldform (Abb. 2, Mitte) her. Bei weiterer Erhöhung des Stromes erhält das Feld einen Verlauf, wie er in Abb. 2 unten gezeigt ist. Diese Form wird für gewisse Zwecke ebenfalls verwendet. – Die Spulen sitzen in zwei Plexiglasscheiben zwischen den Polschuhen. Der Spulenstrom beträgt nur einige Milliampère.

Der Magnetfeldstabilisator

Wie oben erwähnt, muß auch das Feld eines Permanentmagneten noch um einen Faktor 1000 stabilisiert werden, um hochaufgelöste Kerninduktionsspektren liefern zu können. Dies ist hauptsächlich wegen der großen Temperaturkoeffizienten der Dauermagnetmaterialien notwendig. Es liegt nun nahe, den ganzen Permanentmagneten in einen Thermostaten zu stecken. Die nötige Stabilisierung kann dabei tatsächlich erreicht werden, vorausgesetzt, daß zwischen Probenwechsel und Aufnahmen die nötige Zeit eingeschaltet wird, damit die Thermostatisierung sich einspielen kann. Bei Heizung und Kühlung der Probe wird eine gute Stabilisierung schwieriger durchführbar sein. Die Thermostatisierung kann außerdem den Einfluß der äußeren Störfelder nicht beseitigen. In einer Stadt oder einem Industriebetrieb können diese Störfelder leicht eine Amplitude von 10 Milligauß erreichen, so daß also eine Kompensation auf 1 ‰ bis 1 ‰ nötig wird.

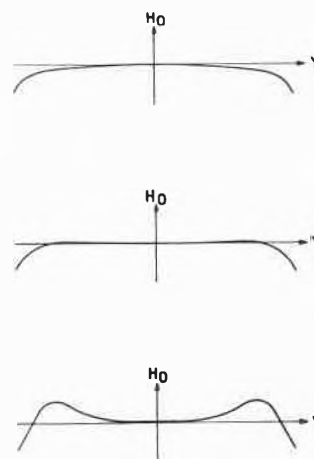


Abb. 2. Unkorrigiertes, korrigiertes und überkorrigiertes Feld des Permanentmagneten

⁵ H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Physica Acta* 30 (1957) 331.

⁶ M. J. E. GOLAY, *Rev. Sci. Instr.* 29 (1958) 1002.

Die gleichzeitige Ausschaltung von internen und externen Feldschwankungen leistet der elektronische *Magnetfeldstabilisator*. Er wird für Hochleistungsapparate mit Elektromagnet oder Permanentmagnet verwendet. Das Prinzip besteht im folgenden (Abb. 3):

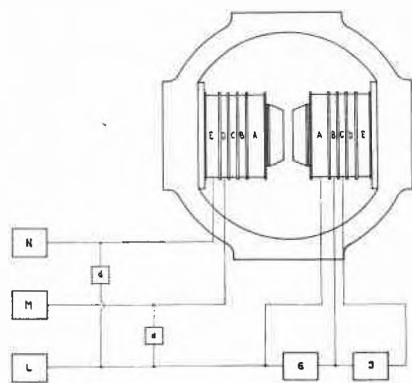


Abb. 3. Schema des Magnetfeldstabilisators

Über den Magnetpolen befinden sich fünf Spulenpaare (A, B, C, D, E). Jede Änderung des Feldes zwischen den Polschuhen, ob sie aus interner oder externer Ursache herrühre, erzeugt nach dem FARADEYSchen Induktionsgesetz in den Spulen A eine Spannung, welche der zeitlichen Feldänderung $\frac{dH}{dt}$ proportional ist. Diese Spannung wird in einem hochempfindlichen Galvanometerverstärker (G) verstärkt und in einem Integrator (J) integriert. Die Spannung am Ausgang des Integrators wird auf ein ebenfalls über den Polschuhen liegendes Spulenpaar C gegeben und erzeugt darin einen der Feldänderung dH proportionalen Strom. Dieser Strom erzeugt zwischen den Polschuhen ein Feld, das bei richtiger Dimensionierung und Polung der Feldänderung dH gleich und entgegengesetzt gerichtet ist ($-dH$), d.h. also die Feldänderung kompensiert. Wegen der Rückwirkung auf die Spulen A kann diese Kompensation nicht exakt erfolgen; die Feldänderung kann nur geschwächt werden. Der *Stabilisierungsfaktor S* sagt aus, wievielfach schwächer die Feldänderung mit Magnetfeldstabilisator ist als ohne.

