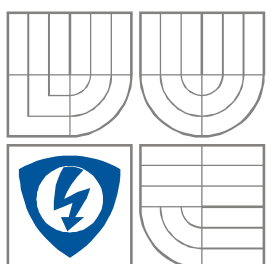


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A
KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV TELEKOMUNIKACÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF TELECOMMUNICATIONS

MĚŘENÍ RELAXAČNÍCH KONSTANT TECHNIKAMI MR

MEASUREMENT OF RELAXATION CONSTANTS, USING MR TECHNIQUES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETR PAVLÍČEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. EVA GESCHEIDTOVÁ, CSc.

BRNO, 2008

LICENČNÍ SMLOUVA POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Petr Pavlíček
Bytem: Brandlova 86, 69501, Hodonín
Narozen/a (datum a místo): 18. 3. 1986, Olomouc

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 602 00, Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

prof. Ing. Kamil Vrba, CSc.

(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
- diplomová práce
- bakalářská práce
- jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Měření relaxačních konstant technikami MR

Vedoucí/ školitel VŠKP: doc. Ing. Eva Gescheidtová, CSc.

Ústav: Ústav telekomunikací

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v*:

- tištěné formě – počet exemplářů 1
- elektronické formě – počet exemplářů 1

* hodící se zaškrtněte

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užit, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Anotace

Bakalářská práce se zabývá metodami měření relaxačních časů T_1 a T_2 pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR) a experimentálním měřením vzorků vodivých gelů. V teoretické části je uveden rozbor chování atomů umístěných v magnetickém poli, základní principy funkce NMR a nejčastěji používané měřicí sekvence pro zjišťování relaxačních časů T_1 a T_2 . Experimentální část je zaměřena na měření obou relaxačních časů vybraných vzorků vodivých gelů, které se zkoumaly z hlediska využití v lithium-polymerových (Li-Pol) akumulátorech. Relaxační časy byly měřeny metodami Inversion Recovery (IR), Hahn Echo (HE) a metodou pološířky.

Klíčová slova: nukleární magnetická rezonance, relaxační konstanta, metoda Inversion Recovery, metoda Hahn Echo, vodivý gel.

Abstract

Bachelor's thesis deals with measuring methods of relaxation times T_1 and T_2 using nuclear magnetic resonance (NMR) and experimental measuring of conductive gels samples. In the theoretical part an analysis of the behavior of atoms placed in the magnetic field, basic principles of NMR functionality and commonly used measuring sequences for relaxation times detection are given. The experimental part is oriented to measuring both relaxation times of conductive gels samples, which were examined in terms of use in lithium-polymer (Li-Pol) accumulators. Relaxation times T_1 were measured using Inversion Recovery (IR) method and relaxation time T_2 using Hahn Echo and halfwidth methods.

Keywords: nuclear magnetic resonance, relaxation constant, Inversion Recovery method, Hahn Echo method, conductive gel.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Měření relaxačních konstant technikami MR jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne.....

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Evě Gescheidtové, CSc., a Prof. Ing. Karlu Bartuškoví, DrSc., za velmi užitečnou metodickou a pedagogickou pomoc a cenné rady při zpracování bakalářské práce.

V Brně dne

.....
(podpis autora)

Obsah

Seznam použitých symbolů a zkratek	1
Úvod	3
1. Princip nukleární magnetické rezonance	4
1.1 Chování částic uvnitř magnetického pole.....	4
1.2 Precese	5
1.3 Longitudinální magnetizace	6
1.4 Radiofrekvenční signál	6
1.5 Transverzální magnetizace	7
2. Relaxace a celkový magnetický moment.....	8
2.1 Longitudinální relaxace – T_1	8
2.2 Transverzální relaxace – T_2	9
2.3 Celkový magnetický moment a FID signál	10
3. Měřicí sekvence	11
3.1 Metoda Saturation-Recovery	11
3.2 Metoda spinového echa	11
3.2.1 Hahnovo echo.....	12
3.2.2 Sekvence Carr – Purcell – Meiboom – Gill.....	12
3.2.3 Sekvence vícenásobného echa.....	13
3.3 Metoda Inversion-Recovery	13
3.4 Metoda gradientního echa	13
4. Experimentální měření.....	15
4.1 První vzorek.....	15
4.2 Druhý vzorek	17
4.3 Třetí vzorek.....	18
4.4 Zhodnocení naměřených hodnot	20
5. Experimentální měření vodivých gelů	21
5.1 Složení vzorků	21
5.2 Průběh měření	22
5.3 Zpracování naměřených hodnot	22
5.4 Výsledky měření.....	24
5.4.1 Relaxační časy T_1	24
5.4.2 Relaxační časy T_2	30
5.4.3 Porovnání relaxačních časů	37
Závěr.....	39
Seznam použité literatury	40

