

Breitlinien-Festkörper-NMR: Neue Spektrometer und Techniken, erste Resultate

Michael Baenitz, Frank Haarmann, Eva Brüning, Andrei Gippius¹, Annegrit Rabis, Anakan Rajarajan², Yuri Grin und Frank Steglich

Nach dem erfolgreichen Aufbau der konventionellen NMR-Spektrometer hoher Auflösung für moderate Linienbreiten (Bruker MSL300: $\mu_0 H = 7,05$ T, Bruker AVANCE: $\mu_0 H = 11,74$ T) und die Inbetriebnahme eines Eigenbau-NQR-Spektrometers lag im zurückliegenden Berichtszeitraum der Schwerpunkt im Ausbau der Nachweistechniken und im Aufbau von neuen NMR-Spektrometern zur Untersuchung von zum Teil sehr breiten Resonanzlinien. Zur Breitlinien-NMR wurden zwei sogenannte „Field-Sweep“-Spektrometer aufgebaut und das Bruker-AVANCE-Spektrometer um eine neuartige automatisierte „Frequency-Sweep“-Methode erweitert.

Field-Sweep-NMR

Diese Methode eignet sich insbesondere zur Untersuchung von breiten Resonanzspektren (Verbreiterung durch Quadrupolwechselwirkung erster und zweiter Ordnung für Kernspin $I > 1/2$) mit grossen Linienverschiebungen (zum Teil über 100 %), wie sie typischerweise in magnetischen intermetallischen Verbindungen vorkommen [1]. Der Nachteil der konventionellen Spektrometer liegt darin, dass aufgrund der genutzten Fourier-Transformation (FT) die Anregungsbreite auf $\Delta\nu = 1/(2\tau_0) \approx 0,5$ MHz (bei einer minimalen Pulslänge von $\tau_0 = 1$ μ s) nach oben begrenzt ist und breitere Linien somit nicht direkt zu messen sind. Ein manuelles Abtasten der breiten Linie durch „Frequency Sweep“ ist zwar möglich, aber zeitaufwendig, da für jeden Frequenzpunkt der NMR-Schwingkreis neu abzustimmen ist (Abb. 1). Details zur Automatisierung dieser Technik im unteren Teil des Berichts.

Bei der Field-Sweep-NMR bleibt die Resonanzfrequenz konstant, und die Anregung wird schmalbandig und mit geringer Pulsleistung gewählt (im Unterschied zur konventionellen Methode). Hierdurch kommt es weder zum Aufheizen der Probe bei tiefen Temperaturen noch zu elektrischen Überschlagen. Nach dem jeweiligen NMR-Experiment (bestehend aus N Einzelerperimenten, sogenannten „scans“) wird das Magnetfeld etwas variiert („sweep“) (meist in kleinen Schritten $\Delta H = 0,1$ Oe)

