

Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	30 (1957)
Heft:	IV
Artikel:	Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung. Teil II, Beschreibung der Apparatur
Autor:	Primas, H. / Günthard, Hs.H.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-112817

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: 16.01.2026

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

Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung

Teil II: Beschreibung der Apparatur

von H. Primas und Hs. H. Günthard

Organ.-chem. Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

(27. III. 1957.)

Zusammenfassung. Es wird ein Kerninduktions-Spektrograph mit einem Auflösungsvermögen von 10^{-8} beschrieben, der speziell für Anwendungen im Gebiet der Molekularphysik und zur Strukturaufklärung organischer Substanzen gebaut wurde. Die Konstruktion eines Permanentmagneten mit einem Feld von ca. 6000 Gauss, eines Quarzsenders mit einer kurzseitigen Stabilität von 10^{-9} und eines Kerninduktions-Kopfes mit einer elektronischen Leakagekompensation werden im Detail diskutiert. Der Messkopf zeichnet sich durch eine besonders symmetrische Bauweise aus und gestattet die Anwendung rotierender Proben mit einem Volumen von nur einigen mm^3 .

Wie die Untersuchungen von ARNOLD¹⁾ und ANDERSON²⁾ zeigten, ist es bei der Kernresonanzspektroskopie vieler chemischer Verbindungen von besonderem Interesse, eine extrem hohe Auflösung zu erreichen. Im folgenden werden wir einen Spektrographen beschreiben, der ein routinemässiges Arbeiten bei einer Auflösung von 10^{-8} erlaubt und bei dem besondere Rücksicht auf die Tatsache genommen wurde, dass zur Strukturaufklärung organischer Stoffe oftmals nur wenige Milligramme Substanz zur Verfügung stehen. Hochauflösende Kernresonanzapparaturen haben insbesondere GUTOWSKY, MEYER und McCLURE³⁾ und ARNOLD¹⁾ beschrieben. Eine umfassende Literaturübersicht über Arbeiten auf dem Gebiete der Kernresonanz geben WERTZ⁴⁾ und ANDREW⁵⁾.

1. Einleitung.

Als Beobachtungstechnik der Kernresonanzphänomene wurde die stationäre Methode gewählt, da diese die bei weitem durchsichtigste Interpretation von komplizierteren Spektren erlaubt. In der Kernresonanz ist oft die Verwendung von Modulationsmethoden üblich, die eine gewisse Elimination von störenden Leakage Schwankungen des B_1 -Feldes ermöglichen. Wir haben von solchen Metho-

den Abstand genommen, da die differentielle Abtastmethode mit moduliertem Feld und Niederfrequenz-Lockin-Verstärker bei sehr hohen Auflösungen sehr unpraktisch wird⁶⁾ und da wir eine Konstruktion finden konnten, die uns sämtlicher Leakage-Probleme (Übersprechen des Senders auf die Empfangsspule) enthebt.

Vorversuche mit der Purcell'schen Brückentechnode ergaben bei Verwendung einer Twin-T-Brücke, dass für die hochauflösende Spektroskopie die Blochsche Kreuzspulentechnik⁷⁾ bei weitem vorzuziehen ist. Es zeigte sich, dass Leakage-Schwankungen und Mikrophonie bei einer geeigneten Konstruktion eines Kopfes nach der

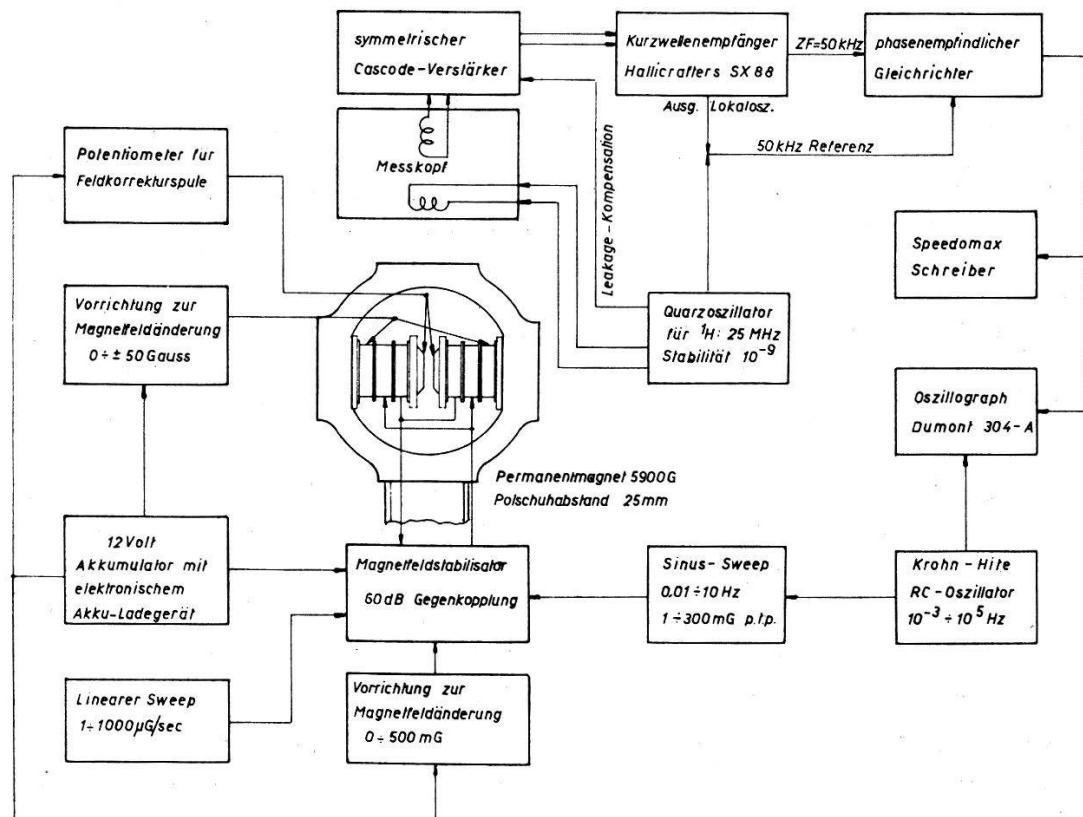


Fig. 1.
Blockscheme des Kernresonanzspektrographen.

Kreuzspulentechnik völlig eliminiert werden können, während dies bei einer Brückentechnik zu wesentlichen Schwierigkeiten Anlass gibt.

