

librácie (nie je horšia ako ± 1 K).

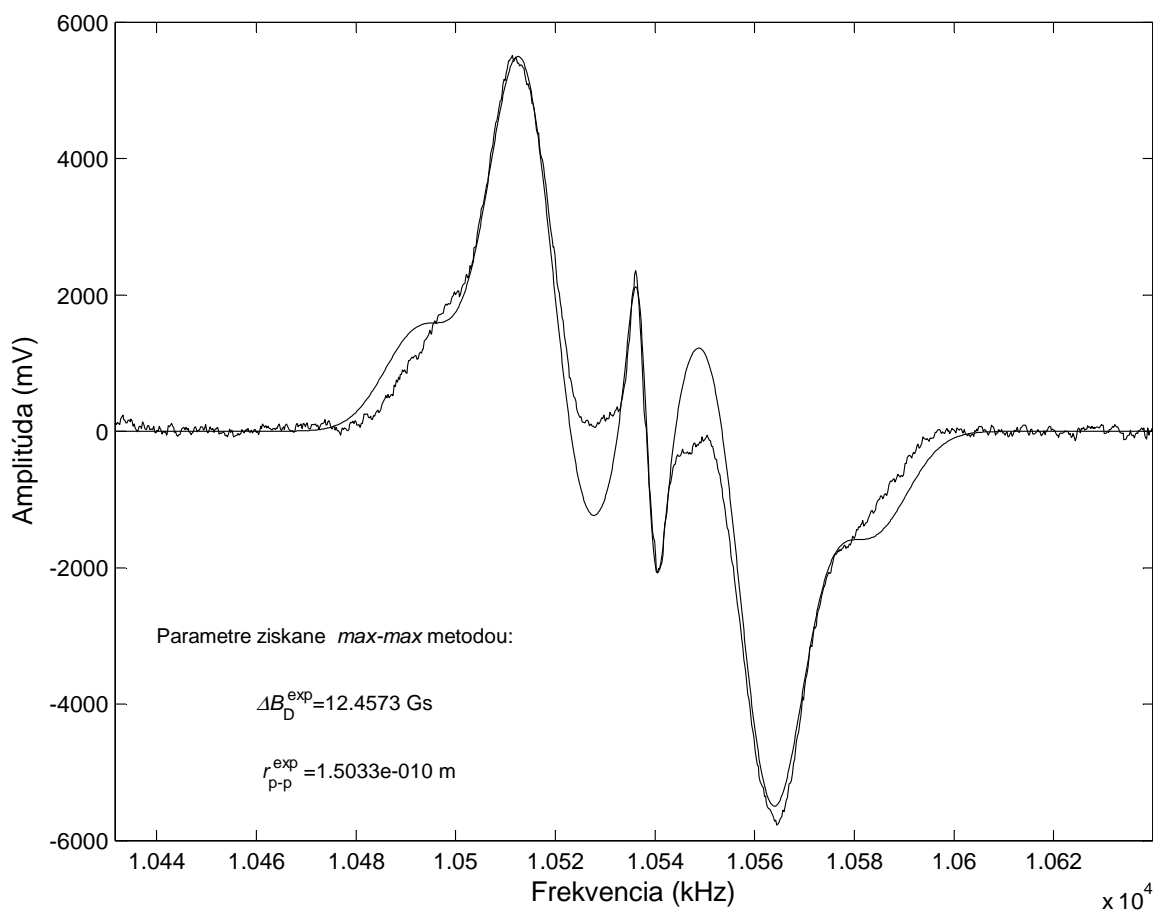
Na riadenie a vyhodnotenie merania, podobne ako Sternin (1985)⁸, sme použili počítačovú zostavu nadriadeného 16-bitového PC-AT a podriadeného 8-bitového počítača PMD-85A. Oba počítače sú prepojené pomocou paralelných interfejsov. Nadriadený počítač vykonáva funkciu ukladania nameraných údajov na disk, spracovania výsledkov merania, nastavenia podmienok registrácie. Podriadený počítač prevádza registráciu signálu JMR zvolenými metódami (voľba spôsobu akumulácie, rýchlosť prechodu rezonanciou) a riadi rozmietač spektrometra, ktorý pre svoju správnu činnosť potrebuje:

1. štartovací impulz (na začiatku merania),
2. krokovacie impulzy (pre samotné rozmietačie).

