



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 661 798 A5

⑤① Int. Cl.⁴: G 01 N 24/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	6173/82	㉗ Inhaber:	Spectrospin AG, Fällanden
㉑ Anmeldungsdatum:	22.10.1982		
㉓ Priorität(en):	04.11.1981 DE 3143626	㉘ Erfinder:	Ernst, Richard, Prof., Winterthur
㉔ Patent erteilt:	14.08.1987		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	14.08.1987	㉙ Vertreter:	Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

⑤④ **Verfahren und Vorrichtung zum Aufnehmen dreidimensionaler Kernresonanzspektren.**

⑤⑦ Die Aufnahme dreidimensionaler Kernresonanzspektren erfordert eine Anregung des zu untersuchenden Kernspinsystems mit drei 90°-Impulsen, deren zeitliche Abstände t_1 und t_m geändert werden. Anstatt diese beiden Impulsabstände voneinander unabhängig zu ändern, wie es zur Erfassung der beiden durch t_1 und t_m definierten Zeit-Dimensionen erforderlich wäre, wird bei jeder Wiederholung der Messung mit einer anderen Entwicklungszeit t_1 gleichzeitig auch die Mischzeit t_m proportional zur Entwicklungszeit geändert, so dass $t_m = K t_1$. K ist so gewählt, dass bei der vorgesehenen Anzahl von Messungen mit unterschiedlichen Entwicklungszeit der interessierende Bereich der Mischzeit vollständig erfasst wird. Die Variation von t_m drückt sich in der Form der Resonanzlinien aus und kann auch durch eine Rücktransformation der einzelnen Resonanzlinien in den Zeitbereich ermittelt werden. Ein zur Durchführung dieses Verfahrens bestimmtes Spektrometer kann vorteilhaft eine Einstellung des Impulsabstandes t_1 und des Proportionalitätsfaktors K ermöglichen und daraus den zweiten Impulsabstand t_m selbständig bilden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Aufnehmen dreidimensionaler Kernresonanzspektren, bei dem das zu untersuchende Kernspinsystem mit drei in zeitlichem Abstand aufeinander folgenden 90°-Impulsen angeregt und das nach dem dritten 90°-Impuls erhaltene Interferogramm einer Fourier-Analyse unterworfen wird, bei dem weiterhin eine Vielzahl solcher Messungen mit unterschiedlichen zeitlichen Abständen zwischen dem ersten und dem zweiten 90°-Impuls, d.h. mit unterschiedlicher Entwicklungszeit t_1 , ausgeführt wird und die dadurch erhaltenen, unterschiedlichen Amplitudenwerte der durch die Fourier-Analyse gewonnenen Resonanzlinien als Augenblickswerte eines weiteren Interferogramms gespeichert und einer weiteren Fourier-Analyse unterworfen werden und endlich diese Messungen für unterschiedliche zeitliche Abstände zwischen dem zweiten und dem dritten Impuls, d.h. für unterschiedliche Mischzeiten t_m , ausgeführt werden, um die zeitliche Variation der Amplituden der durch die doppelte Fourier-Transformation ermittelten Resonanzlinien zu erfassen, dadurch gekennzeichnet, dass bei jeder Wiederholung der Messung mit einer anderen Entwicklungszeit t_1 gleichzeitig die Mischzeit t_m proportional zur Entwicklungszeit geändert wird, $t_m = \kappa t_1$, derart, dass bei der vorgesehenen Anzahl von Messungen mit unterschiedlicher Entwicklungszeit der interessierende Bereich der Mischzeit erfasst wird, und dass die zeitliche Amplitudenvariation der Resonanzlinien entweder anhand der Form der erhaltenen Resonanzlinien oder durch eine Rücktransformation der einzelnen Resonanzlinien in den Zeitbereich längs der den Entwicklungs- und Mischzeiten t_1 , t_m entsprechenden Frequenzachse ω_1 , ω_m ermittelt wird.

2. Kernresonanzspektrometer zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, das einen Generator zur Erzeugung von drei aufeinander folgenden HF-Impulsen mit einstellbaren zeitlichen Abständen aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Einstellung zueinander proportionaler zeitlicher Abstände, t_1 und $t_m = \kappa t_1$, durch Wahl eines ersten zeitlichen Abstandes t_1 und des Proportionalitätsfaktors κ eingerichtet ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufnehmen dreidimensionaler Kernresonanzspektren, bei dem das zu untersuchende Kernspinsystem mit drei in zeitlichem Abstand aufeinander folgenden 90°-Impulsen angeregt und das nach dem dritten 90°-Impuls erhaltene Interferogramm einer Fourier-Analyse unterworfen wird, bei dem weiterhin eine Vielzahl solcher Messungen mit unterschiedlichen zeitlichen Abständen zwischen dem ersten und dem zweiten 90°-Impuls, d.h. mit unterschiedlicher Entwicklungszeit t_1 , ausgeführt wird und die dadurch erhaltenen, unterschiedlichen Amplituden- oder Phasenwerte der durch die Fourier-Analyse gewonnenen Resonanzlinien als Augenblickswerte eines weiteren Interferogramms gespeichert und einer weiteren Fourier-Analyse unterworfen werden und endlich diese Messungen für unterschiedliche zeitliche Abstände zwischen dem zweiten und dem dritten Impuls, d.h. für unterschiedliche Mischzeiten t_m ausgeführt werden, um die zeitliche Variation der Amplitude oder Phasen der durch die doppelte Fouriertransformation ermittelten Resonanzlinien zu erfassen.