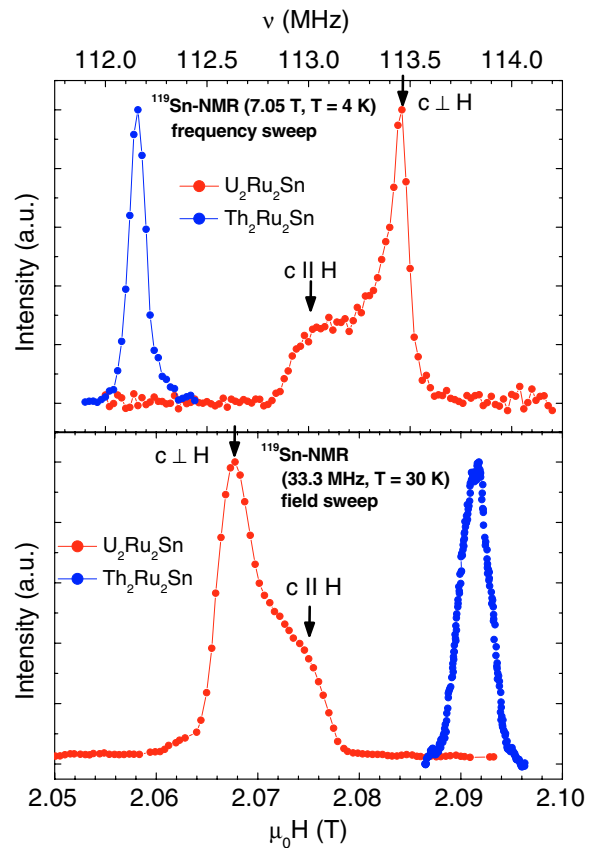


Abb. 1: Vergleich von „Frequency Sweep“- ^{119}Sn ($I = 1/2$)-NMR Pulverspektrum (gewonnen am Bruker MSL300, oben) und Field-Sweep ^{119}Sn -NMR-Pulverspektrum (gewonnen am Janis-System, unten) von $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ und der unmagnetischen Referenzverbindung $\text{Th}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$.

Fig. 1: ^{119}Sn ($I = 1/2$) powder pattern of polycrystalline $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ (and the non magnetic reference $\text{Th}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$) obtained from manual frequency sweep NMR measurements (performed at the Bruker MSL300, top) together with the ^{119}Sn powder pattern obtained from field sweep NMR measurements (performed at the Janis system, bottom).

und das nächste NMR-Experiment gestartet. Insgesamt werden einige hundert Experimente durchgeführt und auf diese Weise ein Bereich von bis zu 9 T abgetastet. Ist die Resonanzbedingung $\mu_0 H_{\text{eff}} = \omega/\gamma$ (γ : gyromagnetisches Verhältnis des NMR-aktiven Kerns, H_{eff} : effektives Feld am Kernort, ω : NMR-Frequenz) erfüllt, wird eine Resonanzlinie detektiert. Breite NMR-Linien

Broad-Line Solid-State NMR: New Equipment and Techniques, First Results

Michael Baenitz, Frank Haarmann, Eva Brüning, Andrei Gippius¹, Annegrit Rabis, Anakan Rajarajan², Yuri Grin, and Frank Steglich.

After the successful installation of new NMR spectrometers with high resolution/homogeneity (Bruker MSL300: $\mu_0 H = 7.05$ T, Bruker AVANCE: $\mu_0 H = 11.74$ T), which are also suitable for NMR lines with moderate line widths, and the installation of a home build NQR spectrometer, we shifted our efforts in the last years to broad-line NMR techniques and spectrometer design. Two new broad-line NMR spectrometers devoted to variable field and field sweep NMR were installed and a method for frequency sweep NMR was implemented in the existing Bruker AVANCE spectrometer.

Field sweep NMR

This method is very powerful for magnetic inter-metallic solids, where NMR lines are usually very broad because of anisotropic magnetic exchange interactions from electron spin to nuclear spin and quadrupolar interaction of first and second order (for nuclear spin $I > 1/2$) [1]. Furthermore, these NMR lines are often far away from the calculated Larmor field (frequency) because of the large hyperfine interaction. This usually makes the NMR line detection rather difficult. The disadvantage of the conventional Fourier transform (FT) NMR method is that the excitation width in frequency domain is limited to $\Delta\nu = 1/(2\tau_0) \approx 0.5$ MHz (where the smallest pulse length in pulse NMR spectrometers is $\tau_0 = 1$ μ s) around the center frequency (in most cases the Larmor frequency). Therefore, broad NMR lines (with large shift) are not easily being found. A manual “point by point” measurement (manual frequency sweep with small excitation width) is in principle possible, but practically this is too time consuming. For each frequency point one has to tune the frequency and to match the 50 Ohm condition of the resonance circuit. An automatization of the frequency sweep NMR was realized within the Bruker AVANCE 500 spectrometer (see the second part of this report).

