Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 31 (1958)

Heft: I

Artikel: Ein Modulationsverfahren für die Kernresonanzspektroskopie mit hoher Auflösung

Autor: Ptimas, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112897

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: 09.08.2025

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

Ein Modulationsverfahren für die Kernresonanzspektroskopie mit hoher Auflösung

von **H. Primas**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(25. IX. 1957)

Zusammenfassung. Es wird ein Seitenband-Modulationsverfahren diskutiert, das die direkte Registrierung von Absorptions- resp. Dispersionssignalen ermöglicht und speziell für die hochauflösende Kernresonanzspektroskopie geeignet ist. Dieses Modulationsverfahren erlaubt die Eliminierung des praktisch oft vorhandenen Noises bei sehr tiefen Frequenzen und ergibt eine absolute Nullpunktskonstanz, die u. a. die Anwendung von elektronischen Integratoren für routinemässige Strukturaufklärung von Molekeln erlaubt. — Die Blochschen Gleichungen werden für beliebige Modulationsamplituden des B_0-Feldes und für beliebige Grösse des B_1-Feldes allgemein gelöst und es wird die optimale Dimensionierung für das Modulationsverfahren diskutiert. Ein Vergleich mit dem statischen Verfahren ergibt auch für weisses Rauschen eine leichte Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses.

1. Einleitung

Zur Aufnahme von Kernresonanzspektren nach der stationären Messmethode sind im wesentlichen folgende Verfahren bekannt geworden:

a) statisches Verfahren,
b) Modulations-Abtastverfahren,
c) Modulations-Seitenbandverfahren.

Aus experimentellen Gründen wird praktisch immer mit einem Hochfrequenzfeld B_1 von konstanter Frequenz ω_0 und mit variablem Magnetfeld $B_0(t)$ gearbeitet. Bei den Modulationsverfahren b) und c) wird das Magnetfeld üblicherweise sinusförmig moduliert, so dass man $B_0(t)$ ansetzen kann:

$$\Delta\omega(t) = |\gamma| B_0(t) - \omega_0 = \overline{\omega} + \omega_M \cos \Omega t \tag{1}$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis der untersuchten Atomkerne, Ω die Modulationskreisfrequenz und ω_M die in Frequenzen gemessene Modulationsamplitude ($\omega_M = |\gamma|\, B_M$) ist. Eine Messmethode heisst stationär, falls $d\overline{\omega}/dt \ll \omega_2^2$ ist ($\omega_2 = 1/T_2$ mit der Relaxationszeit T_2). Das statische Verfahren ist eine stationäre Messmethode, die keine Modula-

*

tion benützt ($\omega_M = 0$) und hat gegenüber den Modulationsmethoden den Nachteil, dass gewisse Störeffekte, wie schwankende Leakagespannungen (direktes Übersprechen von Hochfrequenzsender zu Empfänger) das Verhältnis Signal zu Rauschen eines Kernresonanzspektrums verschlechtern. Das in der Kernresonanzspektroskopie kleiner Auflösung übliche Modulations-Abtastverfahren[1]) vermeidet diesen Nachteil und benützt eine im Vergleich zu ω_2 kleine Modulationsfrequenz und Modulationsamplitude ($\omega_M \ll \omega_2$, $\Omega \ll \omega_2$). Bei Benützung eines auf die Frequenz Ω abgestimmten Lock-in-Verstärkers erhält man dabei direkt die Ableitung des Kernresonanzsignals. Diese Messmethode ist in der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie kaum anwendbar, da es aus experimentellen Gründen äusserst unbequem ist, den dabei notwendigen sehr kleinen Modulationsfrequenzen zu arbeiten (z. B. dürfte bei einer Auflösung von 10^{-8} bei einer Frequenz von 25 MHz die Modulationsfrequenz 0,1 Hz auf keinen Fall überschreiten). Weiter ist bei den höchstauflösenden Spektrographen die mögliche Auflösung meist durch das zeitlich stochastisch schwankende Magnetfeld bestimmt. Durch dieses stochastisch schwankende Magnetfeld erhält man einen Signalfehler, der nur mit der Methode a) und c) beliebig nahe an das theoretisch mögliche Minimum (vgl.[2]) Gl. (25)) gebracht werden kann, während mit der Modulations-Abstastmethode der durch das schwankende Magnetfeld verursachte Fehler immer wesentlich grösser ist.