Mit Hilfe der dreidimensionalen Kernresonanz-Spektrometrie lassen sich Austauschvorgänge in einem Molekül beobachten, die zur Folge haben, dass sich die Resonanzfrequenz eines Kernspins ändert. Die Fourier-Analyse des ersten Interferogramms liefert eine Aussage über die Reso-

nanzfrequenz nach dem Austausch, während die Fourier-Analyse des durch Verändern der Entwicklungszeit gewonnenen Interferogramms eine Aussage über die ursprüngliche Resonanzfrequenz des gleichen angeregten Spinmomentes ergibt. Es müssen daher so viel Messungen mit verschiedenen Entwicklungszeiten t_1 ausgeführt und die Änderung der Entwicklungszeit von einer Mischung zur anderen so gewählt werden, dass die mögliche Frequenzänderung bei den Austauschvorgängen mit Sicherheit erfasst wird. Die zusätzliche Variation der Mischzeit t_m lässt dann den zeitlichen Verlauf der Austauschvorgänge erkennen, die sich in der zeitlichen Zu- und Abnahme der einzelnen Resonanzlinien ergibt. Ausser Austauschvorgängen lässt sich auch der Overhauser-Effekt (NOE) auf diese Weise beobachten.

Abgesehen davon, dass es notwendig sein kann, zum Erfassen sehr schwacher Linien die gleiche Messung mehrfach zu wiederholen und die erhaltenen Signale zu akkumulieren, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, erfordert das beschriebene Verfahren die Durchführung einer Vielzahl von Messungen mit unterschiedlichen Entwicklungszeiten t_1 , und es muss diese Vielzahl von Messungen für jeden einzelnen Wert der unterschiedlichen Mischzeiten t_m wiederholt werden. Werden die Messungen mit konstanter Mischzeit t_m als zweidimensionale Spektroskopie bezeichnet, so erfordert also die dreidimensionale Spektroskopie eine Multiplikation der für die zweidimensionalen Spektroskopie erforderlichen Messungen mit der Anzahl der Messungen mit unterschiedlicher Mischzeit t_m , die zur Erfassung der dritten Dimension erforderlich ist. Die zur Aufnahme eines dreidimensionalen Kernresonanzspektrums erforderliche Messzeit ist demgemäss um ein Vielfaches grösser als die zur Aufnahme eines zweidimensionalen Spektrums erforderliche Messzeit. Da die Messzeit ein ausserordentlicher Kostenfaktor ist, war bisher die Aufnahme dreidimensionaler Kernresonanzspektren nur in Ausnahmefällen vertretbar.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufnahme dreidimensionaler Kernresonanzspektren anzugeben, durch welches die Messzeit drastisch reduziert wird.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung dadurch gelöst, dass bei jeder Wiederholung der Messung mit einer anderen Entwicklungszeit t_1 gleichzeitig die Mischzeit t_m proportional zur Entwicklungszeit geändert wird, $t_m = \kappa t_1$, derart, dass bei der vorgegebenen Anzahl von Messungen mit unterschiedlicher Entwicklungszeit der interessierende Bereich der Mischzeit erfasst wird, und dass die zeitliche Amplitudenvariation der Resonanzlinien entweder anhand der Form der erhaltenen Resonanzlinien oder durch eine Rücktransformation der einzelnen Resonanzlinien in den Zeitbereich längs der den Entwicklungs- und Mischzeiten entsprechenden Frequenzachse ω_1 , ω_m ermittelt wird.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren wird die Messzeit zur Aufnahme dreidimensionaler Spektren auf die zur Aufnahme zweidimensionaler Spektren erforderlichen Messzeit reduziert, also gegenüber dem bekannten Verfahren um ein Vielfaches reduziert. Der Aufnahme dreidimensionaler Spektren stehen also insofern keinerlei Hindernisse mehr entgegen. Der Proportionalitätsfaktor κ wird so gewählt, dass bei der erforderlichen Variation von t_1 der interessierende Bereich der Mischzeit in gleichmässigen Schritten erfasst wird, der typischerweise im Bereich von 0,1 bis 20 Sekunden liegen kann. Die zeitliche Variation der Amplitude der Resonanzlinien drückt sich nach der Fourier-Transformation in einer typischen Verformung der Resonanzlinie aus, welche die notwendigen Rückschlüsse auf diese zeitliche Variation zulässt. Besonders einfach lässt sich die zeitliche Variation durch eine Rücktransformation der einzelnen

