

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 Mehrzweck-Kernresonanzspektrometer
Autor: Drescher, K. / Garte, D. / Suhle, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739631>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

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

Ein Mehrzweck-Kernresonanzspektrometer

VON K. DRESCHER, D. GARTE und A. SUHLE

Technische Hochschule Dresden, Institut für Elektrochemie
und physikalische Chemie

Summary

The lecture deals with a dual-purpose NMR spectrometer. The electromagnet constructed by us is fed by an electronic power supply. The spectrometer's wide-line part equipped with a Pound-Knight-Watkins-type oscillator allows investigation of solids in a temperature range from $-150 \dots +200^\circ \text{C}$. A flux stabilizer for the reduction of field fluctuations and an induction head are applied in high resolution experiments. The resolution achieved is about 3 parts in 10^8 at a frequency of 28.4 Mc/sec. To improve the signal-to-noise ratio different systems of modulation techniques can be used. It is possible to carry out an electronic integration of spectra.

Die Kernresonanzspektroskopie gewann in den letzten Jahren auf Grund der Steigerung ihrer Empfindlichkeit und ihres Auflösungsvermögens besonders für die chemische Forschung laufend an Bedeutung. Für verschiedene Arbeitsgebiete des Institutes für Elektrochemie und physikalische Chemie der TH Dresden schien der Einsatz eines Kernresonanzspektrometers für Hochauflösungs- und Festkörperuntersuchungen sehr nutzbringend. Da zum Zeitpunkt der Problemstellung die Beschaffung eines kommerziellen Gerätes nicht möglich war, wurde ein Spektrometer entwickelt, das im Routinebetrieb eine universelle Anwendung gestattet. Aus diesen und technologischen Gründen wurde der Elektromagnet dem Permanentmagneten vorgezogen.

Das Spektrometer besteht aus drei Hauptteilen. Alle für die laufende Bedienung und Überwachung notwendigen Elemente sind in einem Bedienungspult zusammengefasst. Der Elektromagnet mit dem Spindetektor und das Netzgerät zur Stromversorgung des Elektromagneten bilden die beiden anderen Einheiten.

Der Elektromagnet wurde aus Stabilitätsgründen in Doppeljochform ausgeführt. Das Joch besteht aus Dynamostahlguss, seine Polschuhe aus mehrfach umgeschmiedetem Armcoeisen *M 2 Al*. Sie wurden nach der

Bearbeitung einer thermischen Formierung in Wasserstoffatmosphäre unterzogen und auf $0,3\ \mu\text{m}$ Oberflächenrauigkeit plangeschliffen. Ihr Durchmesser beträgt 250 mm, ihre Dicke 90 mm. Sie sind mit Gewinde versehen und an Zwischenstücke geschraubt, die ihrerseits mit je 6 Stahlbolzen am Joch befestigt sind. Drei Bolzen des einen Zwischenstückes wurden einige Millimeter herausgeschraubt und mit Druckplatten versehen, so dass ausser der Zugwirkung der übrigen drei Bolzen auch eine Druckwirkung auf das Zwischenstück ausgeübt werden kann. Auf diese Weise lassen sich die Polschuhe genau justieren.

Die Erregerwicklung des Magneten wurde so reichlich bemessen, dass auf eine Kühlung verzichtet werden konnte. Bei einer Spaltbreite von 35 mm und einer Induktion von 6650 G beträgt die Leistungsaufnahme im Temperaturgleichgewicht 335 W.