In field sweep NMR a large number of spin echo experiments with small excitation widths are performed as a function of field, while the frequency stays constant. Usually the field variation from experiment to experiment is very small (minimum

value is 1 Oe = 10^{-4} T), whereas the complete sweep often goes beyond 9 T. After each experiment (N scans) the field is varied by 1 Oe and the next experiment is performed. If the resonance condition $\mu_0 H_{\text{eff}} = \omega/\gamma$ (γ : gyromagnetic ratio of the NMR active nuclei, H_{eff} : effective field at the nuclei site, ω : NMR-frequency) is fulfilled, a spin echo is detected and a NMR line as function of field is recorded. The advantage is that broad and shifted NMR lines of different NMR active nuclei are recorded during the full sweep (*multi nuclei NMR*). Sometimes field sweep NMR measurements are only used to find the NMR line of a certain nuclei in a magnetic compound, and then using the knowledge of the shift, conventional FT NMR measurements are performed (if the linewidth is not too broad). In contrast to FT NMR where the NMR intensity is plotted as a function of frequency, the intensity is plotted as a function of field in the field sweep NMR (see Fig. 1). Field and frequency domain are related via the gyromagnetic ratio γ of the nuclei. The conversion of spectra from field to frequency domain for nuclei with $I > 1/2$ is rather complex and depends on the different types of interactions. Often one has to take into account the field independent quadrupolar interaction of first order and the field dependent quadrupolar interaction of second order. In the case of large and nearly constant magnetic fields the absolute resonance field and resonance frequency of an NMR line (and linewidth in field and frequency domain) are simply related by the gyromagnetic ratio γ ($\mu_0 H = \omega/\gamma$).

The two field sweep spectrometers installed can also be used as conventional FT NMR spectrometers with the advantage of the possibility for field variation. This allows field dependent studies (see “Filled Skutterudites — Physics and Chemistry of Iron Antimonides of Alkali, Alkaline-Earth, and Rare-Earth Metals”). Changing the field of the two high resolution Bruker magnets is not easy because of the complicated handling of the shim coil system and the time consuming shimming procedure. One of the two new sweep NMR spectrometers was realized by a modification of the

unterschiedlicher NMR - aktiver Kerne werden somit in einem einzigen Sweep abgetastet („multi nuclei“-NMR). Die Resonanzlinie wird dann als Funktion des Magnetfeldes dargestellt (im Unterschied zur Frequenzskala bei der konventionellen FT-Methode, siehe Abb. 1). Natürlich sind die Field-Sweep-Spektrometer auch als konventionelle FT-NMR-Spektrometer einsetzbar, was (im Unterschied zu den Bruker-Geräten, wo sich eine Feldvariation aufgrund der hohen Homogenität nicht empfiehlt) feldabhängige Untersuchungen erlaubt. Das vorhandene NQR-Spektrometer wurde mit einem neuen Janis - Kryostaten (1,8 K – 300 K) und mit einem 9 T-Magneten mit einer Homogenität von $\Delta H/H = 10^{-4}$ (im Kugelvolumen von 1 cm Durchmesser) ausgestattet (im Folgenden als Janis-System bezeichnet). Hier können nun temperaturabhängige Field-Sweep-NMR-Experimente im gesamten Magnetfeldbereich (0 – 9 T) durchgeführt werden. Abb. 2 zeigt beispielhaft die breiten Resonanzlinien des $I = 7/2$ -Kerns von ^{139}La in LaRu_4Sn_6 bei einer Temperatur von 10 K und in verschiedenen Magnetfeldern (Resonanzfrequenzen). Bei LaRu_4Sn_6 handelt es sich um die Referenzverbindung zum korrelierten Halbmetall CeRu_4Sn_6 (siehe auch Berichtsteil „*Sn-NMR Study on the Correlated Semimetals $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ and CeRu_4Sn_6* “). Eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen zum Pulverspektrum mit vernachlässigbar kleiner Linienverschiebung und Quadrupolwechselwirkung erster und zweiter Ordnung (elektrischer Feldgradient (EFG) = 26,5 MHz/barn, Anisotropieparameter des EFG: $\eta = 0$) ist bei allen Messungen ersichtlich. Bei einer NMR-Frequenz von 28,5 MHz besitzt das gesamte Spektrum eine Breite von etwa $\mu_0 \Delta H \approx 4$ T, was für ^{139}La einem Frequenzbereich von etwa 24 MHz entspricht. Ein solches Spektrum ist mit einem kommerziellen Fourier-Transform-Spektrometer nicht leicht zu gewinnen. Das Janis-Spektrometer dient hauptsächlich dem schnellen Auffinden von Resonanzlinien in intermetallischen Verbindungen. Nachteil dieser Anlage ist jedoch die hohe He-Abdampftrate, da auch bei kleinen Feldänderungen grosse Ströme durch den supraleitenden Magneten fließen. Ferner ist die Homogenität des Magneten nicht sehr hoch, was zu Linienverbreiterungen führen kann. Diese beiden Aspekte wurden bei der Anschaffung des zweiten Field-Sweep-Spektrometers berücksichtigt. Das Magnetsystem dieses Spektrometers der Firma