Wie wir oben gesehen haben, ist ein Stabilisierungsfaktor von 1000 notwendig, um das Arbeiten mit Hochauflösung sicher zu ermöglichen, gleichgültig ob mit Permanentmagnet oder Elektromagnet gearbeitet wird.

Ausschlaggebend für die Güte eines Magnetfeldstabilisators ist der *Frequenzbereich*, innerhalb welchem ein hoher Stabilisierungsfaktor erreicht wird. Die richtige Ausdehnung in Richtung der hohen Frequenzen ist leicht zu verwirklichen, da die internen Schwankungen des Magneten immer relativ langsam erfolgen und die externen Störungen durch die Eisenpolschuhe um so besser abgeschirmt werden, je höher ihre Frequenz liegt. So liegen die höchsten noch schwach störenden Felder bei 10 bis 20 Hertz, sind aber bereits so gut abgeschirmt, daß ein kleiner Stabilisierungsfaktor genügt. Das Haupt-

problem liegt im Bereich der sehr tiefen Frequenzen, d.h. bei sehr langsamen Schwankungen. Nach dem Induktionsgesetz wird die durch solche langsamen Schwankungen (Drift) erzeugte Spannung in den Spulen A äußerst klein, so daß ein auf Spannung höchstempfindliches Galvanometer verwendet werden muß. Weiter können solche langsame Frequenzen (unterhalb $1/10$ Hertz) von einem elektronischen Integrator nicht mehr integriert werden; es muß dafür ein *mechanischer Integrator* benützt werden. Abb. 3 zeigt entsprechend zwei Korrekturspulenpaare (B und C). Das eine Paar (B) wird direkt vom Galvanometerverstärker gespeist (G), welcher hier den elektronischen Integrator für Frequenzen oberhalb $1/10$ Hertz enthält. Die tieferen Frequenzen werden im mechanischen Integrator (J) verarbeitet und auf die Spulen C gegeben. Durch diese Anordnung nach GÜNTARD und PRIMAS⁷ gelingt es, im Zusammenwirken mit einem höchstempfindlichen Galvanometer die für Hochauflösung benötigte Stabilität des Magnetfeldes zu erreichen. Der Verlauf des Stabilisierungsfaktors in Dezibel ist für diesen Stabilisator in Abb. 4 wiedergegeben ($70 \text{ dB} \approx \text{Faktor } 3000$).

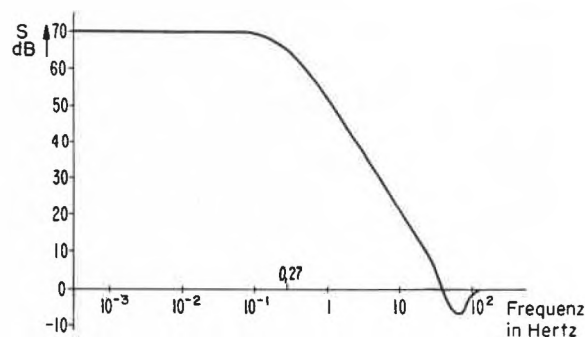


Abb. 4. Stabilisierungsfaktor S des Magnetfeldstabilisators als Funktion der Frequenz

Der elektronische Aufbau

Sind auf diese Weise die Homogenität und die Konstanz des Magnetfeldes gesichert, so hängt das sichere Arbeiten bei Hochauflösung weiter von der Güte und Stabilität der *Signalempfangselektronik* ab. So müssen beispielsweise die Senderfrequenz und die Zwischenfrequenzen mindestens die Stabilität des Magnetfeldes aufweisen; die Phase in Empfänger und phasenempfindlichem Detektor sowie die Kompensation der Übersprechspannung von den Sendespulen auf die Empfängerspulen müssen äußerst konstant sein. Es ist deshalb von entscheidender Bedeutung, mit welcher Sorgfalt diese Elektronik konstruiert ist. Andererseits ist es auf diesem Gebiete schwieriger, dem Nichtfachmann ein Bild von den Anforderungen und Verwirklichungen zu geben. Es soll deshalb versucht werden, mit einigen wenigen Bemerkungen bei der Besprechung des *elektronischen Aufbaus* auszukommen.