Fig. 1 zeigt ein *Blockscheme* der gesamten Apparatur. Ausser den weiter unten ausführlicher beschriebenen Apparaturen wurde unter anderem eine Vorrichtung vorgesehen, die eine exakte Feldänderung von ± 50 Gauss in Schritten von 5 mG und eine kontinuierliche Feldänderung von 0 bis 10 mG erlaubt. Der dazu (und für die Shimspulen und für den linearen Sweep) benötigte Gleichstrom von max. $0,5$ Amp. wird einem 12 Volt Akkumulator entnommen, der

durch ein spezielles, elektronisch kontrolliertes Ladegerät mit einer Genauigkeit von ± 1 mV auf derselben Spannung gehalten wird. Diese Einrichtung wurde sehr sorgfältig konstruiert, so dass hierdurch keine Feldschwankungen eingeführt werden, die grösser als $10 \mu\text{G}$ sind. Für Orientierungsversuche ist die Beobachtung auf einem Kathodenstrahl-Oszillographen (Dumont 304-A mit langer Nachleuchtdauer) sehr bequem. Der dazu benötigte oszillierende Sweep wird einem Krohn-Hite Oszillator 440-A entnommen, der Sweepfrequenzen bis unter 0,01 Hz erlaubt und der eine ausserordentlich kurze Einschwingzeit aufweist. Mit einem Sweep einer Frequenz von 0,01 Hz und einer Amplitude von 3 mG p.t.p. können selbst auf dem Oszillographen Kernresonanzspektren mit einer Auflösung*) von $3 \cdot 10^{-8}$ erreicht werden. Für das Arbeiten mit einem Recorder (Speedomax S 60000 mit 1 sec Zeitkonstante; für Spektren, die keine hohe Auflösung erfordern, kann ein rascherer Schreiber Verwendung finden) dient ein linearer Sweep, der kontinuierlich von 1 bis $1000 \mu\text{G/sec}$ eingestellt werden kann und der im Magnetfeldstabilisator erzeugt wird)⁸.

2. Magnet.

21. Allgemeines. Zur Erzeugung des benötigten, sehr homogenen Magnetfeldes von einigen Kilogauss wählten wir einen Permanentmagneten. Die Verwendung eines Elektromagneten hätte den bedeutenden Vorteil, Kernresonanzexperimente bei verschiedenen Feldern durchführen zu können, was für die Unterscheidung des chemical shifts von der Spin-Spin-Wechselwirkung von Interesse ist. Die übrigen Vorteile eines Elektromagneten, wie höhere erreichbare magnetische Feldstärke und geringerer magnetischer Streufluss, sind gegenüber einigen beachtlichen Vorteilen eines Permanentmagneten nicht zu überschätzen. Als den wesentlichsten Vorteil eines Permanentmagneten möchten wir die absolute geometrische Stabilität des Magnetfeldes bezeichnen, die mit einem Elektromagneten wohl nie in dem Masse erreicht werden kann. Bei unserem Magneten war der Feldverlauf jederzeit innerhalb der Messgenauigkeit (0,1 mm und 1 mG) reproduzierbar. Die Behauptungen in der Literatur, dass auch bei einem Permanentmagneten die homogenste Stelle im Laufe der Zeit wandere, sind wahrscheinlich auf eine ungeeignete mechanische Konstruktion des Magneten oder auf ferromagnetische Verunreinigungen der Polschuhe oder des Kopfes

) Unter Auflösung verstehen wir immer die relative Halbwertsbreite $2 \omega_2^/\omega_0$ einer Kernresonanzlinie, deren Relaxationszeit $T_2 = 1/\omega_2$ so gross ist, dass $\omega_2 \ll \omega_2^*$ gilt (ω_0 = Kreisfrequenz des B_1 -Feldes).

zurückzuführen. Die Stabilität der homogensten Stelle des Magnetfeldes ist selbstverständlich bei routinemässiger Arbeit mit hoher Auflösung von grosser Bedeutung. Dagegen möchten wir betonen, dass die inhärente zeitliche Stabilität des Betrages der Feldstärke eines Permanentmagneten nur bei einer Auflösung bis ca. 10^{-7} gegenüber einem Elektromagnet Vorteile bietet. Der hohe Temperaturkoeffizient des Magnetmaterials (0,02% pro $^{\circ}\text{C}$) und störende Magnetfelder der Umgebung machen die Aufnahme eines Kernresonanzspektrums mit einer Auflösung von z. B. 10^{-8} auch in den ruhigsten Stunden der Nacht zu einem schwierigen Unternehmen. An anderer Stelle⁸⁾ werden wir einen Magnetfeldstabilisator beschreiben, der die Aufnahme von Spektren mit einer Auflösung von 10^{-8} auch tagsüber erlaubt.

22. Konstruktion des Permanentmagneten).* Die Magnetisierung des Magneten (vgl. Fig. 2) wird durch zwei Ticonalzylinder von je 18 cm Länge und 18 cm Durchmesser erzeugt. (Ticonal ist ein Magnetmaterial ähnlich Alnico V mit einer Remanenz von 12 600 Gauss und einer Koerzitivkraft von 580 Oe und einem maximalen BH bei $B = 9800$ Gauss und $H = 480$ Oe.) Die Ticonalzylinder wurden aus je 6 zylindrischen Scheiben von 3 cm Länge mit Araldit zusammengekittet. Direkt auf die Ticonalkörper wurden 4 cm dicke Polschuhe aus Armco angebracht, die durch 2 cm dicke Aluminiumscheiben mittels unmagnetischen Schrauben aus V2A am Joch befestigt wurden. Die Polschuhe haben die Form eines Kegelabschnittes (Kegelwinkel 45° , Durchmesser 180 mm resp. 147 mm) um eine gegenüber zylindrischen Polschuhen etwas höhere Feldstärke zu erreichen. Nach der groben mechanischen Bearbeitung der Polschuhe wurden diese in einer Vakuum-Wasserstoffatmosphäre während 4 Stunden auf $980 \pm 10^{\circ}\text{C}$ geglüht (Anheizzeit 5 Stunden, Abkühlzeit von 980°C auf 300°C : 13 Stunden), wobei besonders darauf geachtet wurde, dass nicht durch Fettspuren die Oberfläche der Polschuhe zementiert wurde. Durch diesen Glühprozess wird bei dem verwendeten sehr reinen Eisen eine sehr grobkörnige Struktur erzeugt. Die etwa vertretene Auffassung, dass diese Grobkörnigkeit für die Homogenität des Magnetfeldes schädlich sei, scheint uns

*) Die Herstellung des Jochs wurde von der Firma G. Fischer AG., Schaffhausen, die der Ticonalkörper von den Eisenwerken von Roll, Klus ausgeführt. Die umfangreichen Schleifarbeiten für die Planparallelität der Ticonalzylinder und der Polschuhe führte die Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co. aus und die Bearbeitung der Polschuhe auf optische Flächenqualität geschah durch die Firma Wild, Verkaufsgesellschaft AG., Heerbrugg. Die Magnetisierung des montierten Magneten wurde durch die Maschinenfabrik Oerlikon ausgeführt.

nicht zutreffend. Inhomogenitäten können durch Verunreinigungen entstehen, die sich an den Korngrenzen ansammeln. Ein sehr reines Material bedingt aber eine gewisse Grobkörnigkeit, die zufolge der kubischen Kristallstruktur des Eisens belanglos ist. Nach dieser Behandlung wurden die Polschuhe mit Co^{60} auf Riss- und Lunkerfreiheit untersucht*), fein überschliffen und sehr sorgfältig geläppt.