Seznam použitých symbolů a zkratek

\mathbf{B}_0	vektor indukce vnějšího magnetického pole
\mathbf{B}_V	vektor indukce vlastního magnetického pole
f_L	Larmorův kmitočet
\mathbf{J}	celkový moment hybnosti atomu
l	magnetické spinové číslo
\mathbf{M}	vektor magnetizace
\mathbf{M}_0	vektor klidové magnetizace
\mathbf{M}_{xy}	vektor transverzální magnetizace
\mathbf{M}_{xyz}	vektor celkového magnetického momentu
\mathbf{M}_z	vektor magnetizace ve směru osy z
\mathbf{S}	spinový moment hybnosti
\mathbf{T}	vektor transverzální magnetizace
T_1	longitudinální relaxační čas
T_2	transverzální relaxační čas
T_E	čas od středu 90° impulzu po střed echo signálu (Echo Time)
T_R	repetiční čas (Time to Repeat)
T_I	inversion time
γ	gyromagnetický poměr jádra
$\boldsymbol{\mu}$	celkový magnetický dipólový moment
$\boldsymbol{\mu}_0$	magnetický dipólový moment protonu
τ	časová prodleva
ω_0	úhlový kmitočet precese
AIBN	azobisisobutyronitril
CPMG	sekvence Carr – Purcell – Meiboom – Gill
EDMA	ethylenedioxy-methylamphetamin
FFT	rychlá Fourierova tranformace (Fast Fourier Transformation)
FID	signál volné precese (Free Induction Decay)

GE	gradientní echo
HE	metoda Hahnova Echa (Hahn-spin Echo)
IR	metoda Inversion Recovery
Li-Ion	lithium-iontový akumulátor
Li-Pol	lithium-polymerový akumulátor
MMA	methylmetakrylát
MR	magnetická rezonance
MRI	zobrazování na principu magnetické rezonance (Magnetic Resonance Imaging)
NMR	nukleární magnetická rezonance
PAN	polyakrylnitril
PC	polykarbonát
PEO	polyethylen oxid
PMMA	polymethylmetakrylát (plexisklo)
RF	radiofrekvenční
SA	superacryl
SE	spinové echo
SR	metoda Saturation Recovery
vf	vysokofrekvenční

Úvod

Nukleární magnetická rezonance (NMR) je jev založený na kvantově mechanických a magnetických vlastnostech jader atomů. NMR byla poprvé popsána a změřena americkým vědcem Isidorem Rabim v roce 1938, v roce 1946 zdokonalili techniky jejího použití vědci Felix Bloch a Edward Mills Purcell, za což jim byla udělena Nobelova cena za fyziku. Jednou z hlavních výhod NMR je nedestruktivní analyzování vzorků zkoumaného materiálu. Díky tomu se NMR využívá např. v chemickém výzkumu (zkoumají se vlastnosti a struktury různých materiálů), ve zdravotnictví (zejména jako MRI – Magnetic Resonance Imaging – zobrazení na principu magnetické rezonance), ale také v naftovém průmyslu, kde se NMR využívá pro vyhledávání ložisek ropy a zemního plynu [1].

Princip NMR spočívá v odlišné době návratu protonů atomu vodíku na jejich původní energetické hladiny po vybuzení radiofrekvenčním signálem. Tento signál musí mít kmitočet roven rezonančnímu kmitočtu vybuzených jader atomů v závislosti na složení zkoumaného materiálu. Výsledným signálem je signál Free Induction Decay (FID), který je indukován v přijímací cílce vlivem magnetických momentů jednotlivých protonů. Fourierovou transformací FID signálu můžeme získat rezonanční kmitočet měřeného jádra.

Tato bakalářská práce se zabývá měřením relaxačních časů T_1 a T_2 , ty udávají, za jak dlouho se proton, ozářený radiofrekvenčním (RF) vlněním, vrátí do svého původního stavu (do své původní energetické hladiny). Existuje mnoho způsobů, kterými se tyto relaxační časy dají změřit. V této bakalářské práci byla pro měření relaxačního času T_1 vybrána metoda Inversion Recovery (IR) a pro měření relaxačního času T_2 metoda Hahnova echa a metoda určení pološířky.