⁷ H. PRIMAS und Hs.H. GÜNTARD, *Rev. Sci. Instr.* 28 (1957) 510.

Abb. 5 zeigt das Blockscha des in Abb. 6 abgebildeten Kerninduktionsspektrographen mit Permanentmagnet der Firma Trüb, Täuber, Zürich. In beiden Figuren ist links der Magnet, recht das Elektronikgestell abgebildet; die einzelnen schubladenartig eingesetzten Elektronikeinheiten sind in Abb. 5 je als ein Block behandelt. Block 20 faßt die vier Einheiten im rechten, abgewinkelten Teil zusammen und enthält alle Netz- und Speisegeräte in der benötigten Stabilisierung.

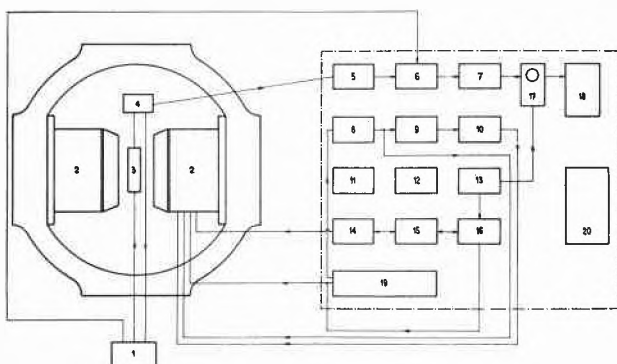


Abb. 5. Blockscha des Kerninduktionsspektrometers

Der Sender (1) befindet sich im fahrbaren Traggestell des Magneten. Er ist quartzgesteuert und thermostatiert; besondere elektronische Einrichtungen sorgen für Konstanz der Amplitude. Die Frequenz hat eine Kurzzeitstabilität von $1:10^9$, langfristig ist sie besser als $1:10^8$. Der Ausgang ist wieder aus Stabilitätsgründen symmetrisch und führt auf die Sendespulen im Probenkopf (3), welcher sich zwischen den Polschuhen (2) befindet. Ein Probenkopf ist in Abb. 7 abgebildet. Er enthält die 4 Sendespulen (S), welche symmetrisch aufgebaut sind und ein Wechselfeld erzeugen, das senkrecht zur Achse der Empfängerspule (E) steht. Der Aufbau der Sendespulen auf einem drehbaren Plexiglasring (R)



Abb. 6. Kerninduktionsspektrometer der Firma Trüb, Täuber, Zürich

erlaubt eine rasche und gut fixierbare Kompensation des *leakage* bis unterhalb der Signalhöhe. Das Proben-glas selbst (P) wird in die Empfängerspule hineinge-steckt, wobei die die Substanzen enthaltende Kugel in die Mitte der Spule zu liegen kommt. Es können Proben-halter mit Kugeln verschiedener Größe, aber auch solche von zylindrischer Form verwendet werden. Der Proben-halter wird durch eine kleine Luftturbine zur Rotation gebracht.

Das von der Empfängerspule aufgefangene Hoch-frequenzsignal wird zum direkt am Probenhalter ange-bauten Vorverstärker geführt. Das Signal-Rausch-Ver-hältnis dieses Vorverstärkers, welcher als symmetri-scher Kaskodenempfänger (eine rauscharme Schaltung aus der Fernsehtechnik) ausgebildet ist, ist weitgehend verantwortlich für das Signal-Rausch-Verhältnis der ganzen Apparatur und ist deshalb mit besonderer Sorg-falt konstruiert und geprüft. Dies ist von großer Bedeu-tung für die nötige Substanzmenge. Mit der abgebilde-ten Apparatur lassen sich hochaufgelöste Protonenspek-tren schon von 2 bis 4 mg Substanz aufnehmen, oder anders ausgedrückt, es genügen 10^{17} Protonen für die Untersuchung.