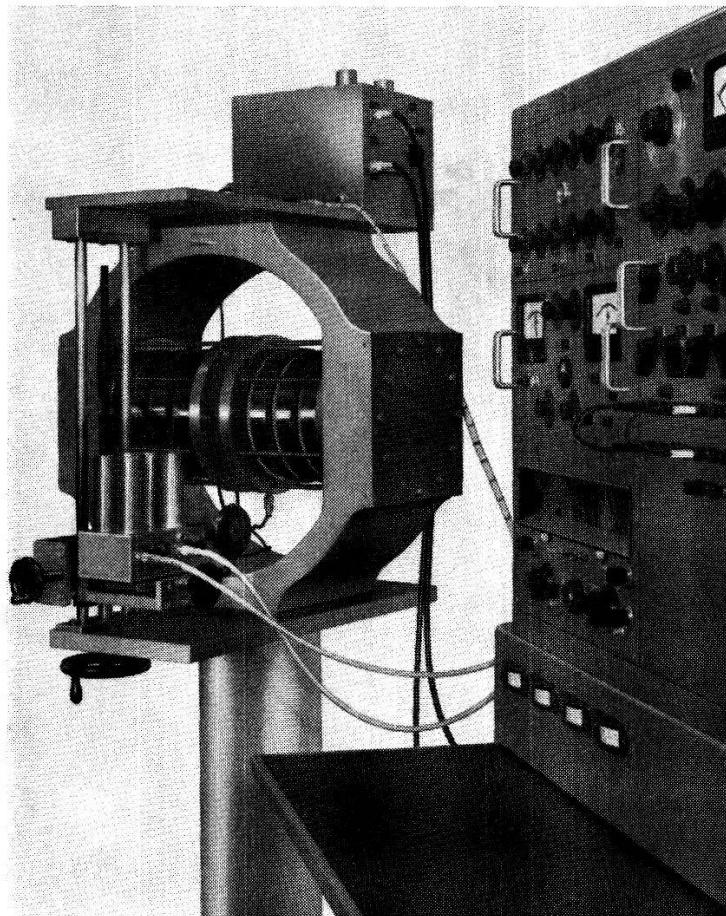


Fig. 2

Permanentmagnet (mit Messkopf, Cascodevorverstärker und Quarzsender).

Durch diesen Prozess konnte eine kratzerfreie Oberfläche erzielt werden, die auf einen Viertel der Lichtwellenlänge eben war und eine rms-Streuung von ca. 0,1 bis 0,15 μ aufwies. Auf eine theoretische Analyse der Wichtigkeit der Oberflächengüte der Polschuhe kommen wir in der folgenden Arbeit zurück⁹). Aus Stabilitätsgründen haben wir keine Einrichtung vorgesehen, die am fertigen Magneten eine Änderung der gegenseitigen Parallelität der Polschuhe ermöglichen würde. Durch genaueste Herstellung aller

*) Wir danken Herrn Dr. W. EPPRECHT, EMPA für die Ausführung der Durchstrahlungen.

kritischen Teile konnte erreicht werden, dass die Abweichung von der Planparallelität der beiden Polschuhe im fertigen, unmagnetisierten Magneten sicher kleiner als $\pm 1 \mu$ war. Durch die Magnetisierung (2 x 150 Windungen Kupferdraht 25 mm² Querschnitt, 1000 Amp. während 10 sec) hatte sich die Planparallelität nicht nachweisbar geändert. Nach dem Magnetisieren hatte der Magnet eine Feldstärke von ca. 6200 Gauss (Polshuhabstand: 25 mm), welche dann zur Stabilisierung auf ca. 5900 Gauss erniedrigt wurde. Für Zwecke der Feldänderung (Bias, Sweep usw.) wurden insgesamt 6 Spulen zu je 1000 Windungen direkt auf die Ticonalkörper angebracht, die pro Serie-Doppelspule eine Feldänderung von ca. 0,25 Gauss pro mA erlauben. Durch die eben erwähnte Stabilisierung wurde erreicht, dass mittels dieser Spulen das Magnetfeld *reversibel* um ± 100 Gauss geändert werden kann (Abweichung von der Reversibilität bei einer Feldänderung von 50 Gaus ist kleiner als 1 mG).

23. Homogenität des Magnetfeldes. Die z -Komponente des Feldvektors eines beliebigen axialsymmetrischen Magnetfeldes lässt sich in der Umgebung des Ursprungs immer darstellen als

$$B_z(\varrho, z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k (\varrho^2 + z^2)^{k/2} P_k[(1 + \varrho^2/z^2)^{-1/2}]$$

wobei P_k das k -te Legendresche Polynom ist und $\varrho = (x^2 + y^2)^{1/2}$ und z Zylinderkoordinaten sind. Bei einem Feld mit einer SpiegelEbene bei $z = 0$ verschwinden alle Koeffizienten mit ungeradem Index, $c_{2k+1} = 0$. Experimentell wurde bei dem beschriebenen Permanentmagneten gefunden, dass sich im Bereich $0 \leq |z| \leq 5$ mm und $0 \leq \varrho \leq 20$ mm das Feld innerhalb der Messgenauigkeit ($\pm 0,1$ mm und ± 1 mG) durch ein axialsymmetrisches Feld 2. Ordnung darstellen lässt:

$$B_z(\varrho, z) = B_0 + B_2(\varrho^2 - 2z^2)$$

$$B_0 = 5873 \text{ Gauss}$$

$$B_2 = 1,01 \text{ mG/mm}^2$$

Dieses Resultat zeigt, dass durch genügend genaues Herstellen des Magneten ein sehr genau axialsymmetrisches Feld hergestellt werden kann, dass die Einflüsse des Jochs vernachlässigbar sind und dass es unnötig ist, die Planparallelität der Polschuhe adjustierbar zu machen. Dieses Feld ergibt mit einer kugelförmigen Probe von 1 mm Radius im Sattelpunkt des Magnetfeldes nach den Resultaten von I¹⁰), Kap. 12, eine Halbwertsbreite von ca. 1 mG, sofern die natürliche Linienbreite klein gegen 1 mG ist. Dies konnte mit Wasser als

Probe bestätigt werden, ebenso die in I für ein axialsymmetrisches Feld 2. Ordnung berechnete Linienform.