Pri detekcii signálu JMR v tuhých látkach metódou spojitého ožarovania vzorky sa používa derivačný záznam absorpčného signálu. Keďže výstupný signál JMR z autodynamického detektora je priamo úmerný smernici rezonančnej krivky v danom mieste, je možné po amplitúdovej demodulácii zaznamenať derivačný tvar snímanej absorpčnej rezonančnej čiary použitím nízko-frekvenčného fázovcitlivého zosilňovača na frekvencii druhej modulácie f_M . Použitím metódy spojitej akumulácie⁸ signálov JMR, môžeme zväčšiť napätový pomer signálu k šumu ($\frac{S}{N}$) so zachovaním veľkej šírky pásma priepustnosti aparatury. Krokové rozmietačie frekvencie oscilátora umožňuje zabezpečiť jednoznačnú zhodu medzi adresou pamäte podriadeného počítača a hodnotou frekvencie oscilátora pri opakovaných prechodoch rezonanciou.

Otázka presnej registrácie tvaru čiary JMR, má svoje opodstatnenie nielen pri výskume konkrétnych látok, keď sa informácia získava pomocou analýzy tvaru čiary, ale aj pre objektívne posúdenie parametrov aparatury JMR. Na takéto posúdenie je nevyhnutné registrovať dobre preštudované etalónové vzorky. Jednou zo všeobecne akceptovaných testovacích vzoriek v JMR tuhých látok je polykryštalický dihydrát síranu vápenatého (sadrovec) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ktorého spektrum v bežných magnetických poliach, počnúc klasickou Pakeho prácou (1948)⁹ je veľmi dobre prebádané. Spektrum JMR väčšiny kryštalohydrátov je reprezentované dubletom. Experimentálne určenie hodnoty dubletového rozštiepenia je založené

⁸ Pre naše merania sme používali algoritmus lineárneho spriemerovania, pri ktorom sa merané hodnoty sčítavajú s rovnakými váhami. Algoritmus sčítavania sa zapisuje v rekurentnom tvare $\bar{N}_k = [(k-1)\bar{N}_{k-1} + N_k]/k$, pre $0 \leq k \leq M$, kde M je celkový počet spriemerovaných spektier, \bar{N}_k je aktuálna priemerná hodnota, \bar{N}_{k-1} je predchádzajúca priemerná hodnota a N_k je načítaná hodnota. Stredná kvadratická odchýlka aktuálnej priemernej hodnoty závisí od počtu spriemerovaných spektier: $\sigma = 1/\sqrt{k}$ (MAX, 1981).



Obrázok 5–6 Derivačný záznam spektra dihydrátu síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a počítačovej simulácie tohto spektra s parametrami získanými optimalizačným programom vypracovaným Hronským (1995). Experimentálne spektrum bolo zaregistrované akumuláciou 16 spektier z asi 2 g lisovanej práškovej vzorky pri modulačnej amplitúde 0,46 Gs a pracovnej frekvencii 10 538 kHz. Činiteľ vyplnenia cievky určený podľa vzťahu z poznámky I na strane 56 bol 0,07 a teplota vzorky 300 K. Amplitúda RF poľa $2B_1$ špička-špička z dôvodu vylúčenia saturácie bola nastavená na hodnotu 0,09 mGs, ktorej zodpovedá amplitúda RF napätia U_{ks} na cievke so vzorkou 1,8 mV. Hladká krivka je výsledkom počítačovej simulácie spektra