Aus diesen Gründen wurde bisher bei sehr hohen Auflösungen wohl immer nur mit der statischen Methode gearbeitet. Man kann zwar auch bei der statischen Methode durch geeignete Konstruktion des Messkopfes die Leakageschwierigkeiten weitgehend eliminieren (vgl. z. B.[3])), jedoch zeigt eine Analyse von Spektren, die im Routinebetrieb ohne besondere Vorsichtsmassnahmen aufgenommen wurden, dass das Rauschspektrum nicht weiss ist, sondern bei tiefen Frequenzen wesentlich über das Niveau des Johnsonrauschens ansteigt. Durch das im folgenden genauer beschriebene Modulations-Seitenbandverfahren c) können diese zusätzlichen Rauschanteile bei den tiefen Frequenzen, die im wesentlichen von Leakageschwankungen u. dgl. herrühren, vollständig beseitigt werden, wobei die Nachteile, die das Modulations-Abtastverfahren bei hohen Auflösungen hat, vermieden werden. Im Gegensatz zum Modulations-Abtastverfahren benützt das Seitenbandverfahren eine Modulationsfrequenz, die grösser ist, als die Ausdehnung des gesamten Linienkomplexes und insbesondere viel grösser als die Linienbreite $2\,\omega_2$ einer einzelnen Linie. Im folgenden soll die Frage der optimalen Wahl der Modulationsamplitude diskutiert werden, wobei wir als Optimalkriterium das Signal/Rausch-Verhältnis bei einer vorgegebenen, noch zulässigen Sättigung der Kernresonanzlinie durch das B_1-Feld wählen.

2. Lösung der Blochschen Gleichung für grosse Modulationsfrequenzen bei beliebiger Modulationsamplitude und beliebigem B_1-Feld

Das Modulations-Seitenbandverfahren gründet sich auf die wohlbekannten Modulationseffekte in der Kerninduktion, wie sie in der Literatur wiederholt behandelt wurden[4]) und wurde z. B. von HALBACH[5]) als Ersatz für das Modulations-Abtastverfahren für Untersuchungen bei hoher Auflösung vorgeschlagen. Unseres Wissens wurde aber diese Methode bisher noch nie für den vorliegenden Zweck (Eliminierung von Noise und Drift, hervorgerufen durch Leakageschwankungen) verwendet, ebensowenig steht aus der Literatur[4])[5]) eine genügend allgemeine Lösung der Blochschen Gleichung zur Verfügung, die eine Diskussion des Signal/Rausch-Verhältnisses und eine optimale Dimensionierung erlauben würde. HALBACH[5]) behandelt die Amplitudenmodulation des B_0-Feldes als gleichbedeutend mit einer Frequenzmodulation des B_1-Feldes, was aber, wie aus der Blochschen Gleichung ersichtlich ist, im allgemeinen nicht zulässig ist und nur qualitativ richtige Resultate liefert. Daher werden wir zunächst die allgemeinen Lösungen der Blochschen Gleichungen für grosse Modulationsfrequenzen (d. h. $\Omega \gg \omega_2$), für beliebige Modulationsamplituden ω. und beliebiges B_1-Feld herleiten. In der üblichen Schreibweise[6]) lauten die Blochschen Gleichungen in einem mit ω_0 rotierenden Koordinatensystem:

$$dF/dt + (\omega_2 + i\Delta\omega)\,F = -\,|\gamma|\,B_1 M_z \tag{1}$$

$$dM_z/dt + \omega_1 M_z \qquad = \omega_1 M_0 + |\gamma|\,B_1\,v \tag{2}$$

mit $F = v + iu$ und den Blochschen Relaxationszeiten $T_1 = 1/\omega_1$ und $T_2 = 1/\omega_2$. Die experimentell beobachtete Magnetisierung ist dann durch $M_y = \text{Realteil}\,(\mathrm{F}\cdot\exp(-i\,\omega_0 t)) = \mathrm{v}\cdot\cos\omega_0 t + u\cdot\sin\omega_0 t$ gegeben, wobei v das durch die Absorption und u das durch die Dispersion entsprechende Kernresonanzsignal ist. Nach einer Idee von GABILLARD[4]) ist es vorteilhaft, lediglich für v eine Fourierentwicklung anzusetzen:

$$v = \sum_{n=-\infty}^{\infty} v_n\, e^{\mathrm{i}n\Omega t} \tag{3}$$

Damit können wir Gl. (2) integrieren

$$\mathrm{M}_z = M_0 + |\gamma| B_1 \sum_{n=-\infty}^{\infty} v_n \frac{\exp\,(\mathrm{i}n\,\Omega\,t)}{\omega_1 + \mathrm{i}n\,\Omega} \tag{4}$$