Dieses Resultat zeigt, dass ohne Korrektur des Magnetfeldes eine Auflösung von 10^{-7} bei unserem Magneten kaum überschritten werden kann.

Durch die Verwendung von speziellen current shims (Feldkorrekturspulen) konnte jedoch in einfacher Weise eine weit höhere Feldhomogenität erreicht werden. Auf die Berechnung und Konstruktion solcher current shims kommen wir in einer folgenden Arbeit⁹⁾ eingehend zurück.

3. Quarzsieder.

Es ist wünschenswert und auch möglich, den Sender so zu konstruieren, dass er Auflösungsvermögen und Stabilität der gesamten Kernresonanzapparatur praktisch nicht beeinträchtigt. Das heisst aber bei einer Auflösung von 10^{-8} , dass eine Stabilität von ca. 10^{-9} über die Messzeit erreicht werden muss. Man kann zeigen¹¹⁾, dass bei einem idealen linearen Oszillatator, der als einzige Störeffekte Johnson- und Shot-Rauschen aufweist, die Linienbreite $\Delta\omega$ (Halbwertsbreite im Spektrum) des Oszillatorausgangs gegeben ist durch

$$\Delta\omega/\omega_0 \cong (\pi/4)\omega_0(R/S)^2Q^{-2}$$

wobei ω_0 die Zentrumsfrequenz, Q die Güte des Schwingkreises, S die effektive Amplitude der Schwingung an einer bestimmten Stelle im Oszillatator und R die effektive Amplitude des Rauschens pro Einheit der Bandbreite in der Nähe von ω_0 ist. Dabei ist R an derselben Stelle wie S zu messen, aber bei geöffnetem Gegenkopplungskreis. Eine Auswertung dieser Relation unter vernünftigen Signal-Rausch-Verhältnissen zeigt, dass bei einer Güte des Quarzes in der Größenordnung von $Q \approx 10^5$ die relative Linienbreite bei weitem kleiner als 10^{-10} ist. Der Quarzkristall selbst hat eine inhärente Instabilität seiner Resonanzfrequenz, die aber für kurze Zeitperioden ebenfalls vernachlässigbar klein zu sein scheint. Diese Abschätzungen zeigen, dass es möglich sein muss, bei geeigneter Konstruktion des Senders ausserordentlich grosse kurzzeitige Stabilitäten zu erreichen. Prinzipiell sind die elektronischen Instabilitäten (Schwankungen der Röhrenkapazitäten, Phaseninstabilitäten) bei tiefen Frequenzen (z. B. zwischen 0,1 und 2 MHz) wesentlich kleiner als bei höheren (z. B. 25 MHz), so dass es naheliegend wäre, Frequenzvervielfacher zu benutzen. Abschätzungen zeigen aber, dass beim Vervielfachungsprozess u. U. recht beachtliche Linienverbreiterungen auftreten können, die nur durch sorgfältigste Konstruktion des Vervielfachers

in erträglichen Grenzen gehalten werden können. Aus diesen Gründen haben wir einen Oszillator gebaut, der direkt auf der benötigten Frequenz arbeitet (z. B. 25 MHz für Protonen).

Es ist bekannt¹²⁾, dass zur Erreichung hoher Frequenzkonstanz der Oszillator möglichst linear arbeiten muss und dass nur sehr kleine Quarzströme zugelassen werden können. Aus theoretischen Gründen scheint uns ein Oszillator nach CLAPP-GOURIET¹³⁾ für hohe Frequenzen besonders geeignet; die oft verwendete Meacham-Brücke ist bei 25 MHz praktisch nur sehr schwierig ideal zu realisieren.

Fig. 3 zeigt die verwendete Modifikation des Clapp-Gouriet-Oszillators. Q ist ein handelsüblicher AT-Obertonkristall (3. Oberton, $Q \approx 50000$, Seriowiderstand ca. 30Ω), L_1 und L_2 sind sehr

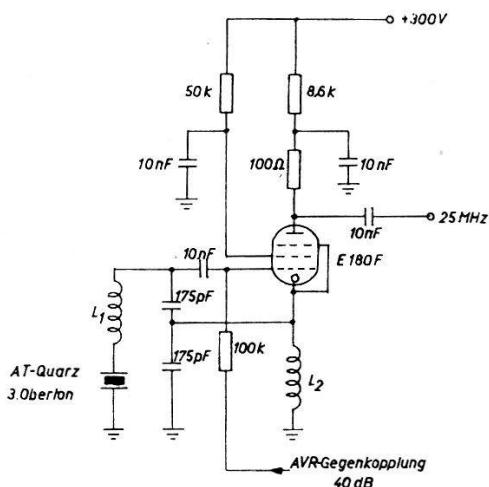


Fig. 3.

Prinzipschema des Quarzsenders (25 MHz).
(AVR = automatische Verstärkungsregulierung.)

stabile Drosseln, L_1 bewirkt, dass der Quarz exakt auf der Serie-resonanz schwingt, L_2 unterdrückt die Schwingneigung auf dem Grundton. Als Röhre dient die sehr steile E180F, die eine vorzügliche mechanische Stabilität aufweist. Ein Gegenkopplungskreis (ca. 40 dB bei der Frequenz 0, 3 dB-Punkt 0,03 Hz) reduziert die Schwingamplitude am Gitter der E180F auf ca. 1 mV. Durch weitere konventionelle Elektronik wird eine in weiten Grenzen kontinuierlich regelbare, gegen Erde symmetrische Ausgangsspannung von max. 200 mV rms erhalten, deren Erdsymmetrie von aussen regelbar ist. Diese Variationsmöglichkeit der Erdsymmetrie erweist sich für eine stabile Leakagekompensation als nützlich, da kleine Unsymmetrien in der Konstruktion des Kopfes auf diese Weise elegant kompensiert werden können.

Eine Thermostatierung des Quarzes ist für die vorliegenden Zwecke unnötig, es empfiehlt sich lediglich, durch thermische Iso-

lierung des Quarzes von der Umgebung eine hohe thermische Zeitkonstante zu erreichen. Auf diese Weise (Zeitkonstante ca. einige Stunden) konnte erreicht werden, dass bei einer Frequenz von 25 MHz der Drift kleiner als 10^{-4} Hz/sec wird, was auch bei den kleinsten Sweepgeschwindigkeiten (5μ G/sec entsprechend ca. $2 \cdot 10^{-2}$ Hz/sec) vernachlässigbar ist.

