

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Ein Verfahren zur Spin-Entkopplung bei hochauflösender magnetischer Protonen-Resonanz
Autor: Pettig, M. / Köhler, H.-J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739653>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 29.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Ein Verfahren zur Spin-Entkopplung bei hochauflösender magnetischer Protonen-Resonanz

VON M. PETTIG und H.-J. KÖHLER

Physikalisches Institut der Universität Jena

Summary

A double resonance technique for spin decoupling in high resolution proton magnetic resonance is described which uses a amplitude modulated *rf* generator with partly suppressed carrier. The carrier serves for recording the NMR spectrum, while the sidebands generate the strong radio-frequency fields for the spin decoupling. If one modulation frequency is applied, the line splittings of both the coupled proton groups will be removed. By using several frequencies all spin-spin splittings in the spectra can be eliminated. The method avoids the superposing of unwanted lines on the spectrum being observed.

Die Anwendung der Doppelresonanz-Methode zur Aufhebung der indirekten Spin-Spin-Kopplung kann für die Interpretation komplizierter hochaufgelöster magnetischer Protonen-Resonanz-Spektren von erheblichem Nutzen sein. Zu diesem Zweck lässt man auf die eine der beiden wechselwirkenden Protonengruppen ein starkes Magnetfeld einwirken, das von einem zweiten Hochfrequenzgenerator erzeugt wird, während die hierdurch zu einer Linie vereinfachte Resonanz der anderen Gruppe in üblicher Weise registriert wird. In letzter Zeit sind von Itoh und Sato [1], Kaiser [2] und Freeman [3] Verfahren angegeben worden, die in Verbindung mit einer niederfrequenten H_0 -Feldmodulation nur einen Hochfrequenzgenerator benötigen. Diesen Verfahren haftet aber der Nachteil an, dass sie entweder in jedem Fall [1] oder aber bei kleinen Differenzen der chemischen Verschiebungen [2, 3] zu einer Überlagerung verschiedener bei der Feldmodulation auftretender Spektren führen, wodurch die Deutung der Spektren wieder sehr erschwert werden kann. Beobachtet wird jeweils die Beseitigung der Aufspaltung nur einer der beiden Linien der Kopplungspartner. Das im folgenden beschriebene Verfahren vermeidet diese Nachteile und gestattet (wenn $J \ll \delta\varpi_0$) die Aufzeichnung des allein durch die chemischen Verschiebungen bedingten Spektrums.

Verwendet wird ebenfalls nur ein Hochfrequenzgenerator, dem eine Amplituden-Modulationsstufe nachgeschaltet ist, die eine regelbare Trägerunterdrückung erlaubt. Auf diese Weise kann die Intensität der beiden Seitenbänder so gewählt werden, dass die Bedingung für die Spin-Entkopplung erfüllt wird. Die Stärke des Trägers dagegen wird so eingestellt, dass Sättigung mit Sicherheit vermieden wird. Die Hochfrequenz-Gleichrichtung der Signale erfolgt durch einen phasenempfindlichen Gleichrichter, dessen Referenzspannung aber nur die Frequenz des Trägers besitzt, so dass bei einer langsamen H_0 -Feldvariation lediglich das durch den Träger erzeugte Spektrum aufgezeichnet wird. Als Spektrometer wurde eine im Physikalischen Institut der Universität Jena aufgebaute Apparatur [4] mit einer Kreuzspulenordnung verwendet, die ein zusätzliches Netzwerk besitzt, das eine sehr weitgehende Kompensation der Übersprechspannung von der Generator- auf die Empfängerspule ermöglicht.

Da bei richtiger Wahl der Modulationsfrequenz die Entkopplungsfrequenzen beiderseits der Messfrequenz in passendem Abstand auftreten, erfolgt bei der Registrierung der Resonanz der einen Protonengruppe die Entkopplung durch die obere Seitenbandfrequenz, während bei der zugehörigen anderen Protonengruppe das gleiche durch die untere Seitenbandfrequenz geschieht. So wird sogleich bei beiden Kopplungspartnern die Linienaufspaltung beseitigt. Da nun ohne weiteres mehrere Modulationsfrequenzen verwendet werden können, können gleichzeitig alle im Spektrum vorhandenen Spin-Spin-Aufspaltungen (natürlich unter der Voraussetzung, dass in allen Fällen die Kopplungskonstante klein gegen die chemische Verschiebung ist) zum Verschwinden gebracht werden. Dieses Ziel kann in vereinfachter Weise durch Verwendung eines Modulations-Frequenzgemisches erreicht werden, das aus einer genügenden Anzahl hinreichend dicht benachbarter Frequenzen (evtl. einem Rauschspektrum) besteht. Die auf diese Weise gewonnene nur von den chemischen Verschiebungen herrührende Grundstruktur der Kernresonanz-Spektren erleichtert ihre Auswertung, die fortgeführt werden kann, indem durch Variation der oberen und der unteren Grenzfrequenz des Modulations-Frequenzgemisches die Spin-Spin-Kopplungen nach und nach wieder zugelassen werden.

Ein weiterer Vorteil der symmetrischen Lage der Entkopplungsfrequenzen zur Messfrequenz besteht darin, dass sich die als Folge des Bloch-Siegert-Effekts auftretenden Linienverschiebungen gegenseitig aufheben.

Störende Schwebungen in der Aufzeichnung des Spektrums, die von der modulierten Übersprechspannung des Kreuzspulenkopfes herrühren und die besonders bei einer grossen Zahl von Modulationsfrequenzen merklich werden können, lassen sich auf folgende Weise vermeiden. Die Referenzspannung des phasenempfindlichen Gleichrichters wird um 90° in der Phase gegen den Träger der Störspannung verschoben gewählt, dann heben sich — wie sich leicht zeigen lässt — die von den Seitenbändern stammenden Störspannungen gegenseitig auf. Das kann bei dem verwendeten Spektrometer einfach und ohne, dass die Phasenbedingung für die Registrierung reiner Absorptionslinien verletzt wird, geschehen, indem man nach Einglung des phasenempfindlichen Gleichrichters auf unverzerrte Absorptionssignale die Übersprechspannung nicht nur auf den kleinsten Betrag abgleicht, sondern auch ihre Phasenlage empirisch auf ein Minimum der Störspannung einstellt.

1. ITOH, J. und S. SATO, *J. phys. Soc. Japan*, **14**, 851, 1959.
 2. KAISER, R., *Rev. sci. Instrum.*, **31**, 963, 1960.
 3. FREEMAN, R., *Mol. Phys.*, **3**, 435, 1960.
 4. KÖHLER, H.-J., M. PETTIG, G. SCHELER, *Exp. Techn. Phys.*, S. 7, 157, 1959.
Hochfrequenzspektroskopie, Tagungsbericht, Leipzig, 1960, 7, 1961.
-