Magnex besteht aus zwei supraleitenden Spulen, einer Hauptspule für das Zentralfeld mit einer Feldstärke von maximal 9 T und einer Homogenität von 10^{-5} , sowie einer Modulationsspule für Felder von $\pm 0,2$ T. Das Zentralfeld wird nahe der Resonanzbedingung der NMR-Linie im supraleitenden (stromlosen) Zustand der Spule positioniert, während der eigentliche Sweep durch die Modulationsspule realisiert wird. Da in den Modulationsspulen nur sehr kleine Ströme fließen, ist die He-Abdampftrate minimal. Die Kühlung der Probe erfolgt über einen He-Kryostaten unabhängig vom Kryostaten des Magnetsystems. Dies garantiert auch nahe Raumtemperatur hohe Temperaturstabilität über sehr lange Zeiten (Stunden bis Tage). Hierdurch werden Langzeitmessungen (langes Akkumulieren bei Signalen geringer Intensität) möglich. Für die NMR-Experimente wird ein kommerzielles 2-Kanal-Spektrometer der Firma TecMag (Typ Discovery, US) verwendet. Der nutzbare Frequenzbereich liegt zwischen 10 MHz und 150 MHz (sowie 370 MHz – 410 MHz für ^1H NMR). Abb. 3 zeigt erste NMR Resultate ($^{63,65}\text{Cu}$, $I = 3/2$) an EuCu_2Si_2 im Vergleich zu Spektren gewonnen am Janis-System. Das Spektrum ist typisch für den Zwillingskern Kupfer. Die Intensitäten spiegeln die natürliche Häufigkeitsverteilung der beiden Isotope wider (^{63}Cu : 69,09%, ^{65}Cu : 30,91%). Das Verhältnis der Resonanzfelder H_L wird durch den Unterschied im gyromagnetischen Verhältnis bestimmt ($^{63}H_L/^{65}H_L = ^{65}\gamma/^{63}\gamma = 1,0712$).

Frequency-Sweep-NMR

Die Güte der Probenköpfe sowie die endliche Dauer der HF-Pulse reduzieren bei einem FT-NMR-Experiment den anregbaren Frequenzbereich. In einigen Fällen ist es aufgrund der Magnetfeldabhängigkeit einzelner Wechselwirkungen (Anisotropie der Knight Shift bzw. der Chemischen Verschiebung und sowie starke Quadrupol-Kopplung (zweite Ordnung)) zur Bestimmung exakter spektraler Parameter sinnvoll, die Spektren bei konstantem Magnetfeld zu detektieren. Dies geschieht durch selektive Anregung kleiner Frequenzbereiche. Im Gegensatz zur Field-Sweep-Methode wird nicht das $\mu_0 H$ -Feld sondern die Anregungsfrequenz variiert (Frequency-Sweep), um in einer Serie von Einzelexperimenten ein Spektrum aufzunehmen. Wie bereits erwähnt, erfordern derartige Messungen eine Neuab-