4. Kopf und Hochfrequenzverstärker.

41. Konstruktion des Kopfes. Durch die von der Luft verschiedene magnetische Suszeptibilität des Konstruktionsmaterials des Kopfes können ganz erhebliche Feldverzerrungen eingeführt werden. Um eine Abweichung von der Axialsymmetrie des Magnetfeldes durch Suszeptibilitätseffekte auf ein Minimum zu reduzieren, wurde die Konstruktion des Kopfes so weit als irgendwie möglich axialsymmetrisch ausgeführt. Aus diesem Grunde haben wir auch von der Verwendung der üblicherweise angewandten Paddels zur Leakagekompensation abgesehen. Als Konstruktionsmaterial diente reines Elektrolytkupfer und Plexiglas, die beide beinahe dieselbe Suszeptibilität aufweisen. Es versteht sich, dass nach der mechanischen Herstellung die Einzelteile des Kopfes mit äusserster Sorgfalt von anhaftenden Spuren von ferromagnetischen Materialien gereinigt werden müssen. Ein sehr scharfes Kriterium dafür, ob durch den Kopf keine magnetischen Inhomogenitäten eingeführt wurden, besteht darin, dass man in einem exakt axialsymmetrischen Feld 2. Ordnung (ohne Verwendung von Shims) einen Kernresonanzversuch mit reinem Wasser oder reinem Benzol durchgeführt. Ohne Rotation der Probe soll dann die homogenste Stelle mit einer Abweichung von max. $\pm 0,2$ mm im Sattelpunkt des Feldes liegen, ferner soll die in I^{10}), Kap. 12, für ein axialsymmetrisches Feld berechnete Linienbreite und Linienform beobachtet werden. Lässt man dann an dieser Stelle die Probe rotieren, so soll die Linienbreite um den theoretisch zu erwartenden Faktor 2 verringert werden, wobei die Asymmetrie der Linienform umgekehrt sein soll als im Fall der nichtrotierenden Probe. Dieser Test ist äusserst empfindlich auf kleine Feldstörungen und ein positiver Ausfall kann als sichere Garantie dafür gelten, dass mit einem solchen Kopf nach der Korrektur der 2. Ordnung des Feldes durch Shims eine um eine Größenordnung höhere Auflösung erreicht werden kann.

Dieser Test findet seine Begründung darin, dass ein beliebiges axialsymmetrisches Feld B_z dargestellt werden kann als

$$B_z(r, \vartheta) = \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_{\gamma} r^{\gamma} P_{\gamma}(\cos \vartheta)$$

Rotiert man um die y -Achse, so entspricht dies der Mittelung des Feldes über den Rotationswinkel $\varphi = \text{Arctg}(z/x)$. Man erhält für

$$B_z^R = \int_0^{2\pi} B_z d\varphi$$

$$B_z^R(r, \Theta) = \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_{2\gamma}^R r^{2\gamma} P_{2\gamma}(\cos \Theta)$$

wobei

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad z = r \cos \vartheta, \quad y = r \cos \Theta$$

$$c_{2\gamma}^R = c_{2\gamma} (-)^{\gamma} \binom{2\gamma}{\gamma} 2^{-2\gamma}$$

Speziell ist:

$$c_0^R = c_0$$

$$c_2^R = -1/2 c_2$$

$$c_4^R = 3/8 c_4$$

Das heisst also, dass der Rotationsmittelwert eines ursprünglich genau quadratischen Feldes ($c_n = 0$ für $n > 2$) wiederum ein quadratisches Feld darstellt, dessen Inhomogenität nur halb so gross ist und das umgekehrte Vorzeichen aufweist wie das ursprüngliche Feld.

Fig. 4 zeigt eine Skizze des verwendeten Kopfes. Die Empfängerspule E (10 Windungen 0,3 mm Durchmesser Cu, $Q = 105$) wurde aus speziell eisenfreiem, unmagnetischem Kupferdraht gewickelt, wobei speziell auf gute Symmetrie der Kapazität gegen Masse geachtet wurde. Die Spulenimpedanz ergibt mit dem nachfolgenden Cascadeverstärker bei 25 MHz einen optimalen Rauschfaktor¹⁴⁾. Die 4 Senderspulen S sind so geschaltet, dass das entstehende Hochfrequenzfeld B_1 senkrecht zur Spulenachse der Empfängerspule steht. Die exakte Orthogonalität kann durch Drehen des Plexiglasringes R , auf dem die Senderspulen gewickelt sind, eingestellt werden. Diese Einstellung muss nur ein einziges Mal nach der Montage des Kopfes erfolgen und wird dann durch Zusammenschrauben der beiden Kopfhälften fixiert. Diese Justierung ist sehr leicht vorzunehmen und bleibt über beliebig lange Zeiten stabil. Durch diese Prozedur wird weitaus der grösste Teil der Leakage auf eine äusserst stabile Weise kompensiert.

42. Leakage-Kompensation und Hochfrequenzverstärkung. Aus Gründen der Stabilität fanden wir es als vorteilhaft, das Übersprechen des B_1 -Senderfeldes (Leakage) weitmöglichst zu reduzieren. Im Gegensatz zu der üblichen Kernresonanztechnik reduzieren wir die Leakagespannung weit unter die Signalspannung eines Kern-

induktionsexperiments (praktisch immer bis unter den Rauschpegel). Durch dieses Vorgehen kommt man um die Schwierigkeiten, die eine schwankende Leakage-Spannung mit sich bringt und es

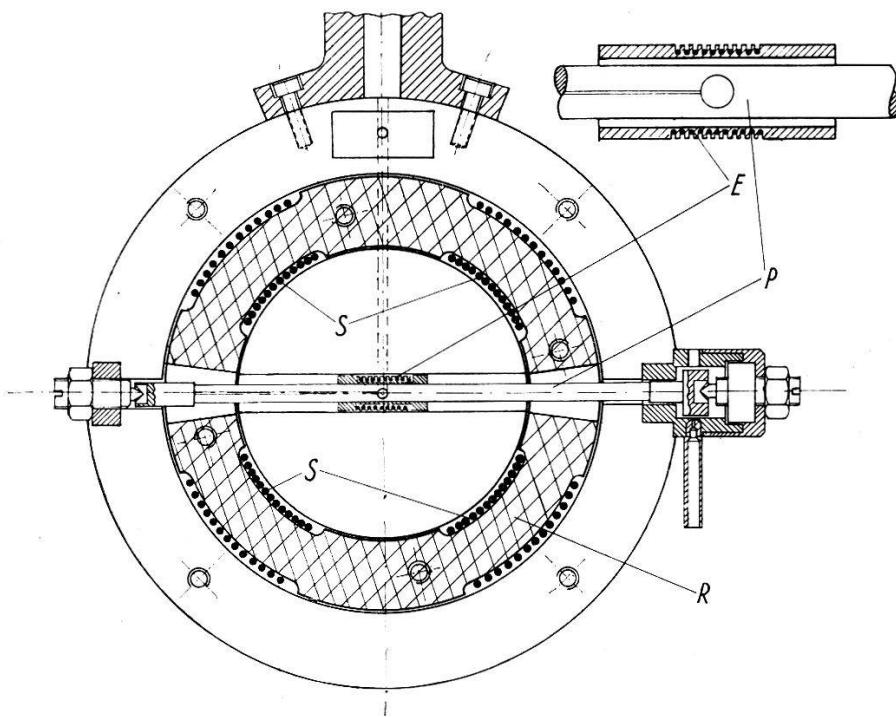


Fig. 4.