Resonanzlinien in den Zeitbereich erfassen, wobei es dann möglich ist, durch Begrenzung des Transformations-Frequenzbereiches jede einzelne Linie zu analysieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich mit allen Kernresonanzspektrometern durchführen, die einen Generator zur Erzeugung von drei aufeinander folgenden HF-Impulsen mit einstellbaren zeitlichen Abständen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist jedoch auch eine für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens besonders vorteilhafte Ausbildung eines solchen Kernresonanzspektrometers, die darin besteht, dass es zur Einstellung zueinander proportionaler zeitlicher Abstände t_1 und $t_m = \kappa t_1$ durch Wahl eines ersten zeitlichen Abstandes t_1 und des Proportionalitätsfaktors κ eingerichtet ist.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der in der Zeichnung dargestellten Diagramme näher beschrieben und erläutert. Es zeigen

Fig. 1 das Zeitdiagramm der bei dem erfindungsgemässen Verfahren auftretenden Signale und Mischfunktionen für ein System mit zwei austauschenden Kernen und das zugehörige, zweidimensionale Spektrum,

Fig. 2 eine schematische Darstellung der zu einem Kern-austausch führenden, unterschiedlichen Konfigurationen von Cis-Decalin,

Fig. 3 das zweidimensionale Spektrum von Cis-Decalin bei 240 K,

Fig. 4 vier Querschnitte durch das Spektrum nach Fig. 3, das die für das erfindungsgemäße Verfahren charakteristischen Linien zeigt und

Fig. 5 und 6 die Mischfunktionen, die sich durch eine inverse Fourier-Transformation der in dem unteren Querschnitt nach Fig. 4 angegebenen Diagonal- bzw. Kreuzlinien ergeben.

Wie in Fig. 1 dargestellt, beginnt ein Experiment nach dem erfindungsgemässen Verfahren mit zwei 90°-Impulsen 1 und 2, die durch eine Entwicklungszeit t_1 getrennt sind und durch welche der Longitudinalmagnetisation der verschiedenen Kerne der zu untersuchenden Substanz oder des zu untersuchenden Spinsystems eine Modulation erteilt wird. Findet in der untersuchten Substanz ein chemischer Austausch statt oder ist ein zeitabhängiger Overhauser-Effekt zu beobachten, so wandern in der nachfolgenden Mischzeit diese Magnetisationen von Kernstelle zu Kernstelle. Endlich wird durch einen dritten 90°-Impuls 3 eine Detektionszeit t_2 ausgelöst, die zur Identifikation des Produktes benötigt wird. Zum Erfassen der dynamischen Vorgänge wird die Mischzeit t_m zusätzlich zu den Entwicklungs- und Detektionszeiten geändert, wobei erfindungsgemäss die Mischzeit t_m proportional zur Entwicklungszeit t_1 geändert wird, so dass

$$t_m = \kappa t_1 \quad (1)$$

Wegen der konzertierten «Dehnung» der Pulsfolge kann das erfindungsgemäße Verfahren anschaulich als «Akkordeon»-Spektroskopie bezeichnet werden.

Der hervorragende Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht in der Unterbringung einer zweidimensionalen Information längs einer einzigen Zeit- oder Frequenzachse. Fig. 1 zeigt die zusammengesetzten Zeitbereich-Signale 4 und 5, die je aus einer Schwingung bestehen, die der in der Entwicklungszeit t_1 angeregten Frequenz entsprechen, und Umhüllende, die durch den Austauschvorgang in der Mischzeit t_m bestimmt sind. Diese Umhüllenden sind für Mischfunktionen $a_{ii}(t_m)$ für Diagonallinien und $a_{ij}(t_m)$ für Kreuzlinien des zweidimensionalen Spektrums charakteristisch. Werden diese Signale $s(t_1, t_m = \kappa t_1, t_2)$ einer

zweidimensionalen Fourier-Transformation in bezug auf t_1 und t_2 unterworfen, so erhält man einen zweidimensionalen Frequenzbereich $S(\omega_1, \omega_m = \frac{1}{\kappa} \omega_1, \omega_2)$, in dem die Achsen ω_1 und ω_m parallel verlaufen.