Die Modulationsfrequenz Ω können wir nun immer viel grösser als ω_1 wählen,

$$\Omega \gg \omega_1 \tag{5}$$

und damit folgt aus Gl. (4), dass M_z in ausgezeichneter Näherung zeitunabhängig wird:

$$M_z = M_0 + (|\gamma| B_1 v_0/\omega_1)\ (1 + 0\ (\omega_1/\Omega)) \tag{6}$$

In der weiter unten beschriebenen praktischen Realisierung des Modulationsverfahrens ist ω_1/Ω von der Grössenordnung 10^{-2} bis 10^{-3}, so dass die Näherung (6) berechtigt ist. Mit Gl. (6) und Gl. (1—1) können wir Gl. (1) sofort integrieren und erhalten:

$$F = -\,|\gamma| B_1 (M_0 + |\gamma| B_1 v_0/\omega_1) \int_{-\infty}^{t} e^{-(\omega_2 + i\overline{\omega})\cdot(t-\tau)}$$

$$\times \exp\left\{-i \int_{\tau}^{t} \cos.\,(\Omega x)\, dx\right\} d\tau \tag{7}$$

Dabei haben wir die Voraussetzung der Stationarität ($d\overline{\omega}/dt \ll \omega_2^2$) benützt und die bekannte Tatsache beachtet, dass man dann für die Integrationen $\overline{\omega}$ in erster Näherung als konstant betrachten darf, (Beweis durch partielle Integration!). Durch Fourierentwicklung des letzten Exponentialfaktors in Gl. (7) kann man die Integrationen ausführen und erhält:

$$F = m \sum_{-\infty}^{\infty}{}^{\nu} \sum_{-\infty}^{\infty}{}^{\mu} J_\nu(\omega_M/\Omega)\, J_\mu(\omega_M/\Omega)\, e^{i(\nu-\mu)\Omega t} \left\{\omega_2 + i\,(\overline{\omega} + \mu\Omega)\right\}^{-1} \tag{8}$$

$$\text{mit} \qquad m = |\gamma|\, B_1 (M_0 + |\gamma|\, B_1 v_0/\omega_1) \tag{9}$$

wobei J_ν die ν-te Besselsche Funktion ist. Aus Gl. (8) erhält man für v_0:

$$v_0 = -\,m \sum_{\nu-=\infty}^{\infty} J_\nu^2\,(\omega_M/\Omega)\ \omega_2 \left\{\omega_2^2 + (\overline{\omega} + r\Omega)^{2+}\right\}^{-1} \tag{10}$$

Mit der Abkürzung

$$\beta = (\gamma B_1)^2 (\omega_2/\omega_1) \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} J_\nu^2\,(\omega_M/\Omega)\ \left\{\omega_2^2 + (\overline{\omega} + \nu\Omega)^2\right\}^{-1} \tag{11}$$

lautet Gl. (10)

$$(\gamma B_1)^2\, v_0/\omega_1 = -\,\beta m$$

und somit erhalten wir mit Gl. (9) für die Grösse m den Ausdruck:

$$m = |\gamma|\, B_1 M_0/(1 + \beta) \tag{12}$$

Damit erhalten wir die gesuchte allgemeine Lösung der Blochschen Gleichungen:

$$\boxed{\begin{aligned} F = -\,|\gamma|\, B_1 M_0 (1+\beta)^{-1} \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} J_\nu(\omega/\Omega)\, J_\mu(\omega/\Omega) e^{i(\nu-\mu)\Omega t} \\ \times \left\{\omega_2 + i\,(\overline{\omega} + \mu\Omega)\right\}^{-1} \end{aligned}} \tag{13}$$

mit β aus Gl. (11). Diese Lösung ist korrekt für beliebige Modulationsamplituden ω_M und beliebige Grösse des Hochfrequenzfeldes B_1, es wurde nur vorausgesetzt, dass $\Omega \gg \omega_1$ und dass $\overline{\omega}$ langsam variabel ist, $d\overline{\omega}/dt \ll \omega_2^2$.