Messkopf (geöffnet mit Schnitt durch die Empfänger- und Senderspule) (E = Empfängerspule, S = Senderspule, R = Plexiglasring, P = Probenhalter).

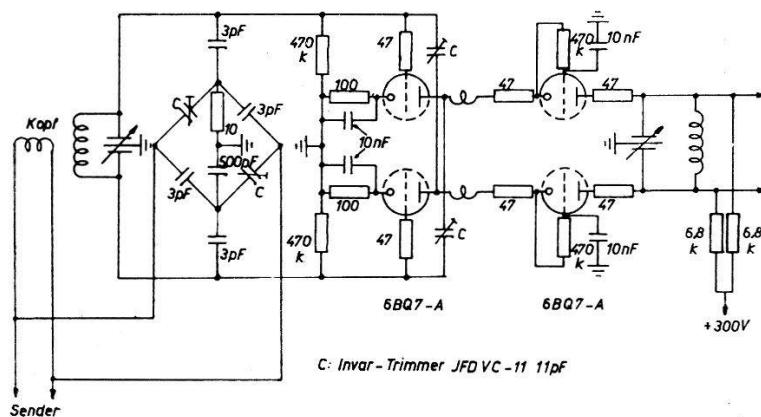


Fig. 5.

Prinzipschema des Cascodevorverstärkers mit elektronischer Leakagekompensation

erlaubt, von einer Modulation des B_0 -Feldes abzusehen. Eine vollständige Leakagekompensation durch Drehen der Senderspulen ist bei unserem Kopf tatsächlich möglich, aber im allgemeinen zu mühsam zu erreichen. Wir kompensieren daher mechanisch nur den

weitaus grössten Teil der Leakage-Spannung und führen den exakten Nullabgleich elektronisch mit einer Brückenschaltung durch. (Vgl. Fig. 5.)

Der symmetrische Senderausgang wird ausser auf die Sender-spulen auch auf eine Brücke im Cascode-Vorverstärker geführt, die eine Rückführung einer durch zwei sehr stabile JFD-Trimmer (Quarz-Invar) nach Betrag und Phase einstellbaren Spannung auf den Eingang des Cascode-Vorverstärkers ermöglicht. Diese Leakage-kompensation hat sich zusammen mit der erwähnten Konstruktion des Kopfes ausserordentlich gut bewährt, die Stabilität ist so hoch, dass die Leakage während vielen Tagen ohne Nachstellung vollständig kompensiert bleibt. Der Cascodeverstärker ist zur Vermeidung von äusseren Störeinflüssen symmetrisch ausgeführt, sonst aber von konventioneller Bauart. Die Leistungsverstärkung des Vorverstärkers beträgt ca. 50000, die Spannungsverstärkung ca. 15, die Noise-figure ca. 1,5 dB. Dieser Vorverstärker ist mit dem Kopf fest zusammengebaut und durch ein symmetrisches Kabel mit einem kommerziellen Kurzwellenempfänger (Hallicrafters SX 88) verbunden, der eine Spannungsverstärkung von max. 150 dB ermöglicht und dessen auf 50 kHz konvertiertes Signal direkt einem phasenempfindlichen Detektor zugeführt wird.

43. *Proben.* Zwischen der Probeflüssigkeit und dem Material des Probenhalters bestehen immer gewisse Unterschiede in der magnetischen Suszeptibilität. In einwandfreier Weise kann eine daraus resultierende Feldverzerrung nur vermieden werden, falls das Probenvolumen die Form eines Ellipsoids hat. Die Herstellung des Probenkörpers aus Plexiglas oder dergleichen führt zu ernsthaften Schwierigkeiten der Verunreinigung durch Spuren von ferromagnetischem Material. Daher wurde der Probenhalter *P* (vgl. Fig. 4) aus einem 3 mm dicken Glasstab hergestellt, der ungefähr in der Mitte einen sphärischen Hohlraum von 1 bis 2,5 mm Durchmesser besitzt, welcher durch eine Kapillare von ca. 0,1 mm Durchmesser mit der Probensubstanz gefüllt werden kann. Das Füllen der Probe geschieht in einfacher Weise durch Evakuieren. Diese Methode erlaubt eine einwandfreie Füllung, auch wenn nur wenige Milligramme der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind, ebenso kann die Probe leicht direkt unmittelbar anschliessend an eine Hochvakuum-destillation eingefüllt werden. Mittels zweier Plexiglashalterungen sind auf beiden Seiten der Glasprobe zwei Saphirlagersteine befestigt, die die Rotation¹⁵⁾ der Probe um zwei im Kopf befestigte Spitzen aus Berylliumbronze erlauben. Durch eine einfache Luft-turbine kann so eine sehr ruhige Rotation mit Umdrehungszahlen

von über 20000 U/min erreicht werden. Der Fillingfaktor (definiert als Verhältnis der effektiv induzierten Spannung zu derjenigen Spannung, die induziert würde, wenn die ganze Spule mit Probenmaterial gefüllt wäre) einer kugelförmigen Probe mit dem Radius im Mittelpunkt einer zylindrischen Empfängerspule der Länge L und dem Durchmesser D berechnet sich zu*)

$$\eta = (2/3) (d/D)^3 \{ D/3 L + [1 + (L/D)^2]^{1/2} \}$$

Daraus ist zu ersehen, dass der Fillingfaktor ein Maximum wird, wenn $L = D$ ist, in diesem Falle ist $\eta = 0,694(d/D)^3$. Verwendet man in dem beschriebenen Kopf ($L = D = 4,75$ mm) eine Probe mit dem Durchmesser $d = 2,0$ mm, so ergibt sich ein Fillingfaktor von $\eta = 0,052$. Dies mag auf den ersten Blick klein erscheinen, für hohe Auflösungen hat es aber keinen Sinn, ein besseres η anzustreben, da dies nur eine Linienverbreiterung durch die Strahlungsdämpfung ergeben würde. Die Feststellung von BLOEMBERGEN und POUND¹⁶⁾, dass bei der stationären Methode keine Strahlungsdämpfung auftrete, ist, wie bereits ARNOLD¹⁾ angemerkt hat, unrichtig. Man findet, dass bei Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung in den stationären Lösungen der Blochschen Gleichungen die Grösse $\omega_2 = 1/T_2$ durch $\omega_2 + \omega_s$ zu ersetzen ist, wobei