above mentioned NQR spectrometer. Here the old cryostat (15 liter He container, 7 T Magnet) was replaced by a new one made by *Janis* (50 liter He container, 9 T Magnet with homogeneity better than 10^{-4} in a sphere with 1 cm diameter). Due to the larger He reservoir, time consuming (up to two weeks) complete field sweeps (1 Oe steps up to 90000 Oe) are now possible. Fig. 2 shows a collection of ^{139}La ($I = 7/2$) field sweep NMR spectra of LaRu_4Sn_6 for different frequencies (fields). LaRu_4Sn_6 is a non magnetic reference compound for the correlated semimetal CeRu_4Sn_6 (see also report entitled: "Sn- NMR study on the correlated semimetals $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ and CeRu_4Sn_6 "). A good agreement to the theoretical calculation assuming negligible line shift and including quadrupolar interaction of first and second order (parameter: electric field gradient (EFG) = 26.5 MHz/barn, EFG asymmetry parameter $\eta = 0$) is observed at all NMR frequencies. At 28.5 MHz the total width of the spectrum ($\mu_0 \Delta H \approx 4$ T) in field domain corresponds to about 24 MHz in frequency domain. As discussed above such a broad spectrum is not easily obtained by conventional FT NMR techniques. This so called *Janis spectrometer* is mainly used for wide sweeps, i. e. for a fast search of NMR lines in magnetic intermetallics. There are two disadvantages of the system: 1) The superconducting magnet is always in the driven mode where large currents (about 5 Ampere per Tesla) are applied, independent of the field variation (sometimes only a few Oe). This leads to a large He boil off rate and shortens the He-refill time. 2) The homogeneity of 10^{-4} (9 Oe at 9 T) is not too high which could lead to line broadening for large samples. This two aspects are taken into account for the design of the second field sweep NMR spectrometer. The system from *Magnex* (UK) has two superconducting magnets. The main coil is for fields up to 9 T (with a homogeneity better than 10^{-5}) and a sweep coil for a modulation of about ± 0.2 T. Usually the main field is persistent and the sweep coil is used for the sweep NMR. The advantage is a very low He consumption (boil off) and an enhanced homogeneity by one order of magnitude. Practically, for new samples first wide range sweeps for line detection are performed with the *Janis* system and than, as a second step, more detailed investigations are performed using the *Magnex* system. The cooling of the sample is realized by a second cryostat from *Janis*. Here no external pumping is required and