Der Vorverstärker enthält weiter die elektronische *leakage*-Kompensation, mit welcher die restliche, me-chanisch nicht kompensierbare Übersprechspannung eli-miniert wird. Zu diesem Zweck besteht ein direkter Aus-gang vom Sender (1) zum Vorverstärker (4).

Das so vom *leakage* befreite Signal gelangt auf den eigentlichen Empfänger (5), ein umgebauter Autophon-Armee-Kurzwellenempfänger mit quartzgesteuerter Fre-quenz und zwei quartzgesteuerten Zwischenfrequenzen, durch welche das Hochfrequenzsignal auf eine Träger-frequenz von 50 kHz heruntergebracht wird. Der Emp-fängertyp wurde der hier sehr wichtigen Stabilität we-gen gewählt.

Die Phase des mit 50 kHz modulierten Signals wird im *phasenempfindlichen Gleichrichter* (6) mit der Phase des Senders verglichen. Durch einen Phasenschieber läßt sich auf diese Weise das Absorptionssignal oder das Dispersionssignal einstellen. Eine besondere Konstruk-tion dieses Detektors⁸ sorgt dafür, daß hier kein zu-sätzliches Rauschen in die Apparatur eingeführt wird. Hier wird auch das Signal demoduliert und über *End-verstärker* und Anpassungsglieder (7) auf den *Oszillo-graphen* (17) oder den *Kompensations-Linienschreiber* (18) gegeben.

Um eine Resonanzlinie oder ein Spektrum aufnehmen zu können, muß das Feld bei fester Frequenz des Sen-ders um einen gewissen Betrag verändert werden könn-en. Zur Überprüfung des Signals und der Einstellungen wird eine verhältnismäßig rasche sinusförmige Feld-modulation (0,01 Hz bis 1 Hz) verwendet. Ein *RC-Oszil-lator* (13) erzeugt die benötigte Sinusspannung, welche gleichzeitig zur Feldmodulation dient [Strom durch eine

⁸ H. PRIMAS, *Helv. Physica Acta* 30 (1957) 297.

Spule (2)] und die Zeitachse des Oszillographen gibt. Der gleiche Oszillator wird bei höheren Frequenzen (100 bis 300 Hz) zur Erzeugung von Seitenbändern verwendet, mit welchen die Spektren geeicht werden können.

Die für die Aufnahme auf dem Schreiber notwendigen langsamen linearen Magnetfeldänderungen liefert der *Magnetfeldstabilisator*. Dieser ist aus den Einheiten Galvanometeroptik und Photozellendifferenzialverstärker (19), Gleichstromverstärker und elektronischer Integrator zusammengesetzt (9, 10). Die Einheit 11 enthält Kontrollorgane für die Einstellung des Stabilisators. Wird auf das Galvanometer (*G* in Abb. 3) eine konstante kleine Spannung (*L*) gegeben, so wird diese dauernd integriert und bewirkt ein langsames, lineares Ansteigen oder Absinken des Magnetfeldes («linearer Sweep»). In Abb. 3 ist weiter der RC-Oszillator für die sinusförmige Magnetfeldmodulation (*M*) eingezeichnet. Der Stabilisator würde diese Modulation wie auch die einfache stufenweise Veränderung des Magnetfeldes (*N*) einfach ausstabilisieren, wenn nicht durch besondere Differenzierglieder (*d*) der Einfluß auf das Galvanometer kompensiert würde. Diese Kompensationsschaltungen sind in der Einheit 16 untergebracht (Abb. 6); die Einheiten 14 und 15 enthalten die *Dekadenschaltungen* für die stufenweise Veränderung des Magnetfeldes in Gauß bis Milligauß und den Regulierknopf für die Homogenisierung des Feldes (Korrektur der Feldform).