$$\omega_s = |\gamma| \mu_0 M_0 \eta Q/2$$

(M_0 = Kernmagnetisierung, Q = Güte des Eingangskreises, γ magnetisches Verhältnis der Kerne). Für Wasser findet man z. B. bei einem Feld von 6000 Gauss

$$\omega_s = Q \eta \cdot 0,32 \text{ sec}^{-1}$$

was in unserem Falle ($Q = 105$, $\eta = 0,052$) bereits eine zusätzliche Linienbreite von $130 \mu\text{G}$ ergibt. Wenn also nicht kleinere Proben verwendet werden, kann für Wasser wegen der Strahlungsdämpfung eine Auflösung von $2 \cdot 10^{-8}$ nicht überschritten werden. Für die meisten organischen Substanzen ist jedoch die Situation wesentlich günstiger und es ist dann auch bei einer Auflösung von 10^{-8} meist möglich, mit einem ηQ von ca. 5 bis 10 zu arbeiten.

5. Phasenempfindlicher Detektor.

Die vollständige Reduktion der B_1 -Leakagespannung macht zur Unterscheidung von Dispersions- und Absorptionssignalen die Verwendung eines phasenempfindlichen Detektors notwendig. Fig. 6

*) Die in der Literatur angegebenen Relationen sind oft inkorrekt.

zeigt die verwendete Schaltung. Mit denselben Lokaloszillatoren, mit denen das Zwischenfrequenzsignal e_S gewonnen wird, wird durch Konversion aus der Senderfrequenz ein Referenzsignal e_R von 50 kHz und einer Amplitude von ca. 100 V rms gewonnen. Durch einen Phasenschieber ist dieses Referenzsignal zudem noch in der Phase genau einstellbar. Die Potentiometer P_1 und P_2 dienen zur exakten Symmetrisierung des Detektors. Der Ausgang des Detektors wird über einen Kathodenfolger direkt den Anzeigegeräten zugeführt. Durch das Arbeiten bei der tiefen Frequenz von 50 kHz und bei relativ hoher Spannung wird eine grosse Stabilität erreicht.

Für die Ausgangsspannung $e_0(t)$ des beschriebenen phasenempfindlichen Detektors erhält man bei einer Referenzspannung von $e_R \cos(\omega_0 t - \varphi)$ aus einem beliebigen Eingangssignal $e_S(t)$

$$e_s(t) = e_1(t) \cos \omega_0 t + e_2(t) \sin \omega_0 t + r(t)$$

wobei $r(t) = \int R(\omega) e^{i\omega t} d\omega$ der additive Rauschanteil sei, bei der für ein trägerfrequentes System selbstverständlichen Voraussetzung,

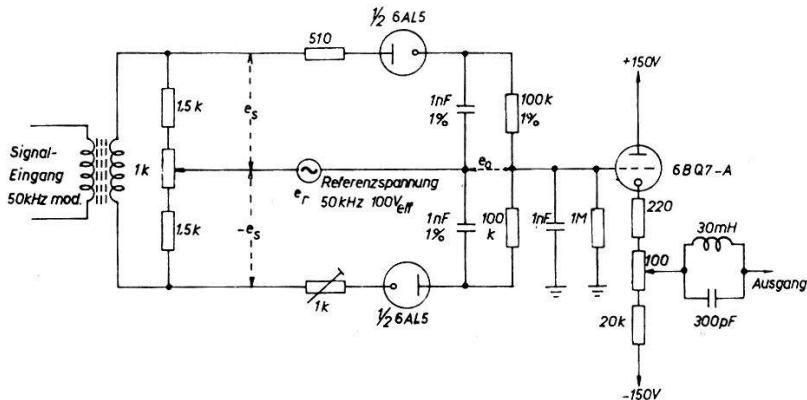


Fig. 6.
Prinzipschema des phasenempfindlichen Detektors.

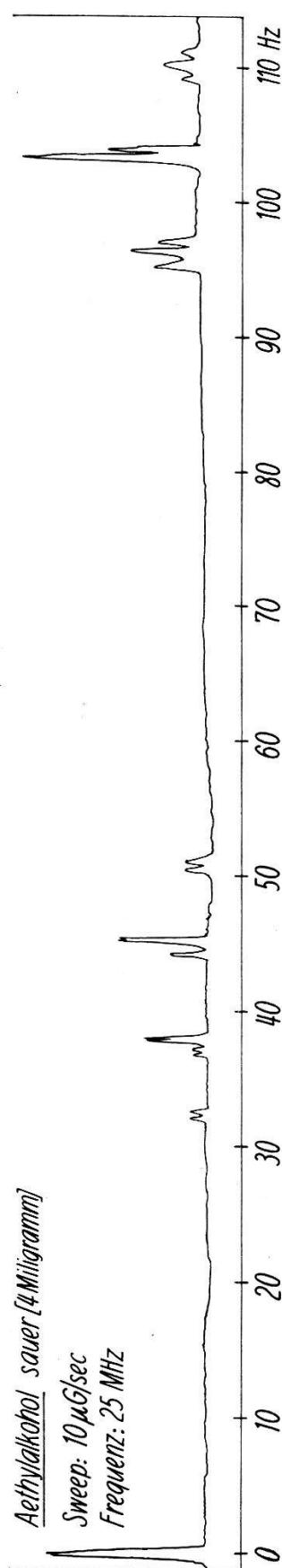
dass das Spektrum des Eingangssignals keine Frequenzen von höher als $2 \omega_0$ enthalte:

$$e_0(t) = u(t) \left\{ 1 + \frac{1}{2} (u/e_R)^2 + 0 (u/e_r)^4 \right\}$$

mit:

$$u(t) = e_1(t) \cos \varphi + e_2(t) \sin \varphi + \int_{-\omega_0}^{\omega_0} [R(\omega_0 + \omega) + R^*(\omega_0 - \omega)] e^{i\omega t} d\omega$$