Wie die Darstellung des zweidimensionalen Frequenzbereiches 6 in Fig. 1 zeigt, charakterisieren die Stellungen der Linien 7 bis 10 wie bei der bekannten zweidimensionalen Spektroskopie den Ursprung (ω_1) und die Bestimmung (ω_2) des Magnetisierungs-Austausches. Die dritte Dimension (ω_m) findet ihren Ausdruck in der Linienform längs der ω_1, ω_m -Achse. Diese Linienform entspricht den Fourier-Transformierten in bezug auf die Mischzeit t_m der Mischfunktionen $a_{ii}(t_m)$ und $a_{ij}(t_m)$. Sie enthalten alle Informationen bezüglich des dynamischen Vorganges. Es kann gezeigt werden, dass diese Mischfunktionen aus dem Akkordeon-Spektrum durch eine dritte, inverse Fourier-Transformation für jedes Kernstellen-Paar i, j zurückgewonnen werden kann.

Um diese Eigenschaften näher zu erläutern, werden sie nachstehend anhand eines konkreten Beispiels behandelt, nämlich anhand der Ringinversion von Cis-Decalin ($C_{10}H_{18}$), die in Fig. 2 veranschaulicht ist. Fig. 3 zeigt das Konturendiagramm eines protonen-entkoppelten Kohlenstoff-13-Akkordeon-Spektrums von Cis-Decalin bei 240 K. Es ist zu beachten, dass die beiden ω_1 - und ω_2 -Bereiche sich über je 1500 Hz erstrecken, während der ω_m -Bereich nur 50 Hz umfasst. Dementsprechend wurde mit einem Skalierungsfaktor κ von 30 gearbeitet. Die Ringinversion des Cis-Decalin bewirkt einen zweifachen, paarweisen Austausch der Kohlenstoffatome ($C_1 + C_5$)($C_4 + C_8$) und ($C_2 + C_6$)($C_3 + C_7$). Dieser zweifache, paarweise Austausch hat die in Fig. 3 dargestellte Entstehung von vier Kreuzlinien 11 bis 14 zur Folge.

Fig. 4 zeigt phasenempfindliche Querschnitte durch das Spektrum nach Fig. 3 parallel zu der ω_1, ω_m -Achse, und zwar folgen in Fig. 4 die Querschnitte von oben nach unten aufeinander. Es ist erkennbar, dass die Diagonallinien 15 bis 18 aus schmalen Spitzen bestehen, die auf einen breiten Sockel 19 aufgesetzt sind, während die Kreuzlinien 11 bis 14 in flachen Senken 20 der Grundlinien erscheinen, bei denen es sich tatsächlich um breite, negative Signale handelt.

Für den einfachen Fall zweier Positionen mit der Austausch-Geschwindigkeitskonstante k , gleicher Besetzung und gleichen Spingitter-Relaxationsraten R_1 kann gezeigt werden, dass die Linienform aus der Überlagerung zweier Lorentz-Funktionen mit gleicher integrierter Intensität, jedoch unterschiedlicher Breite handelt. Für die Diagonallinien erhält man

$$S_{ii}(\omega_m) = \frac{1}{2} \left[\frac{R_1}{R_1^2 + \Delta\omega_m^2} + \frac{2k + R_1}{(2k - R_1)^2 + \Delta\omega_m^2} \right], \quad (2)$$

und für Kreuzlinien

$$S_{ij}(\omega_m) = \frac{1}{2} \left[\frac{R_1}{R_1^2 + \Delta\omega_m^2} - \frac{2k - R_1}{(2k - R_1)^2 + \Delta\omega_m^2} \right]. \quad (3)$$

Es versteht sich, dass solche Linienformen nach der Methode der kleinsten Quadrate analysiert werden können. In manchen Fällen ist jedoch die zeitliche Entwicklung der Diagonal- und Kreuzlinien aufschlussreicher, wenn sie im Mischzeit-Bereich t_m betrachtet wird. Die zeitliche Entwicklung kann durch eine inverse Fourier-Transformation der ω_m zurückgewonnen werden. Zur Konzentration auf eine ausgewählte Kreuzlinie $S_{ij}(\omega_m)$ müssen alle anderen Signale eliminiert werden, die sich im gleichen Querschnitt durch das zweidimensionale Diagramm befinden, indem ein ausreichend enges Frequenzband im ω_1 -Bereich gewählt wird. In

der Praxis wird ein Querschnitt, der längs der ω_1, ω_m -Richtung geführt worden ist, mit einer Fensterfunktion $W(\Omega_i, \Delta\Omega)$ multipliziert, die in dem Intervall von $\omega_1 = \Omega_i - \Delta\Omega/2$ bis $\omega_1 = \Omega_i + \Delta\Omega/2$ gleich 1 und im übrigen 0 ist. Die inverse Fourier-Transformation wird gemäss

$$S_{ij}(t_m) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega_m) W(\Omega_i, \Delta\Omega) e^{i\omega_m t_m} d\omega_m \quad (4)$$

berechnet.