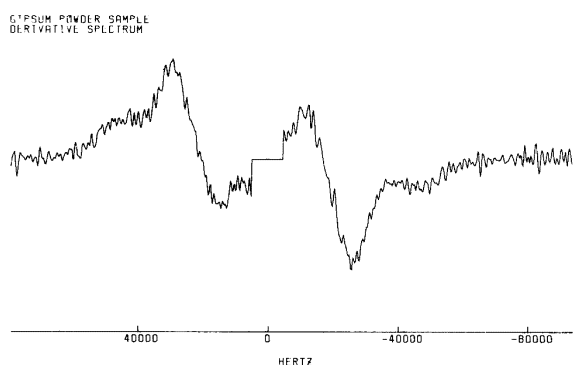
fig:caso4

na dvoch metodikách:

1. vo väčšine prípadov, keď je spektrum symetrické, ΔB_D vyjadrujeme vzdialenosť medzi maximami absorpcie (*max-max technique*),
2. keď sú spektrá asymetrické, ΔB_D je určená vzdialenosťou medzi ťažiskami zložiek spektra (*CG-CG technique*).⁹

⁹ CG – Centre of Gravity

Metódou najmenšieho súčtu štvorcov odchýliek sa potom fitujú hodnoty parametrov Pakeových rovníc. Obrázok 5-6 zobrazuje experimentálny derivačný záznam spektra tohto hydrátu na rezonančnej frekvencii 10 538 kHz a teoretický, ktorý je výsledkom počítačovej simulácie spektra s parametrami získanými optimalizačným programom vypracovaným Hronským (1995). Hladká čiara je teoretická, bola získaná konvolúciou spektrálnej hustoty odpovedajúcej ideálnemu Pakeovmu dubletu a Gaussovej čiary pre polykryštalickú vzorku.



Obrázok 5-7 Spektrum práškového hydrátu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vytvorené deriváciou absorpčného spektra, ktoré bolo získané akumuláciou 54 signálov FID a následnou Fourierovou transformáciou výsledného signálu spektrometrom BRUKER CXP-200 pri teplote 297 K na rezonančnej frekvencii 200 MHz. Z dôvodu lepšieho vizuálneho porovnania priebehu s ostatnými spektrami sme záznam preklopili okolo základnej čiary. Atlas spektier fy BRUKER © BRUKER High Power Pulsed NMR Applications: 3

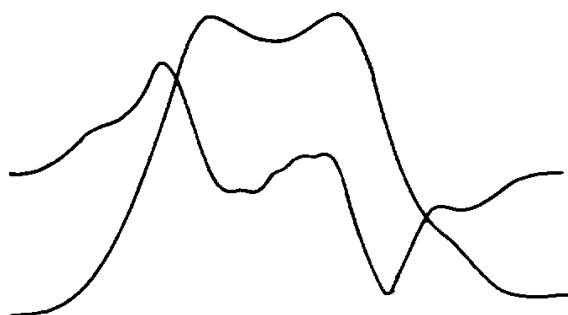
Hodnota dubletového štiepenia, ako jeden z fitovaných parametrov, získaná týmto postupom je $\Delta B_D = 10,7$ Gs. Pomocou vzťahu $\Delta B_D = 3 \gamma \hbar \mu_0 / 8\pi r^3$ (strana 16), ktorý vyjadruje súvis medzi dubletným štiepením a medziprotónovou vzdialenosťou r , sme určili $r = 0,158$ nm.

Keď zohľadníme aj tú skutočnosť, že presnosť tejto hodnoty je menšia ako pri meraní na monokryštáli, výsledok je v dobrej zhode s opravenou hodnotou na rôzne efekty (napr. uváženie nulových kmitov a neurčitost' vzdialenosti H – H v molekule H_2O), ktorá je pre kryštalohydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neutronografickou (EL SAFFAR, 1966) a JMR metódou (PEDERSEN AND HOLCOMB, 1963; KUHNS ET AL., 1989; LÖTZ AND VOITLÄNDER, 1991) rovná 0,158 nm.¹⁰