Macht man also die Referenzspannung genügend gross, so dass $u \ll e_R$, so stellt dieser Detektor einen idealen phasenempfindlichen Detektor dar. Neben den bekannten¹¹⁾ Vorteilen, die die Verwendung eines phasenempfindlichen Detektors für die Kernresonanz mit sich bringt, ist aus obiger Gleichung ersichtlich, dass dieser Detektor bezüglich des Signal-Rauschverhältnisses optimal arbeitet. Im Gegensatz zu den üblichen linearen oder quadratischen Detektoren werden



hier keine Kreuzmodulationsterme eingeführt, was zu einer ganz bedeutenden Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses führen kann und dieses überdies unabhängig von der Bandbreite des Hochfrequenzverstärkers macht. Ist beispielsweise die Bandbreite des Hochfrequenzverstärkers 10 kHz und die Bandbreite des auf den Detektor folgenden NF-Filters 1 Hz, und beträgt das Signal- zu Rauschverhältnis für ein bestimmtes Signal mit weissem Rauschen am Ausgang eines quadratischen Detektors¹⁸⁾ 0 dB, so ergibt eine phasenempfindliche Demodulation immer noch ein Signal- zu Rauschverhältnis von ca. 25 dB. Experimentell wurde bei der beschriebenen Apparatur gefunden, dass die Rauschzahl (definiert als Verhältnis von Signal- zu Rauschleistung am Ausgang des Detektors bezüglich derjenigen am Eingang des Cascodeverstärkers) der gesamten Apparatur 2 dB nicht übersteigt.

6. Resultate.

Im beschriebenen Spektrographen konnte eine Auflösung (definiert als relative Halbwertsbreite) von $1 \cdot 10^{-8}$ erreicht werden. Fig. 7 zeigt ein Spektrum von Äthylalkohol mit dieser Auflösung, wobei bereits einzelne Linien mit ihrer natürlichen Linienbreite erscheinen. Um eine derart hohe Auflösung zu erreichen, muss die Substanz frei von dem paramagnetischen Sauerstoff sein. Damit bei einer Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$ keine Einschwingvorgänge auftreten, muss bei einem Feld von 6000 Gauss die Sweepgeschwindigkeit auf max. $10 \mu \text{G/sec}$ beschränkt werden, wodurch i. A. recht lange Messzeiten erforderlich werden (z. B. dauerte die Aufnahme des Spektrums von Fig. 7 40 Minuten). Wesentlich einfacher und auch für den Routinebetrieb geeignet ist eine Auflösung

Fig. 7.
Protonenresonanzspektrum von Aethylalkohol
(mit Spuren Salzsäure) bei einer Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$.

von $3 \cdot 10^{-8}$. Einerseits muss dann bei den meisten Substanzen keine Rücksicht mehr genommen werden auf die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Probesubstanz, wodurch eine spezielle Probenvorbereitung wegfällt. Anderseits ist dann eine Sweepgeschwindigkeit von 100 $\mu\text{G/sec}$ zulässig, was zu Messzeiten führt, die auch im Routinebetrieb akzeptabel sind.

Wir danken der Emil-Barell-Stiftung zur Förderung der medizinisch-wissenschaftlichen Forschung (für die Schenkung der beträchtlichen für den Bau des Spektrographen benötigten Mittel), dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften (Projekt 201 und 721) und der Firma Hoffmann-La Roche & Cie. AG., Basel für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir den Firmen G. Fischer AG., Schaffhausen (Schenkung des Stahlgussjochs), Eisenwerke von Roll (Schenkung der Ticonalkörper), Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co. und Wild, Verkaufgesellschaft AG., Heerbrugg (kostenlose Ausführung von Schleifarbeiten) und endlich der Maschinenfabrik Oerlikon (Magnetisierung).

Literaturverzeichnis

- 1) J.T.ARNOLD, CERN-Rapport 55-18, Genf, 1.9.1955, Phys. Rev. **102**, 136 (1956).
- 2) W.A.ANDERSON, CERN-Rapport 55-18, Genf, 1.9.1955, Phys. Rev. **102**, 15 (1956).
- 3) H. S. GUTOWSKY, L. H. MEYER, R. E. MCCLURE, Rev. Sci. Instr. **24**, 644 (1953).
- 4) J. E. WERTZ, Chem. Revs. **55**, 829 (1955).
- 5) E. R. ANDREW, Nuclear Magnetic Resonance (Cambridge 1955).
- 6) Eine von K. HALBACH, Helv. Phys. Acta **29**, 37 (1956) vorgeschlagene Seitenbandtechnik hätte diese Nachteile nicht.
- 7) F. BLOCH, W. W. HANSEN, M. E. PACKARD, Phys. Rev. **70**, 474 (1946).
- 8) Eine ausführliche Beschreibung dieses Magnetfeldstabilisators folgt in Rev. Sci Instr., im Druck, **28**, (July 1957).
- 9) H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTHER, Helv. Phys. Acta, **30**, 331 (1957).
- 10) H. PRIMAS, Helv. Phys. Acta, **30**, 297 (1957).
- 11) R. M. LERNER, Proc. Nat. Electronics Conf. **7**, 275 (1951). Eine allgemeine Theorie der Linienbreiten bei Oszillatoren gibt A. N. MALAKHOV, J. Exp. Theor. Phys. USSR **30**, 884 (1956).
- 12) Literaturangaben über hochstabile Oszillatoren siehe z.B. bei P.G.SULZER, Proc. IRE, Juni 1955; A. SCHEIBE, Z. f. angew. Physik **8**, 175 (1956), ETZ A **76**, 153 (1955).
- 13) J. K. CLAPP, Proc. IRE **36**, 356 (1948), **42**, 1295 (1954); G. G. GOURIET, Wireless Eng. **27**, 105 (1950).
- 14) Minimal noise circuits sind z. B. in G. E. VALLEY, H. WALLMANN, Vacuum Tube Amplifiers (Rad. Lab. Ser. Vol 18) (New York 1948) ausführlich behandelt.
- 15) Die Feldhomogenisierung durch die Rotation der Probe wurde z.B. von F. BLOCH, Phys. Rev. **94**, 497 (1954) behandelt. Vgl. auch W.A. ANDERSON, J. T. ARNOLD, Phys. Rev. **94**, 297 (1954), H. Y. CARR, THESIS, Harvard University 1952.
- 16) N. BLOEMBERGEN und R.V. POUND, Phys. Rev. **95**, 8 (1954). Dagegen gibt N. M. POMERANTSEV, J. Exp. Theor. Phys. USSR **29**, 375 (1955) eine richtige Theorie.
- 17) Die Verwendung eines phasenempfindlichen Detektors für die Kernresonanz wurde von E. B. BAKER, Rev. Sci. Instr. **25**, 390 (1954) vorgeschlagen.
- 18) Das Powerspektrum am Ausgang eines quadratischen Detektors wurde z. B. von S. O. RICE, Bell System Techn. J. Vol. **23** und **24**, angegeben. Vgl. auch J. L. LAWSON, G. E. UHLENBECK, THRESHOLD SIGNALS (Rad. Lab. Ser. Vol. 24) (New York 1950), S. 59.