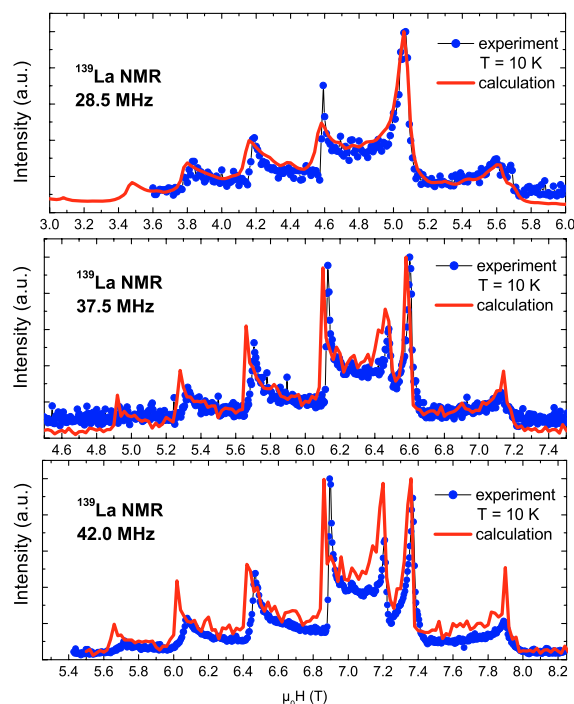


Fig. 2: ^{139}La ($I = 7/2$) field sweep NMR spectra of LaRu_4Sn_6 , a reference for the correlated semimetal CeRu_4Sn_6 (see also report entitled: "Sn - NMR Study on the Correlated Semimetals $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ and CeRu_4Sn_6 "). A good agreement to the theoretical calculation assuming negligible line shift and including quadrupolar interaction of first and second order (parameter: electric field gradient (EFG) = 26.5 MHz/barn, EFG asymmetry parameter $\eta = 0$) is observed for all NMR frequencies. At 28.5 MHz the total width of the spectrum ($\mu_0 \Delta H \approx 4$ T) corresponds to about 24 MHz.

Abb. 2: Field - Sweep NMR Spektren des $I=7/2$ Kernes ^{139}La in LaRu_4Sn_6 , einer Referenzverbindung zum korrelierten Halbmetall CeRu_4Sn_6 (siehe auch Berichtsteil „Sn-NMR Study on the Correlated Semimetals $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ and CeRu_4Sn_6 “). Theoretischen Rechnungen zum Pulverspektrum mit vernachlässigbarer Linienverschiebung und Quadrupolwechselwirkung erster und zweiter Ordnung (elektrischer Feldgradient (EFG) = 26.5 MHz/barn, Anisotropieparameter des EFG: $\eta = 0$) ergeben bei allen NMR - Frequenzen (Magnetfeldern) eine recht gute Übereinstimmung. Bei 28.5 MHz besitzt gesamte Spektrum eine Breite von etwa $\mu_0 \Delta H \approx 4$ T, was für ^{139}La einem Frequenzbereich von etwa 24 MHz entspricht.

overpressure from the He container is used for the He flow cooling. The advantage is that with a He container with 100 litres capacity continuous NMR measurements up to 2 weeks are possible which allows enormous signal averaging in case of small signals. For the NMR experiment itself a conventional FT NMR spectrometer from *TecMag* (Discovery, US) with two channels is used. The

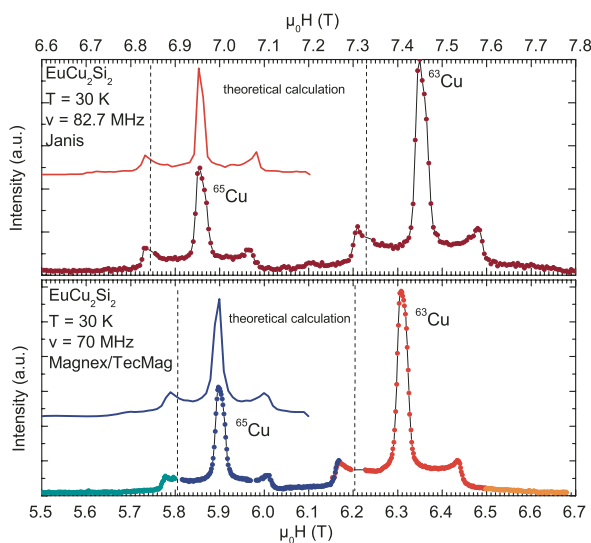


Abb. 3: Vergleich der „Field – Sweep“- $^{63,65}\text{Cu}$ -NMR-Pulverspektren von EuCu_2Si_2 gewonnen an der Janis-Apparatur (oben) und der Magnex/TecMag Apparatur (unten, unterschiedliche Farben kennzeichnen hier den jeweiligen Variationsbereich der Modulationsspulen (meist ± 0.18 T um das Zentralfeld)). Die Spektren zeigen deutlich die für $I = 3/2$ zu erwartende Quadrupolaufspaltung erster Ordnung. Die gestrichelten vertikalen Linien kennzeichnen die jeweiligen Larmorfelder der Cu-Isotope. Die durchgezogenen schwarzen Linien geben das Resultat einer theoretischen Rechnung der Field-Sweep-Spektren wieder (isotrope Linienverschiebung von 1.5 %, elektrischer Feldgradient (EFG) = 15 MHz/barn, Anisotropieparameter des EFG: $\eta = 0$) [5]. Fig. 3: $^{63,65}\text{Cu}$ ($I=3/2$) field sweep NMR spectra of EuCu_2Si_2 , obtained at the Janis system (top) and the Magnex/TecMag system (bottom) at 30 K. Dashed lines represent the Larmor fields of the Cu nuclei. The NMR lines could be modelled nicely by calculations assuming isotropic line shift (of 1.5 %) and including quadrupolar interaction of first and second order (parameter: electric field gradient (EFG) = 15 MHz/barn, EFG asymmetry parameter $\eta = 0$) [5].