Na kvantitatívne posúdenie kvality našich spektier, na porovnanie uvádzame analogické spektrum získané komerčným impulzným spektrometrom JMR CXP-200 fy BRUKER, ktoré bolo vytvorené deriváciou absorpčného spektra registrovaného na rezonančnej frekvencii 200 MHz, Obrázok 5-7. V monografii Zeera a spol. (1991), v ktorej sa autori v krátkosti zmieňujú o problematike presného záznamu širokých čiar technikou spojitaj JMR, je na strane 150 záznam protónového spektra polykryštalického hydrátu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ spojitým spektrometrom s 2T mostíkovým detektorom na frekvencii 200 MHz bez bližších špecifikácií podmienok registrácie, ako je to znázornené na Obrázku 5-8. Z porovnania týchto spektier

¹⁰ Hodnoty dubletového štiepenia: (PEDERSEN AND HOLCOMB, 1963) pre monokryštal CG metódou 10 Gs, max-max metódou 11,9 Gs; (KUHNS ET AL., 1989) pre polykryštal 10,8 Gs; (LÖTZ AND VOITLÄNDER, 1991) pre monokryštal 10,68 Gs.

vidíme, že sú medzi nimi určité jemné rozdiely, ktoré môžeme pripísať na vrub aparátúro-metodickému charakteru oboch registrácií.



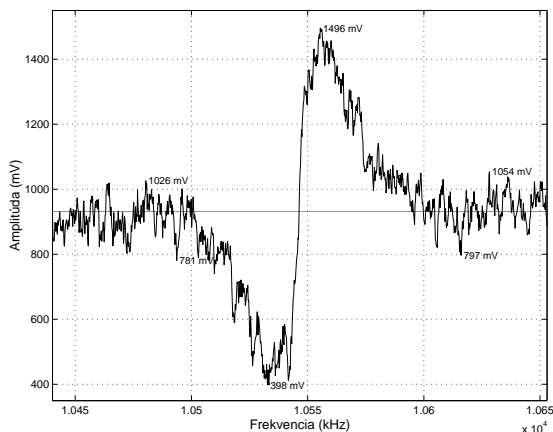
Obrázok 5–8 Spektrum JMR práškoveho hydrátu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na frekvencii 200 MHz. Prameň, z ktorého spektrum reprodukuje neuvádza parametre záznamu a nepripája k nemu vysvetľujúci komentár. Obrázok je prevzatý z monografie Zeera, Zobova a Falaleeva (1991)

Základným parametrom, ktorý charakterizuje kvalitu spektrometra JMR je jeho citlivosť. Mierou citlivosti je napätový pomer signálu k šumu $(\frac{S}{N})$, ktorý je vyhodnotený pre štandardnú spektrálnu čiaru. Na takéto vyhodnotenie sa môže použiť klasický spôsob zavedený v spo-jitej JMR spektroskopii (ERNST, 1966).¹¹ Napätiu signálu U_s zodpovedá výška spektrálnej čiary a efektívna hodnota šumového napätia U_{ξ} sa získa použí-tím empirického vzťahu pre medzivr-cholovú hodnotu šumu, ktorý považujeme za funkciu času:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\xi\xi} = 2,5 \left(\frac{\text{Výška spektrálnej čiary}}{\text{Hodnota šumu špička-špička}} \right).$$