1. Princip nukleární magnetické rezonance

1.1 Chování částic uvnitř magnetického pole

Atom se skládá z jádra a obalu. Uvnitř jádra se nachází neutrony, které mají nulový elektrický náboj, ale také protony, které mají pozitivní elektrický náboj, a pro NMR jsou velmi důležité. Protony v jádře neustále rotují kolem své vlastní osy a tato vlastnost se nazývá spin. Celkový spin jádra atomu udává magnetické spinové číslo l . Stejně tak rotuje i jejich pozitivní elektrický náboj a díky tomu, že je to vlastně velmi slabý elektrický proud, se kolem protonu indukuje velmi slabé magnetické pole. Každý proton má tedy kolem sebe slabé magnetické pole a tím pádem se na něj dá pohlížet jako na tyčový magnet. Severní pól tohoto magnetu se tedy uvnitř vnějšího magnetického pole natočí směrem k jižnímu pólu vnějšího magnetu a naopak. Pokud chceme orientaci obrátit, potřebujeme dodat určitou energii zvenčí. Můžeme ji dodat aplikováním radiofrekvenčních (RF) impulzů, které mají stejný kmitočet jako je rezonanční kmitočet jader analyzovaného materiálu. V lékařství se proto používá rezonanční kmitočet vodíku ^1H , protože vodík je nejrozšířenějším prvkem v lidském těle [1], [2].

Jak již bylo zmíněno, proton má vlastní spinový moment hybnosti \mathbf{S} a s ním je spojen spinový magnetický dipólový moment $\boldsymbol{\mu}_0$, který má stejný směr jako vektor \mathbf{S} , protože je to kladně nabitá částice.

$$\boldsymbol{\mu}_0 = \gamma \cdot \mathbf{l}, \quad (1)$$

kde γ je gyromagnetický poměr, který udává vzájemný poměr mezi mechanickým a magnetickým momentem [2].

Orientace rotační osy protonu umístěného v prostoru bez vnějšího magnetického pole je zcela náhodná. Je-li proton umístěn v magnetickém poli s indukcí \mathbf{B}_0 , orientovaném podél osy z , může mít jeho spinový magnetický dipólový moment $\boldsymbol{\mu}_0$ pouze dvě orientace, a to souhlasnou (paralelní) a nesouhlasnou (antiparalelní) se směrem vnějšího magnetického pole \mathbf{B}_0 . Paralelní orientace je méně energeticky náročná, antiparalelní více.

V atomu, který obsahuje více než jeden proton, definujeme celkový moment hybnosti \mathbf{J} jako součet momentů jednotlivých protonů. Obdobně i spinový magnetický dipólový moment mnohaelektronového atomu obdržíme jako součet jednotlivých magnetických dipólových momentů všech elektronů a definujeme tak celkový spinový magnetický dipólový moment $\boldsymbol{\mu}$.

1.2 Precese

Protony v magnetickém poli kromě toho, že rotují kolem vlastní osy a jsou uspořádány paralelně nebo antiparalelně vzhledem k vnějšímu magnetickému poli, vykonávají další pohyb nazývaný precese.



Obr. 1 – Vektory **J** a **μ** vykonávající precesní pohyb kolem osy z

Obr. 1 zobrazuje prostorové kvantování vektorů celkového momentu hybnosti **J** a celkového magnetického dipólového momentu **μ**. Oba navzájem svázané vektory rotují kolem osy z tak, že opisují plášť kužele. Rychlost, jakou tento pohyb protony vykonávají, se nazývá precesní kmitočet. Tento kmitočet vyjadřuje počet otáček za sekundu a matematicky je možno ho vyjádřit z Larmorovy rovnice:

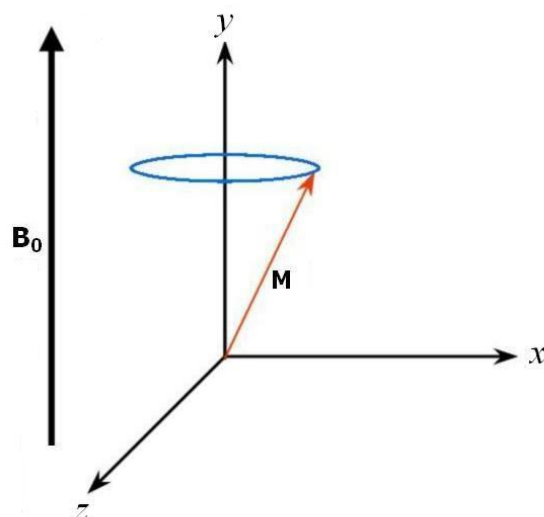
$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad , \quad (2)$$

kde ω_0 je úhlový kmitočet precese, γ je gyromagnetická konstanta a B_0 je hodnota indukce vnějšího magnetického pole. Pro kmitočet precesního pohybu (Larmorův kmitočet) v Hz dostaneme

$$f_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad . \quad (3)$$

Z rovnice vyplývá, že kmitočet precese je přímo úměrný velikosti indukce vnějšího magnetického pole. Gyromagnetická konstanta pro protony (atomu vodíku) je 42,5 MHz/T [1], [3], [5].