In der experimentellen Realisation der Modulationsverfahren benützt man einen mit der Referenzfrequenz Ω gesteuerten phasenempfindlichen Detektor, so dass von dem Signal $F(t)$ nur die erste Harmonische einen Beitrag für den Ausgang des Detektors liefert, d. h. in der Fourierentwicklung

$$F = \sum_{-\infty}^{\infty} F_n \, e^{\mathrm{in}\,\Omega} \tag{14}$$

nur die Terme F_{+1} und F_{-1}:

$$F_{\pm 1}(\overline{\omega}) = -|\gamma| \, B_1 M_0 \, (1+\beta)^{-1} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} J_\mu \, J_{\mu \pm 1} \left\{\omega_2 + i\,(\overline{\omega} + \mu\Omega)\right\}^{-1} \tag{15}$$

Da $\Omega \gg \omega_2$ (in der hochauflösenden Spektroskopie ist praktisch immer $\omega_1 \approx \omega_2$) sind die im Abstand Ω auftretenden Seitenbandlinien sauber voneinander getrennt und somit ist die Funktion $F_{\pm 1}(\overline{\omega})$ in der Nähe der Hauptlinie ($\mu = 0$) gegeben durch

$$F_{\pm 1}(\overline{\omega}) = \pm |\gamma| \, B_1 M_0 \, (1+\beta)^{-1} \, J_0(\omega_M/\Omega) \, J_1(\omega_M/\Omega) \, (\omega_2 + i\,\overline{\omega})^{-1}$$

mit

$$\beta = (\gamma B_1)^2 \, (\omega_2/\omega_1) \, J_0^2(\omega_M/\Omega) \, (\omega_2^2 + \overline{\omega}^2)^{-1} \tag{16}$$

Bezeichnen wir den Anteil der ersten Harmonischen von $F(t)$ in der Nähe der Hauptlinie ($\mu = 0$) mit $G(t)$, so finden wir, dass am Ausgang des phasenempfindlichen Detektors für $\Omega - |\omega| \gg \omega_2$ von der Funktion $F(t) = G(t) + \cdots$ nur der Anteil $G(t)$ einen Beitrag ergibt, wobei:

$$\boxed{G(t) = -2i \sin(\Omega t) \, |\gamma| B_1 M_0 (1+\beta)^{-1} J_0(\omega_M/\Omega) J_1(\omega_M/\Omega) \, (\omega_2 + i\,\overline{\omega})^{-1}} \tag{17}$$

wobei β durch Gl. (16) gegeben ist und die Grössen B_1 und ω_M beliebig sein dürfen. Diese Gleichung ist die Grundlage für die Diskussion des Signal/Noise-Verhältnisses beim Modulationsverfahren und erlaubt den Vergleich dieser Modulationsmethoden mit dem statischen Verfahren, worauf wir im folgenden eingehen.

3. Vergleich der Modulationsmethode mit der statischen Methode für den Fall schwacher Sättigung durch das B_1-Feld

Um eine Linienverbreiterung durch das B_1-Feld zu vermeiden, arbeitet man in der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie durchwegs mit sehr kleinen B_1-Feldern, so dass es statthaft ist, nach Potenzen des B_1-Feldes zu entwickeln. Damit folgt mit Gl. (2–16) für

$$(1+\beta)^{-1} = 1 - (\gamma B_1)^2 (\omega_2/\omega_1) J_0^2 (\omega_M/\Omega) (\omega_2^2 + \overline{\omega}^2)^{-1} + 0 (\gamma B)^3$$

und somit mit Gl. (2–17):

$$\boxed{\begin{aligned} G(t)/\sin \Omega t &= -2\, i\, J_1 (\omega_M/\Omega) |\gamma| \overline{B}_1 M_0 (\overline{\omega}_2 + i\,\overline{\omega})^{-1} \\ &\{1 - (\gamma \overline{B}_1)^2 (\omega_2/\omega_1) \ (\omega_2^2 + \overline{\omega}^2)^{-1} + 0 (\gamma \overline{B}_1)^4\} \\ \text{mit} \qquad \overline{B}_1 &= B_1\, J_0 (\omega_M/\Omega) \end{aligned}} \qquad \begin{aligned} &(1) \\ &\\ &(2) \end{aligned}$$