stimmung des Schwingkreises für jedes einzelne Experiment. Daher wurde eine Automatisierungseinheit in Kooperation mit der Firma NMR Service (Erfurt) entwickelt und entsprechende Steuerungsprogramme für das Bruker-AVANCE 500 WB-Spektrometer implementiert.

Doppel-Resonanz-Methoden

Um die im letzten Bericht vorgestellten experimentellen Möglichkeiten zur Untersuchung struktureller Fragestellungen mittels NMR-Spektroskopie zu erweitern, wurde die Doppelresonanztechnik am hochauflösenden ($\mu_0 H = 11,74$ T) Bruker-AVANCE 500WB-Spektrometer eingeführt. Diese ermöglicht es beispielsweise,

durch Spin-Echo-Doppel-Resonanz-Techniken (SEDOR) die homo- und heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu untersuchen [2]. Für nahe beieinander liegende Resonanzfrequenzen der relevanten Kernspins kann dieses durch einen Probenkopf mit einem gekoppelten Schwingkreis erzielt werden [3]. Dazu wird das Meßsignal beider Frequenzen durch einen einzelnen Sender generiert. Da es sich um einen einzelnen Schwingkreis handelt und der Sender nicht zeitgleich zwei Frequenzen generieren kann, ist es notwendig, daß die Manipulation der beiden Frequenzen zeitversetzt erfolgt (ca. 1 μs). Ein entsprechender Probenkopf wurde in Betrieb genommen. Erste Resultate für $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ belegen die Eignung der Methode für die Untersuchung von intermetallischen Verbindungen. Die Ergebnisse werden in „Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Intermetallic Compounds“ vorgestellt.

Für Systeme, deren relevante Kernspins Resonanzfrequenzen haben, die deutlich voneinander separiert sind, ist eine solche Vorgehensweise nicht möglich. In diesem Fall ist das Meßsignal durch zwei von einander unabhängige Sender zu generieren. Dieses ermöglicht sowohl die zeitlich versetzte als auch die zeitgleiche Manipulation der Kernspins. Die dazu notwendige Erweiterung des Spektrometers um einen zusätzlichen Kanal wurde vorgenommen. Für derartige Experimente müssen die Probenköpfe über zwei voneinander separierte Schwingkreise mit getrenntem Signaleingang verfügen. Ein für die Detektion von breiten NMR-Signalen optimierter Probenkopf wurde ebenfalls in Betrieb genommen.

Für hochauflösende Experimente, die die Wiedereinkopplung der Dipolwechselwirkung benötigen [4], wurden zwei MAS-Tripelresonanz-Probenköpfe ($^1\text{H} / \text{X} / \text{Y}$ -Kanal) erworben. Der eine erlaubt eine maximale Rotationsfrequenz von 15 kHz bei Verwendung von Rotoren mit 4 mm Durchmesser. Der andere ist ein Hochgeschwindigkeits-MAS-Probenkopf für eine bessere Auflösung der Signale. Rotoren mit einem Durchmesser von 2,5 mm ermöglichen hier Rotationsfrequenzen bis 30 kHz. Die Inbetriebnahme wird in Kürze erfolgen.