Für Diagonallinien erhält man

$$S_{ii}(t_m) = \frac{1}{2} \left[1 + e^{-2kt_m} \right] e^{-R_1 t_m} e^{i\Omega_i t_1} * F^{-1}\{W\} \quad (5)$$

und für Kreuzlinien

$$S_{ij}(t_m) = \frac{1}{2} \left[1 - e^{-2kt_m} \right] e^{-R_1 t_m} e^{i\Omega_i t_1} * F^{-1}\{W\}. \quad (6)$$

Die ersten beiden Faktoren repräsentieren die Mischfunktion für das Zweistellen-System, welche das Anwachsen und Abnehmen der Diagonal- und Kreuzlinien beschreiben. Sie enthalten die relevante Information, nämlich die Austauschgeschwindigkeitskonstante k und die Relaxationsrate R_1 .

Die letzten beiden Faktoren in den Gl. (5) und (6) enthalten keine brauchbare Information. Die Wahl einer engen Fensterfunktion im ω_1 -Bereich führt zu einer Faltung des Signals im t_m -Zeitbereich mit einer Funktion des Typs $\sin t_m/t_m$. Vorausgesetzt, dass das Fenster erheblich breiter ist als die breiteste der beiden Lorentzfunktionen in $S_{ij}(\omega_m)$, beeinflusst diese Faltung nicht die Umhüllende im Zeitbereich. Die komplexen Schwingungsterme in den Gl. (5) und (6) ergeben sich aus der Verschiebung Ω_i der Linien im ω_1 -Bereich. Dieser Schwingungsanteil kann eliminiert werden, indem nach der inversen Fourier-Transformation die Absolutwerte im t_m -Zeitbereich gebildet werden:

$$|S_{ij}(t_m)| = [\text{Re}\{S_{ij}(t_m)\}^2 + \text{Im}\{S_{ij}(t_m)\}^2]^{1/2} \\ = \frac{1}{2} (1 \pm e^{-2kt_m}) e^{-R_1 t_m}. \quad (7)$$

Eine solche Behandlung setzt voraus, dass die Mischfunktionen reell und im positiven Bereich definiert sind. Diese Forderung ist allgemein erfüllt, sofern sich die Longitudinalmagnetisierung aller Spins im thermischen Gleichgewicht befindet, bevor der erste Impuls des Akkordeon-Verfahrens eingestrahlt wird. Wäre die Spintemperatur nicht gleichförmig, könnten die Mischfunktionen das Vorzeichen wechseln und würden durch Bilden des Absolutwertes nach Gl. (7) verzerrt.

Die Fig. 5 und 6 zeigen die experimentell erhaltenen inversen Fourier-Transformationen der Diagonal- und Kreuzlinien von Cis-Decalin, die in der untersten Zeile von Fig. 4 wiedergegeben sind. Es handelt sich um die gleichen Mischfunktionen, die mit einem sehr viel grösseren Aufwand erhalten worden wären, wenn eine Vielzahl von zweidimensionalen Spektrogrammen für verschiedene t_m -Werte aufgenommen worden wären. Die Mischfunktionen haben einen typischen Verlauf, nämlich einen monotonen, doppelt-exponentiellen Abfall bei einer Diagonallinie bzw. ein Ansteigen und anschliessendes Abfallen bei einer Kreuz-