W. E. Hull (1983) však odporúča používať modernejšiu metódu so zreteľom na možnosť počítačového vyhodnotenia efektívnej hodnoty šumového napätia z vymedzeného úseku základnej čiary spektra JMR: $\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{ef}} = \left(\frac{\text{Výška spektrálnej čiary}}{2N_{\text{ef}}} \right)$, kde $N_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum U_{\xi}^2}$ je efektívna hodnota z n napätových hodnôt šumu základnej čiary. Citlivosť spektrometra sme overili meraním signálu JMR z polymetylmakrylátu (PMMA, obchodný názov Plexisklo), ktorý je znázornený na Obrázku 5–9. Vyhodnotením záznamu sme určili napätový pomer $\left(\frac{S}{N}\right)_{\xi\xi}$, ktorý je približne rovný 10. Na porovnanie, na Obrázku 5–10 uvádzame reprodukciu záznamu spektra JMR z 10-krát väčšieho množstva PMMA, ktorý bol registrovaný na spek-trometri s pracovnou frekvenciou 25 MHz (KAMASA, 1996). Pre tento záznam je napätový pomer $\left(\frac{S}{N}\right)_{\xi\xi}$ rovný približne 5. Výsledok nášho merania je lepší a citlivosť spektrometra je aj napriek tomu väčšia, že zvyšovaním pracovnej frekvencie spektrometra sa očakáva aj zväčšenie jeho citlivosti podľa priamej úmenosti $\left(\frac{S}{N}\right) \sim \sqrt{\omega_0^3}$, pri inak výrazne nezme-nených podmienkach. Celková nestabilita v registrovanom spektre z polypropylénového vlákna pri izbovej teplote, počas 57-hodinovej neprerušovanej prevádzke bola menšia ako 20 ppm na rezonančnej frekvencii 10 559 kHz, ktorej zodpovedá indukcia statického mag-

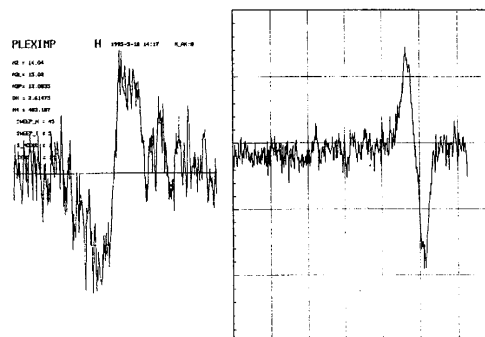
¹¹ Nerozlišuje sa, akým spôsobom bolo spektrum získané, či spojitou alebo impulznou metodikou.



Obrázok 5–9 Spektrum polymetylmetakrylátu (Plexisklo) objemu 125 mm^3 (asi $0,2 \text{ mg}$) pri teplote 300 K . Modulačná amplitúda bola $0,46 \text{ Gs}$ a frekvencia modulácie $39,5 \text{ Hz}$, rýchlosť prechodu spektrom 14 mGs/s , amplitúda RF poľa $2B_1$ špička-špička bola $0,22 \text{ mGs}$. Pri tomto množstve vzorky bol činitel' vyplnenia cievky $0,009$ (objem vzorky je približne 59-tina objemu RF cievky). Napätový pomer $\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{ss}}$ je približne rovný 10

fig:plexi

netického poľa $0,248 \text{ T}$, pri šírke pásma rozmiatania $\Delta f = 213 \text{ kHz}$, t. j. menšia ako 1% pre šírku čiary JMR $0,5 \text{ mT}$ (5 Gs). Elektromagnet bol konštrukčne navrhnutý v ÚPT ČSAV Brno a bol vyrobený pre jeden z prvých spektrometrov na vysoké rozlíšenie v kvapalinách na frekvencii 30 MHz s relatívnou homogenitou magnetického poľa 10^{-8} v medzere 30 mm .



Rys.4.1. Porównanie czułości detektora analogowego (z lewej) i cyfrowego (z prawej) w warunkach eksperymentu MRJ: spektrometr na pasmo 25 MHz z przemiataciem i modulacją pola, czułość modułacji 31 Hz , cyfrowy detektor w modzie przekształcenia Fouriera.

Obrázok 5–10 Analogový záznam signálu JMR zo vzorky 3 mg plexiskla pri rezonančnej frekvencii 25 MHz s druhou moduláciou 31 Hz a s časom prechodu rezonanciou asi 14 minút, je v ľavej časti obrázku. V pravej časti je záznam prevedený číslicovým detektorom. Obrázok je reprodukován z doktorskej práce Dr. P. Kamasu s láskavým súhlasom autora. Copyright © 1996 Pawel Kamasu

fig:pawel