Um von Batterien und deren Wartung unabhängig zu sein, erfolgt die Speisung der Erregerwicklung durch ein Netzgerät, dessen Ausgangsstrom von 0,2 bis 1,0 A kontinuierlich einstellbar ist. Die maximale Ausgangsleistung beträgt 350 W. Dieses Netzgerät besteht aus magnetischem Wechselspannungskonstanthalter, unregelmäßigem Doppelweg-Gleichrichter, elektronischem Spannungsstabilisator herkömmlicher Bauart und elektronischem Stromstabilisator. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Stabilität gegenüber Netzspannungsschwankungen zu. Die Kompensation von Lastschwankungen, hervorgerufen durch thermische Änderungen, übernimmt allein der Stromstabilisator. Dessen Regelstrecke besteht aus der Reihenschaltung von Leistungspentode, thermostatiertem, veränderlichem Bezugswiderstand und Last. Die Spannung über dem Bezugswiderstand wird mit der EMK von 20 Weston-Normalelementen verglichen und die Differenz einem Regelverstärker hoher Verstärkung zugeführt. Durch Parallelschaltung eines empfindlichen Gleichspannungs-Zerhackerverstärkers und eines RC-Verstärkers wird erreicht, dass der Regler für die in Betracht kommenden Frequenzen von 0 bis etwa 1 kHz proportionales Verhalten hat. Die im eingelaufenen Zustand über einige Minuten gemessene Stromstabilität von 10^{-6} wird durch die Temperaturabhängigkeit des Bezugswiderstandes und der Normalelemente begrenzt.

Obgleich dieses Gerät eine kontinuierliche Einstellung des Magnetstromes gestattet, ist zusätzlich eine Feineinstellung des Feldes vom Spektrometerpult aus möglich. Dazu ist ein weiterer Stromstabilisator geringerer Leistung und Konstanz als der des Hauptstromstabilisators vorhanden. Im Bereich von 10 mG bis 60 G kann das Feld stufenweise dekadisch verändert werden.

Die zeitproportionale Magnetfeldvariation zum Abtasten der Spektren wird mit einem Dreiecksgenerator vorgenommen. Dieser enthält einen Miller-Integrator, dessen Eingangsspannung durch eine elektronische Schalteinrichtung umgepolt wird, sobald das Ausgangspotential einen vorgegebenen Wert erreicht hat. Die Abtastzeiten liegen zwischen 1 sec und 10 min. Variationsbereiche von 10 mG bis 50 G können gewählt werden, wobei die Linearität besser als 1% ist.

Für Festkörperuntersuchungen reicht die mit den bisher beschriebenen Geräten erzielte Konstanz des Magnetfeldes aus, nicht aber für Untersuchungen bei Hochauflösung. Dafür wird zur Erhöhung der Konstanz ein Flusstabilisator nach Primas und Günthard benutzt. Die induzierten Spannungen werden mit einem spannungsempfindlichen Zernicke-Galvanometer gemessen. Eine weitere Baueinheit enthält einen amplitudenstabilisierten RC-Generator mit variabler Kraftverstärkung. Er dient bei Anwendung der verschiedenen Modulationsmethoden zur Erzeugung der niederfrequenten Sinusmodulation des Magnetfeldes. Seine Frequenzkonstanz beträgt 10^{-6} sec^{-1} so dass er bei Hochauflösungsuntersuchungen angewendet werden kann.

Für den Signalnachweis bei Hochauflösungsuntersuchungen gestattet die Empfangselektronik die Anwendung der statischen Methode und der bekannten Modulationsverfahren.

Die Messfrequenz hoher Konstanz erzeugt ein quarzstabilisierter Röhrenoszillator mit sorgfältig stabilisierten Betriebsspannungen. Sie beträgt 28,4 MHz und wird durch Vervielfachung als 4. Harmonische der Quarzfrequenz gewonnen. Die frequenzbestimmenden Teile sind thermisch gut isoliert. Um einerseits die Eigenerwärmung des Quarzes zu vermeiden und andererseits die Amplitudenkonstanz zu gewährleisten, hält ein Regelkreis die Schwingspannung des Oszillators auf einem Wert von einigen Millivolt konstant.

Als Spindetektor dient eine Bloch'sche Kreuzspulenordnung nach Primas und Günthard. Sämtliche Bauteile des Messkopfes sind aus zweifach elektrolysiertem Kupfer und aus Plexiglas hergestellt. Eine thermische Behandlung der Kupferteile in Wasserstoffatmosphäre verminderte den ursprünglich vorhandenen Ferromagnetismus weitgehend. Sender- und Empfängerspule sind aus eisenfreiem Kupferdraht gewickelt. Um den Einfluss der Feldgradienten in Richtung und senkrecht zur Richtung der Achse der Empfängerspule zu verringern, wurden eine sehr kurze Empfängerspule und eine Luftturbine eingebaut. Die Höhe der Empfängerspule