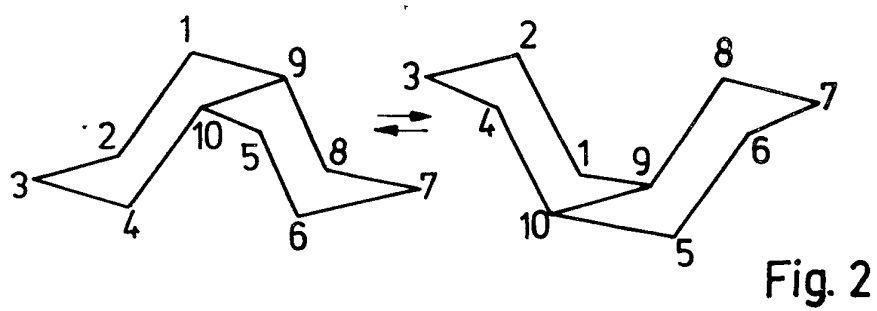
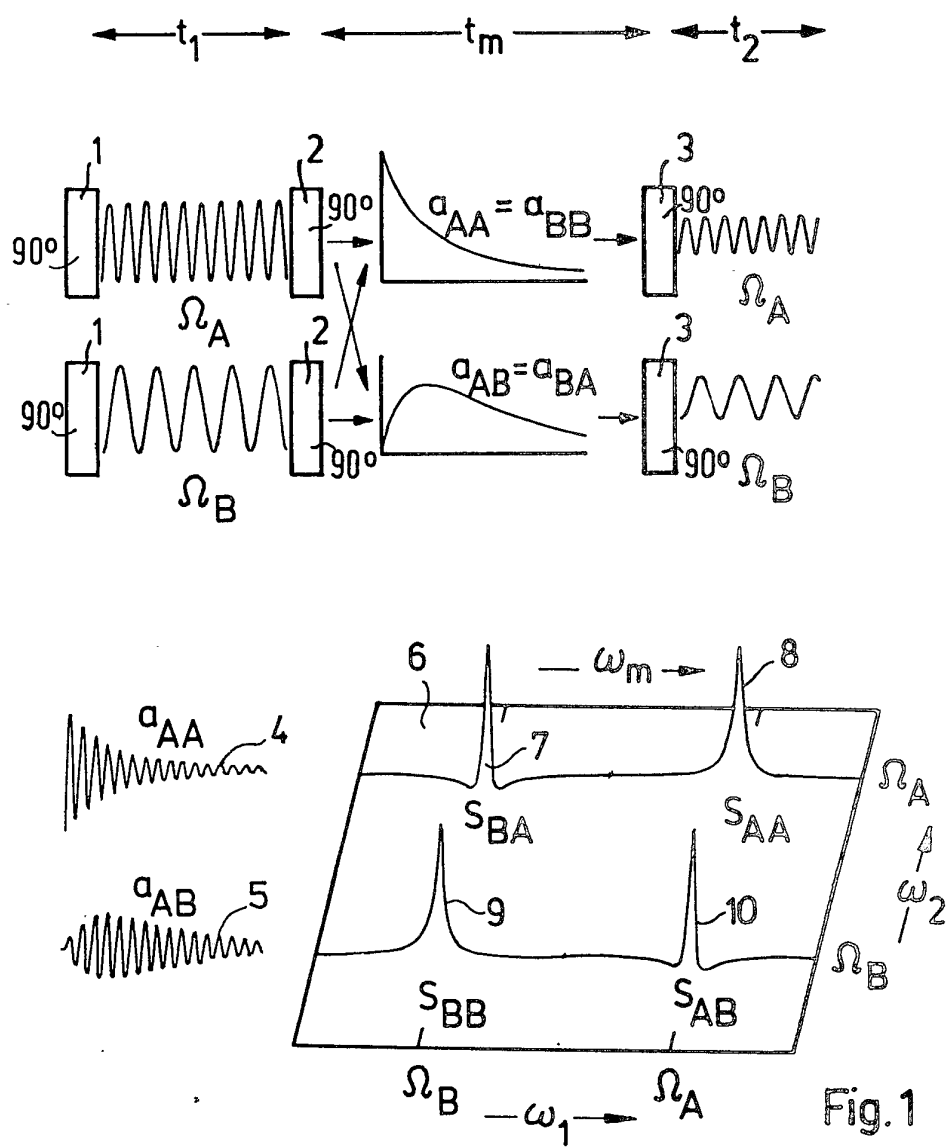
linie. Bei Systemen mit mehreren austauschenden Kernstellen bestehen die Mischfunktionen aus der Überlegung von ebenso viel Exponentialfunktionen, wie austauschende Kerne vorhanden sind, und es ist normalerweise eine Analyse nach der Methode der kleinsten Quadrate erforderlich, um die verschiedenen Geschwindigkeits-Parameter zu trennen.

Gelegentlich können Schwierigkeiten bezüglich der Wahl des richtigen Frequenzbandes für die inverse Fourier-Transformation auftreten, weil sich die breiten Sockel der Kreuz- und Diagonallinien im ω_1, ω_m -Bereich überlappen können, wie Fig. 4 erkennen lässt. Dieses Problem kann im Prinzip vermieden werden, indem ein kleinerer Wert für den Proportionalitätsfaktor κ gewählt wird. Durch Vermindern des Beitrags, den der Austauschvorgang zur Linienbreite liefert, kann jedoch die auf den T^*_2 -Abfall während der Entwicklungszeit zurückzuführende Linienbreite dominant werden, wodurch die Genauigkeit der Messung der Geschwindigkeitsparameter vermindert wird. Es ist evident, dass das gewöhnliche eindimensionale Spektrum eine ausreichend gute Auflösung haben muss, um eine zusätzliche Linienverbreiterung ohne übermässige Überlappung zuzulassen.