¹ Moscow State University, Moscow, Russian Federation

² Derzeitige Adresse: Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India

frequency range is between 10 MHz and 150 MHz (additionally 370 MHz to 410 MHz for ^1H NMR). Figure 3 shows first sweep NMR results ($^{63,65}\text{Cu}$, $I = 3/2$) on EuCu_2Si_2 in comparison with spectra obtained at the *Janis* system at nearly the same frequency (and the same temperature of 10 K). The spectra are typical for the twin isotopes of Copper. Intensities are given by the natural abundance (^{63}Cu : 69.09%, ^{65}Cu : 30.91%), whereas the ratio of the resonance fields H_L is given by the gyromagnetic ratio of the isotopes ($^{63}H_L/^{65}H_L = ^{65}\gamma/^{63}\gamma = 1.0712$).

Frequency sweep NMR

The quality factor of the probes as well as the duration of the high frequency pulses of a FT NMR experiment reduces the accessible frequency range of the experiment. Several interactions influencing the NMR signal like *Knight* shift, chemical shielding or the second order contribution of the quadruple coupling show a dependence on the magnitude of the magnetic field. Measurements at fixed magnetic field are necessary to determine exact spectral parameter. These were done for broad signals by sweeping the frequency in a series of selective excitation experiments. To enhance the resolution for these types of experiments the excited frequency range has to be small. This is done by low power pulses of long duration. For each of these experiments the resonance circuit has to be tuned and matched manually. This is very time consuming. Therefore, we developed in cooperation with NMR service (Erfurt) an automation device and implemented the software to synchronize the operation of the spectrometer.

Double Resonance Methods

Double resonance technique was implemented into the Bruker AVANCE 500 WB spectrometer ($\mu_0 H = 11.74$ T) to investigate the structural aspects of our compounds. Homo and hetero nuclear dipole-dipole coupling of the nuclear spins can be measured by Spin Echo Double Resonance (SEDOR) technique [2]. To quantify the coupling of nuclei with nearby resonance frequencies a probe with two coupled resonance circuits have to be used [3]. This allows successive excitation of the resonances of the individual nuclei with a short delay of about $1\mu\text{s}$ by one single transmitter. Such a probe, build by *NMR Service* (Erfurt), was recently

introduced at the spectrometer. First results on $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ acquired with this technique demonstrate the use of these experiments for the investigation of intermetallic compounds. The results are presented in "*Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Intermetallic Compounds*".

Compounds with nuclei showing large differences in their respective resonance frequencies need a different approach for double resonance experiments. In these cases two separated resonance circuits are used and driven by two separate transmitters. For this purpose an additional frequency channel was introduced to the spectrometer console. The usage of two transmitters permits the simultaneous excitation of both frequencies allowing, for example, experiments with saturation of one type of the nuclei and measuring the other nucleus. A wide line NMR probe suited for these type of experiments was established.

Magic angle spinning (MAS) experiments are devoted to high resolution experiments. In order to do high resolution experiments with a reintroduction of dipolar coupling synchronized with the spinning frequency of the rotor [4] two triple resonance MAS probes with $^1\text{H}/\text{X}/\text{Y}$ channels were ordered. The standard probe for rotors of 4 mm in diameter is for medium spinning speed of about 15 kHz and the high speed probe for rotors of 2.5 mm in diameter can be used for spinning frequencies up to 30 kHz. The latter allows a higher resolution of the signals. Both probes will be introduced soon.

References

- [1] I. J. F. Poplett, M. E. Smith, Solid State Nuclear Magnetic Resonance **11** (1998) 211.
- [2] M. Emshwiller, E. L. Hahn and D. Kaplan, Phys. Rev. **118** (1960) 414.
- [3] J. Haase, N. J. Curro and C. P. Slichter, J. Magn. Reson. **135** (1998) 273.
- [4] D. D. Laws, H.-M. Bitter and A. Jerschow, Angew. Chem. **114** (2002) 3224.
- [5] M. Baenitz, A. A. Gippius, A. K. Rajarajan, E. N. Morozova, Z. Hossain, C. Geibel, F. Steglich Physica B (in press).

¹ Moscow State University, Moscow, Russian Federation

² Present address: Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India