Als Einheit 12 kann der Spektren-Integrator eingeschoben werden (Abb. 8). Er enthält die für die Seitenbandtechnik nach PRIMAS^{9, 10, 11} notwendige Elektronik und den Integrator. Dieser Zusatz erlaubt die Integration der Spektren mit einer Genauigkeit von 1%, während durch Planimetrieren oder Auszählen normaler Spektren nur eine Genauigkeit zwischen 10 und 20% erreicht wird. Dieser enorme Fortschritt liegt nicht nur im elektronischen Integrator begründet, sondern ganz wesentlich in der Verwendung der *Seitenbandmethode*, welche bei richtiger Dimensionierung gewisse Rausch- und Driftvorgänge rigoros herabsetzt oder eliminiert. Es kann mit dieser Methode also möglich sein, ein Proton in einer Substanz mit hundert Protonen sicher festzulegen, z. B. ist es gelungen, bei einer Substanz mit 84 Protonen zu entscheiden, ob ein oder zwei Protonen in einer bestimmten Linie enthalten sind, einer Linie, welche beim normalen Spektrum beinahe im Rauschen verschwindet. Abb. 9 gibt ein schönes, auf 1% genaues Beispiel der Strukturunterscheidung einer einfacheren Substanz mit 14 Protonen.

Einige Worte über den Zeitaufwand sollen eine ungefähre Vorstellung vom Arbeiten mit dem beschriebenen Gerät geben. Damit die Frequenz des Senders sehr konstant bleibt, wird dieser über Nacht in Betrieb gehalten, bei höchster Anforderung an die Auflösung eventuell

⁹ H. PRIMAS, *Helv. Physica Acta* 31 (1958) 17.

¹⁰ L. WEGMANN und G. CAMPONOVO, *Arch. Sci.* 11, fasc. spéc. 1958.

¹¹ G. CAMPONOVO, B. MARUGG und L. WEGMANN, *Arch. Sci.* 11, fasc. spéc. 1958.