In manchen Fällen ist das Signal im Zeitbereich aufschlussreicher als die Linienform im Frequenzbereich, insbesondere, wenn eine qualitative Analyse ausreicht. Insbesondere ist es möglich, durch einfache Betrachtung Vorgänge höherer Ordnung zu identifizieren. Beispielsweise ist in einem linearen System der Art ABC der Übergang von A nach C ein Vorgang zweiter Ordnung. Im t_m -Bereich hat die Übergangsfunktion $a_{AC}(t_m)$ eine verschwindende Ableitung bei $t_m = 0$ im Gegensatz zu allen Vorgängen erster Ordnung.

Das erfindungsgemässe Akkordeon-Verfahren ermöglicht demnach eine vereinfachte dreidimensionale Spektroskopie, indem zwei Dimensionen längs einer gemeinsamen Frequenzachse wiedergegeben werden. Das Verfahren ist immer dann anwendbar, wenn eine der beiden Dimensionen diskrete, schmale Signale liefert, während die zweite Dimension durch eine Funktion mit relativ gleichförmigem Verlauf gekennzeichnet ist, eine Situation, wie sie bei der zweidimensionalen Austauschspektroskopie tatsächlich vorliegt. Das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl zur Untersuchung chemischer Austauschprozesse als auch des zeitlichen Overhauser-Effektes in biologischen Makromolekülen verwendet werden. Weitere Anwendungen bestehen in der Untersuchung der Spin-Gitter-Relaxation in Mehrniveausystemen sowie der Spindiffusion oder Kreuzpolarisation in Festkörpern.

Die in der Zeichnung wiedergegebenen Spektren wurden unter Verwendung eines Kernresonanz-Spektrometers der Firma Bruker-Analytik GmbH vom Typ CXP 300 aufgenommen. Dieses Spektrometer erlaubt die Erzeugung von 90°-Impulsfolgen, bei denen die Impulsabstände unabhängig voneinander einstellbar bzw. programmierbar sind. Speziell zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann ein solches Spektrometer in der Weise ausgebildet werden, dass anstatt der Eingabe der Zeitpaare t_1, t_m nur die Zeiten t_1 und der Proportionalitätsfaktor κ eingestellt bzw. bei programmiertem Ablauf des Messvorganges eingegeben werden können, so dass das Spektrometer den zweiten Impulsabstand $t_m = \kappa t_1$ selbständig bildet. Wie bereits aus dem Vorstehenden hervorgeht, ist unter «Einstellen» auch das Eingeben eines entsprechenden Befehls in die Steuereinrichtung eines solchen Spektrometers zu verstehen.