Für die stationäre Methode ($\omega_M = 0$) findet man dagegen mit $H = [F]_{\omega_M = 0}$ aus Gl. (2–13)

$$\begin{aligned} H(\overline{\omega}) &= -\,|\gamma|\, B_1 M_0 (\omega_2 + i\,\overline{\omega})^{-1} \\ &\{1 - (\gamma B_1)^2 (\omega_2/\omega_1) (\omega_2^2 + \overline{\omega}^2)^{-1} + 0 (\gamma B_1)^4\} \end{aligned} \qquad (3)$$

Der Vergleich von (1) mit (2) zeigt, dass bei der Seitenband-Modulationsmethode bei kleinen B_1-Feldern gleiche Sättigungsverhältnisse vorliegen wie bei der statischen Methode, wenn das B_1-Feld bei der Modulationsmethode um den Faktor $1/J_0(\omega_M/\Omega)$ erhöht wird. Bei der Modulationsmethode erhält man gemäss Gl. (1) bei einem vorgegebenen, kleinen Sättigungsgrad eine maximale Signalgrösse, falls $J_1\ (\omega_M/\Omega)$ maximal ist, dies ist der Fall für $\omega_M/\Omega = 1{,}84$, dabei ist

$$\text{Max}\, J_1(x) = J_1(1{,}84) = 0{,}5819 \qquad (4)$$

Der Real- resp. Imaginärteil (je nach der experimentellen Anordnung) von der rechten Seite von Gl. (1) und Gl. (3) stellt direkt das beobachtete Signal dar. Da ein idealer phasenempfindlicher Detektor das Powerspektrum des Noise bis auf eines Verschiebung um die Frequenz Ω unverändert lässt, können im Falle von additivem *weissem* Rauschen Gl. (1) und (3) direkt miteinander verglichen werden. Dabei ergibt sich, dass im Falle von weissem Rauschen die Modulationsmethode der statischen Methode bei gleichen Sättigungsverhältnissen leicht überlegen ist, denn sie liefert bei optimaler Dimensionierung und bei gleicher Rauschspannung eine um den Faktor $2\,\text{Max}\, J_1 = 1{,}164$ höhere Signalspannung (Verbesserung des Signal/Noise-Verhältnisses um 1,3 dB). Falls das Noise-

spektrum nicht weiss ist, sondern bei tiefen Frequenzen stark ansteigt, erhält man bei der üblichen Verwendung eines Tiefpasses nach dem Detektor wegen der Transposition des wirksamen Noisespektrums um die Frequenz Ω natürlich zusätzlich bei den Modulationsverfahren bekannte wesentliche Verbesserung des Signal/Noise-Verhältnisses, die praktisch bis zur völligen Elimination des Rauschanteiles der sehr tiefen Frequenzen getrieben werden kann.

Dass das Modulationsverfahren bei gleicher schwacher Sättigung ein um einen kleinen (praktisch nicht sehr wesentlichen) Faktor grösseres Signal/Rauschverhältnis ergibt, ist zunächst überraschend, rührt aber davon her, dass das Sättigungsverhalten bei der Modulationsmethode wesentlich anders und komplizierter ist, als bei der statischen Methode, und dass wir nur das für die hochauflösende Spektroskopie allein interessierende Verhalten bei kleiner Sättigung verglichen haben.

4. Praktische Realisierung des Seitenband-Modulationsverfahren

Wie aus Gl. (3—1) und (3—2) ersichtlich ist, kann die Ermittlung der optimalen Modulationsamplitude nicht einfach dadurch geschehen, dass man die Modulationsamplitude variiert und dabei die Grösse des Kernresonanzsignals verfolgt, da durch die Variation der Modulationsamplitude auch das für die Sättigung wirksame $\overline{B}_1$-Feld von Gl. (3—2) geändert wird und somit die Signalgrösse auch durch die Sättigung beeinflusst wird. Durch einen einfachen Trick kann aber die optimale Modulationsamplitude sehr rasch ermittelt werden. Aus Gleichung (2—17) ist ersichtlich, dass die (für diese Modulationsmethode benützte) Hauptlinie bei den Nullstellen der Besselfunktionen J_0 und J_1 verschwindet. Die erste Nullstelle ist bei $\omega_M/\Omega = 2{,}4048$ ($J_0(2{,}4048) = 0$). Diese Nullstelle kann durch Variation der Modulationsamplitude sehr genau bestimmt werden, da an dieser Stelle das Kernresonanzsignal nicht nur verschwindet, sondern auch sein Vorzeichen wechselt. Der an dieser Nullstelle bestimmte Wert des Modulationsfeldes kann nun leicht als Eichung für die Einstellung des optimalen Wertes von $\omega_M/\Omega = 1{,}84$ benützt werden.