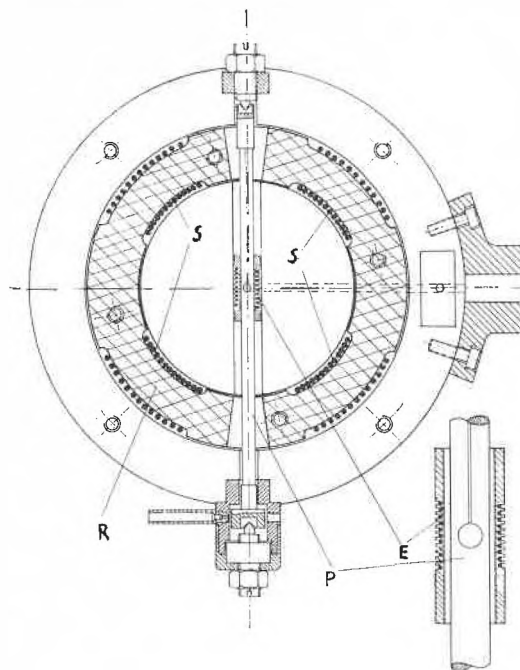


Abb. 7. Schnitt durch den Probenkopf für Hochauflösung

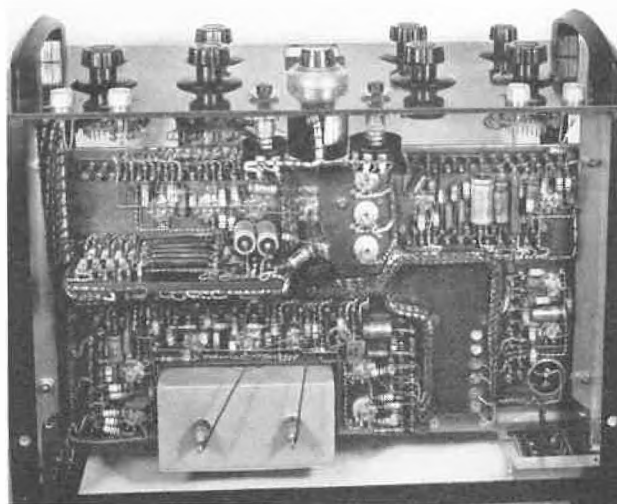


Abb. 8. Integratoreinheit mit Seitenbandmodulation

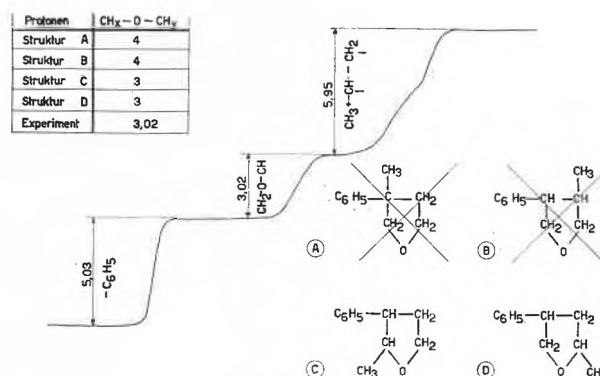


Abb. 9. Integriertes Spektrum einer Substanz mit 14 Protonen
Entscheid zwischen zwei möglichen Strukturgruppen