beträgt 1 mm. Ein gleichmässiger, schlagfreier Lauf der Luftturbine zur Rotation der Probe wurde folgendermassen erzielt: Die Enden der Glasröhrchen tragen Plexiglashülsen, in die geschliffene Glaskugeln von 2 mm Durchmesser eingekittet sind. Diese laufen in Rubinlagern. Die eine der beiden Hülsen ist als Turbinenlaufrad ausgebildet. Mit dieser Anordnung sind mehr als 10.000 U/min zu erreichen; 2000 U/min sind jedoch für den normalen Messbetrieb ausreichend. Unter diesen Bedingungen zeigen kugelförmige Proben kein höheres Auflösungsvermögen als «unendlich lange» zylindrische Proben. Die Kompensation der übergekoppelten Spannung erfolgt durch Drehung des Senderspulenträgers und elektronischen Feinabgleich. Starr mit der Kreuzspulenordnung ist der symmetrische Kaskodeverstärker zur rauscharmen Vorverstärkung der Signalspannung verbunden. Das Verstärkerchassis ist auf einer am Joch befestigten Halterung montiert, die eine Horizontal- und Vertikaleinstellung der Probe im Feld gestattet. Die verstärkte Signalspannung sowie die Senderspannung als Referenzgrösse werden einem Zwei-Kanal-Überlagerungsempfänger mit zwei quarzstabilisierten Hilfsoszillatoren zugeführt. Nach der Demodulation im phasenempfindlichen Detektor wird das Kernsignal angezeigt bzw. registriert. Dieser arbeitet bei der zweiten Zwischenfrequenz von ca. 50 kHz. Bei den Modulationsverfahren erfolgt vor der Anzeige eine zweite phasenempfindliche Gleichrichtung mittels der Frequenz der Feldmodulation.

Mit einigen der genannten Bauteile lassen sich auch Festkörper nach der Methode des differentiellen Abtastens untersuchen. Als Spindetektor dient dabei eine Autodyndetektor nach Pound, Knight und Watkins, dessen Oszillatorfrequenz und -amplitude stabilisiert sind, so dass die Temperaturabhängigkeit der Linienform gemessen werden kann. Ein Gasthermostat und ein Thermostat, bei dem der Wärmeaustausch mit der Probe durch metallische Wärmeleitung erfolgt, wurden erprobt. Der Variationsbereich der Probentemperatur reicht von -150 bis $+200^{\circ}C$. Ein Spektrenintegrator, der nach dem Prinzip des Miller-Integrators arbeitet, gestattet ausserdem auf Grund der hohen Nullpunktskonstanz der Modulationsmethoden bei Hochauflösungsuntersuchungen die Linienintensitäten und bei Festkörperuntersuchungen das Kernsignal selbst zu registrieren. 15 Minuten nach Einschalten des Gerätes kann mit Proben von 4 mm Durchmesser ein Auflösungsvermögen von besser als 10^{+7} erreicht werden, wenn zuvor die Stelle höchster Feldhomogenität aufgesucht wurde. Im Laufe der täglichen Betriebszeit ist trotz eines Raumtem-

peraturanstieges von 6 bis 8° C keine Verminderung des Auflösungsvermögens festzustellen. Es müssen lediglich infolge der Wanderung des homogensten Feldbereiches die Probenkoordinaten in Abständen von einigen Stunden korrigiert werden. Ein Nachjustieren der Polschuhe ist im allgemeinen nicht erforderlich, kann aber schnell ausgeführt werden. Ob durch Dauerbetrieb und Thermostatierung des Magneten eine weitere Erhöhung des Auflösungsvermögens zu erzielen ist, kann noch nicht beurteilt werden. Fest steht jedoch, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des homogensten Feldbereiches mit zunehmender Betriebszeit abnimmt. Zur Zeit wird mit Proben von 2 mm Durchmesser ein Auflösungsvermögen von $4 \cdot 10^{-7}$ erreicht. Golay-Shims sollen eine weitere Verbesserung bringen. Ausserdem soll der Flussstabilisator durch einen Kernresonanzstabilisator ergänzt werden. Entsprechende Voruntersuchungen sind im Gange.