Ein bereits früher beschriebener (vgl.[3])) Kernresonanzspektrograph wurde mit dieser Modulationsmethode ausgerüstet. Für die Aufnahme von Protonenspektren in organischen Verbindungen wurde eine Modulationsfrequenz von ca. 500 Hz gewählt, so dass die neben der Hauptlinie auftretenden Seitenbandlinien immer sicher ausserhalb des Linienkomplexes der Hauptlinie liegen (Frequenz des B_1-Feldes: 25 MHz). Es sei bemerkt, dass die Frequenz- und Amplitudenkonstanz des Modulationszillators sehr gut sein soll, da der optimale Wert von ω_M/Ω einigermassen kritisch ist. Ein wahlweise einschaltbarer Attenuator mit dem

Abschwächungsverhältnis 1,84/2,405 erlaubt die rasche Durchführung des oben beschriebenen Testes für die optimale Modulationsamplitude. Als phasenempfindlicher Detektor wurde ein früher beschriebener (vgl. [3])) Typ verwendet.

Gegenüber der stationären Methode muss das B_1-Feld bei der Anwendung der Seitenband-Modulationsmethode bei optimaler Modulationsamplitude um den Faktor $1/J_0(1{,}84) \approx 3{,}16$ erhöht werden.

Verschiedene Folgerungen aus den oben hergeleiteten Relationen (optimale Modulationsamplitude von $\omega_M/\Omega = 1{,}84$; gegenüber der stationären Methode notwendige Erhöhung des B_1-Feldes um den Faktor $1/J_0(\omega_M/\Omega)$; Signal/Noise-Verhältnis im Vergleich zur stationären Methode wurden experimentell innerhalb der Messgenauigkeit (ca. $\pm$ 10%) verifiziert.

Dank der durch diese Modulationsmethode erreichten Nullpunktsstabilität des Ausgangssignals konnte der Kernresonanzspektrograph mit einem elektronischen Integrator versehen werden, so dass gleichzeitig mit dem Absorptionssignal dessen Integral auf einem Recorder aufgezeichnet werden kann. Die Integration von Kernresonanzlinien ist zur Strukturaufklärung (Ermittlung der Anzahl von äquivalenten oder ähnlichen Teilchen in einer Molekel) und zur Momentenanalyse von Kernresonanzspektren von grosser praktischen Wichtigkeit, und kann elektronisch genauer und viel bequemer als durch Planimetrieren durchgeführt werden. Als Integrator dient ein üblicher Millerintegrator mit einer Zeitkonstante von 10^5 sec.

Ich danke der Emil-Barell-Stiftung zur Förderung der medizinisch-wissenschaftlichen Forschung, der Firma Hoffmann-La Roche & Cie., AG. Basel und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften (Projekt Nr. 721) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

[1]) R. V. Pound, Phys. Rev. *72*, 527 (1947), Bloembergen, Purcell, Pound, Phys. Rev. *73*, 679 (1948).

[2]) H. Primas, Helv. Phys. Acta *30*, 315 (1957).

[3]) H. Primas, Hs. H. Günthard, Helv. Phys. Acta *30*, 315 (1957).

[4]) R. Karplus, Phys. Rev. *73*, 1027 (1948); B. Smaller, Phys. Rev. *83*, 812 (1951); J. H. Burgess, R. M. Brown, Rev. Sci. Instr. *23*, 334 (1952); E. E. Salpeter, Proc. Phys. Soc. *63*, 337 (1950); R. Gabillard, Compt. Rend. (Paris) *232*, 96 (1951); J. T. Arnold, M. E. Packard, J. Chem. Phys. *19*, 1608 (1951); K. Halbach, Helv. Phys. Acta *27*, 259 (1954).

[5]) K. Halbach, Helv. Phys. Acta *29*, 37 (1955).

[6]) F. Bloch, Phys. Rev. *70*, 460 (1946); B. A. Jacobsohn, R. K. Wangsness, Phys. Rev. *73*, 942 (1948).