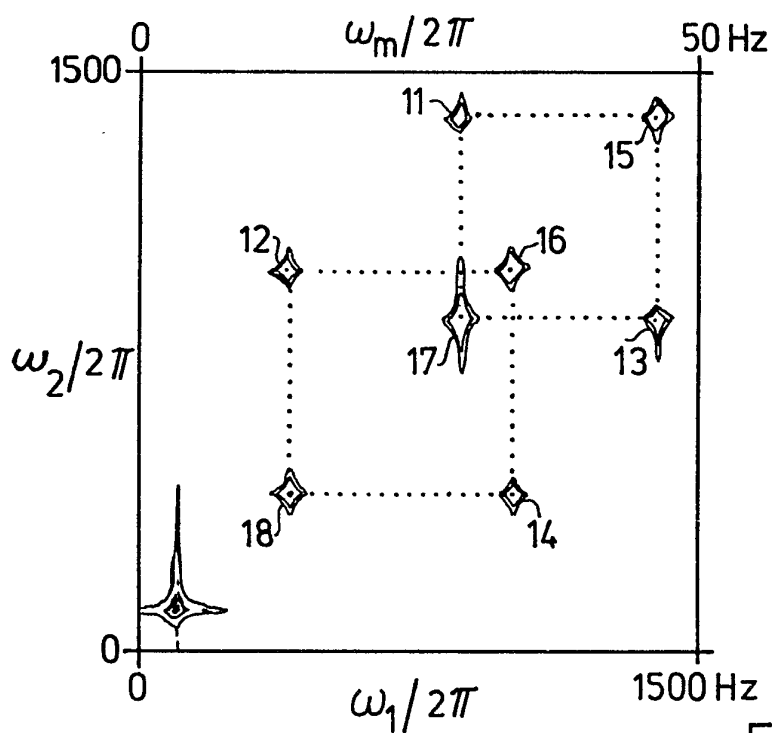


Fig. 3

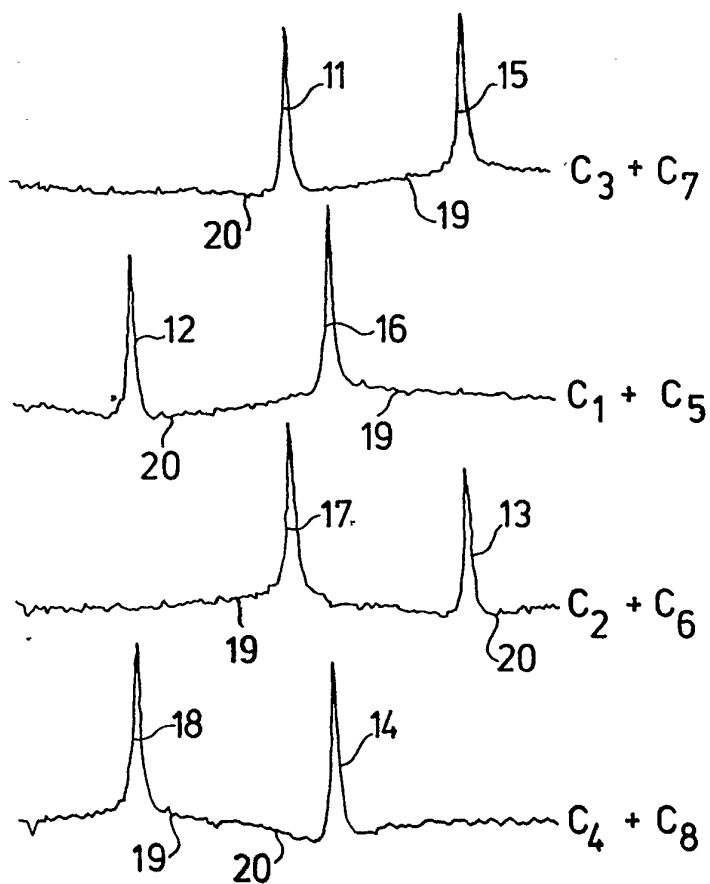


Fig. 4

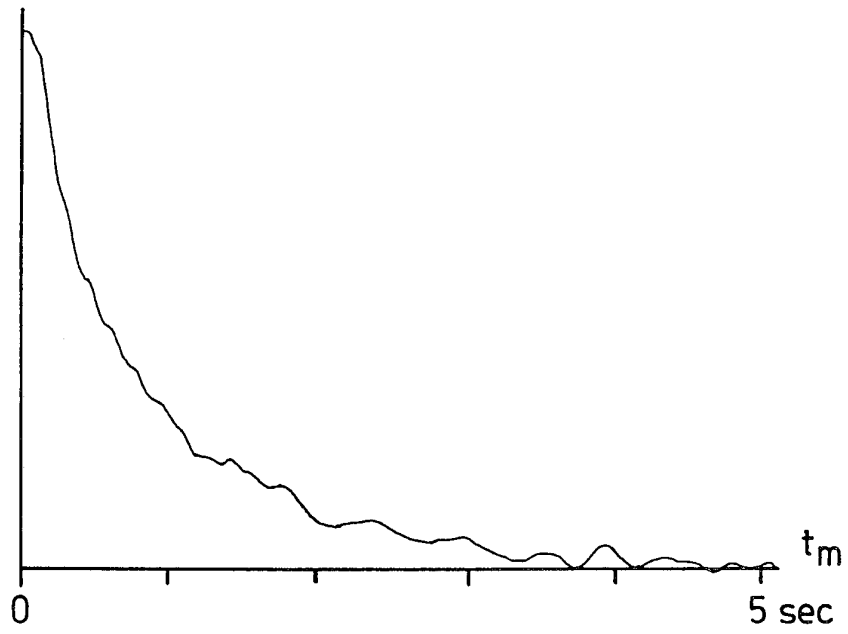


Fig.5

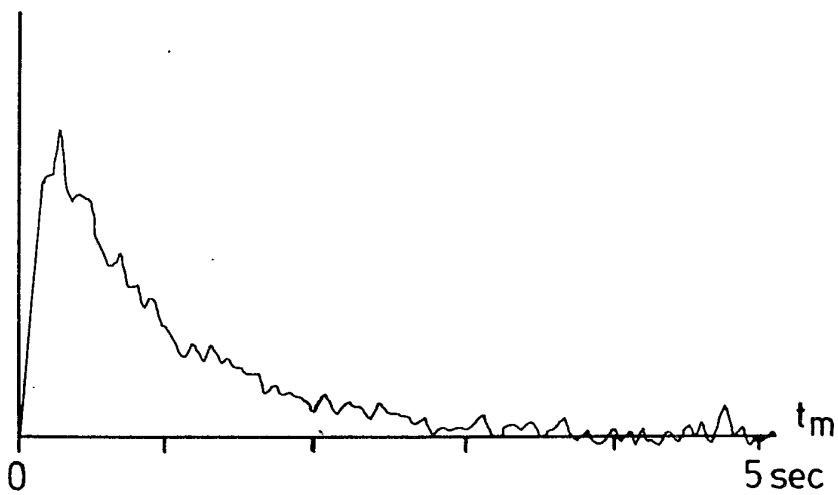


Fig.6