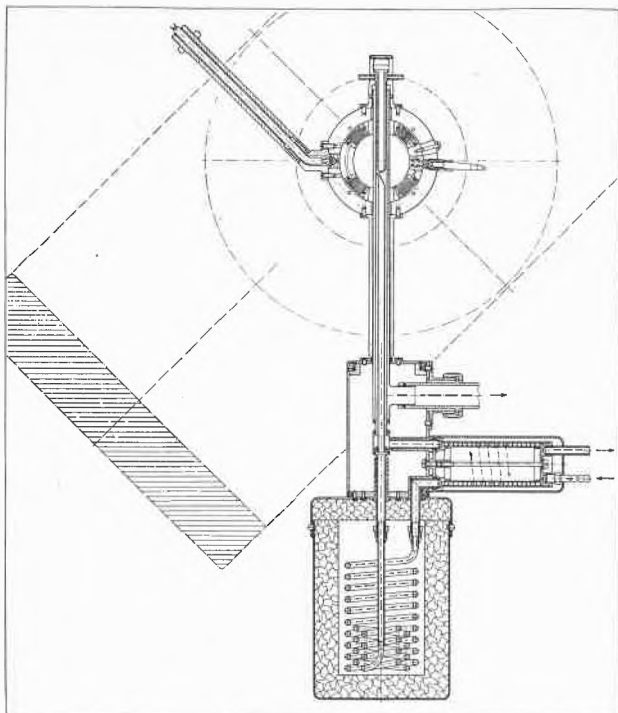


Abb. 10. Schnitt durch Festkörperprobenkopf

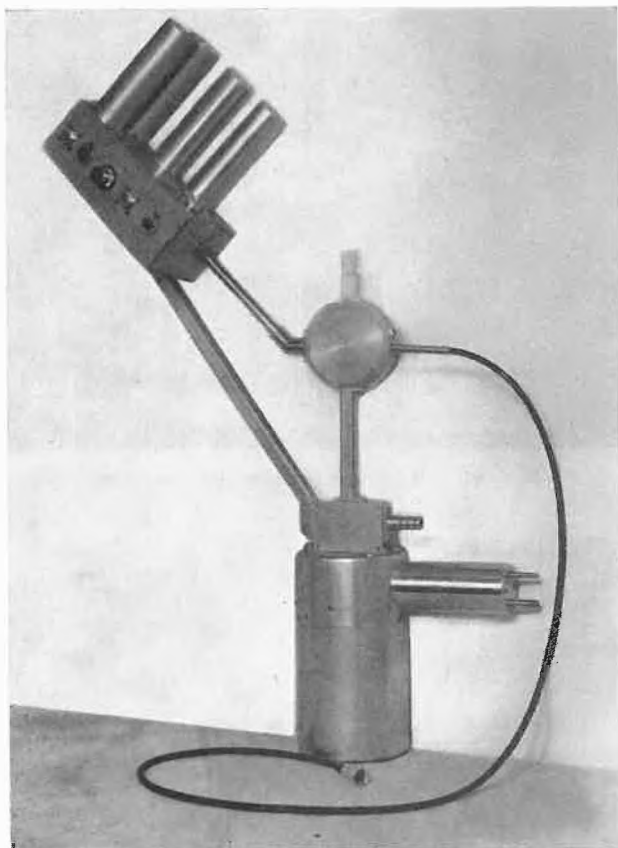


Abb. 11. Ansicht des Festkörperprobenkopfs

auch die Empfangselektronik. Weitere Teile eingeschaltet zu lassen ist nicht notwendig. Dagegen soll die Raumtemperatur für Höchstauflösung nicht mehr als 1° in zwei Stunden ändern. Dies ist leicht zu erreichen, da die im Apparat installierte Leistung nur etwa 1 kW erreicht. Unter diesen Bedingungen wird bei Arbeitsbeginn vorerst das Magnetfeld abgestimmt (Dekaden), was 1 bis 5 Minuten dauert. Das Einstellen des Magnetfeldstabilisators dauert einige Minuten; nach weiteren 10 Minuten Laufzeit wird der Drift des Stabilisators kompensiert, was bis zu 5 Minuten in Anspruch nimmt. Nach insgesamt spätestens 30 Minuten ist der Apparat meßbereit mit einer Auflösung von 2 bis $3 \cdot 10^{-8}$ (die Grenzauflösung liegt bei $1 \cdot 10^{-8}$). Die Aufnahme eines Spektrums in dieser Auflösung dauert für einmaligen Durchgang 3 bis 6 Minuten. Zum Probenwechsel wird der Kreutztisch, an welchem Vorverstärker und Probenkopf befestigt sind (in Abb. 6 vorn am Magnet sichtbar), gesenkt, das Probenglas gewechselt, die Probe in Rotation versetzt und der Kreutztisch wieder auf die richtige Koordinate hinaufgeschraubt. Dies erfordert ein bis zwei Minuten.

Der Apparat enthält etwa 200 Röhren, alles europäische Typen, an empfindlichen Stellen langlebige Industrieröhren. Teure Spezialröhren sind außer den Oszillographen keine eingebaut.

Für andere Kerne als Protonen werden der Sender und der Probenkopf gewechselt; im Empfänger werden nur die Quarze ausgetauscht.

Für Festkörperuntersuchungen, welche eine stärkere HF-Einstrahlung und eine viel größere Modulationsamplitude des Feldes brauchen, wird entweder eine Leistungsendstufe zum Sender verwendet oder es wird ein separater Festkörpersender benützt, bei welchem durch Austausch von Steckeinheiten die Resonanzfrequenzen für die verschiedenen Kerne mit Quarzsteuerung hergestellt werden. Der «große lineare Sweep» wird durch einen motorgesteuerten Transistorenverstärker geliefert, welcher im Austausch als Einheit 10 untergebracht wird. Die für die Abtastmethode benötigte Niederfrequenzelektronik wird mit dem Integrator (12) ausgetauscht, welcher für Festkörper keine Anwendung hat. Der Probenkopf ist ganz ähnlich aufgebaut wie derjenige für Hochauflösung, enthält jedoch ein größeres Probenglas und ist für Tiefkühlung und Heizung vorgesehen (Abb. 10). Der Magnet wird in diesem Fall um 45° gekippt. Durch ein System von Wärmeaustauschern, von welchen der Hauptaustauscher in ein Gefäß für flüssige Luft oder Heizflüssigkeit eintaucht, wird ein Gasstrom an der Probe vorbeigeblasen. Die Temperatur wird in der Nähe der Probe durch Thermoelemente abgetastet. Ein Dewargefäß isoliert die Probe und den Gasstrom von der Umgebung¹² (Abb. 11).

¹² L. WEGMANN, *Dechema-Monographien*, im Druck.