Pro lepší názornost se proton nahrazuje vektorem a vkládá se do vztažné soustavy xyz (obr. 2). Vektor magnetizace **M** zobrazuje směr i velikost síly magnetického pole. Tato vztažná soustava je umístěna v silném vnějším magnetickém poli. Na obr. 2 je modrým kruhem znázorněna trajektorie precese protonu.



Obr. 2 – Proton jako vektor ve vztažné soustavě xyz a precesní pohyb

Jak již bylo zmíněno, protony se pod vlivem magnetického pole uspořádávají paralelně nebo antiparalelně se směrem indukce magnetického pole \mathbf{B}_0 , přičemž proti sobě směřující vektory se vyruší. Více protonů je uspořádáno v méně energeticky náročném paralelním postavení a vektor magnetizace \mathbf{M} na obr. 2 tak může zobrazovat směr a velikost magnetické síly uvnitř materiálu, který se nachází v magnetickém poli.

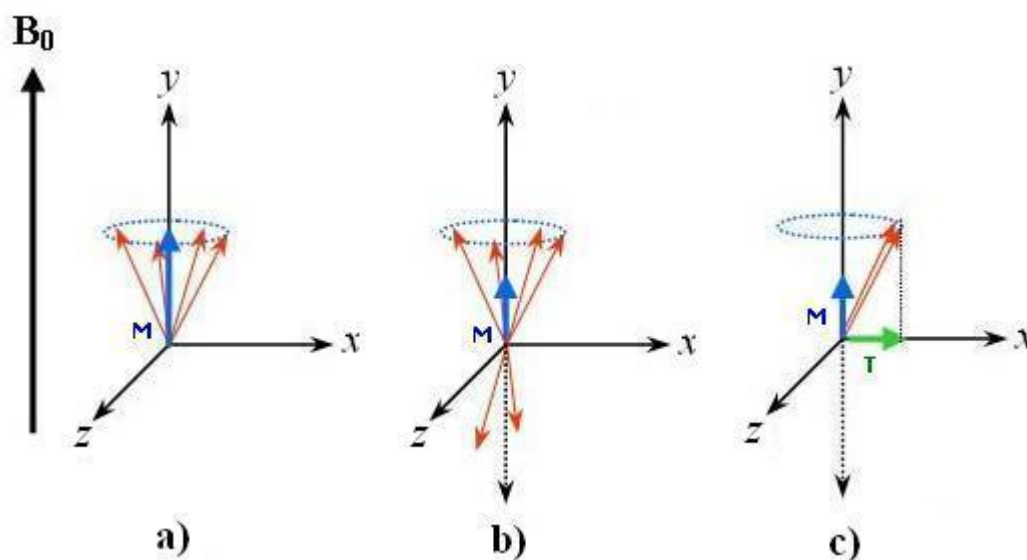
1.3 Longitudinální magnetizace

Materiál, který je umístěn v magnetickém poli \mathbf{B}_0 , se vlastně sám stane magnetem a vytvoří své vlastní magnetické pole \mathbf{B}_V , které je rovnoběžné s magnetickým polem \mathbf{B}_0 . Longitudinální magnetizace je zdrojem signálu, který umožňuje vidět strukturu a vlastnosti materiálu, přestože oproti velikosti vnějšího magnetického pole B_0 je velikost longitudinálního pole B_V velmi malá. Hlavním problémem však je, že ji nelze měřit přímo, protože splývá se silnějším vnějším magnetickým polem \mathbf{B}_0 .

1.4 Radiofrekvenční signál

Do zkoumaného materiálu se vysílají krátké elektromagnetické impulzy, jejichž kmitočet se pohybuje v blízkosti kmitočtu rádiových vln. Nazývají se radiofrekvenční, neboli RF impulzy. Jejich účelem je dodat protonům určité množství energie a ovlivnit tak poměr mezi paralelně a antiparalelně orientovanými protony. Aby mohlo dojít k přenosu energie, musí být kmitočet RF impulzů totožný s precesním kmitočtem protonů, kterou udává Larmorova rovnice (3). Pokud jsou tyto kmitočty stejné, dojde k rezonanci.

Po vyslání RF impulzu získají protony uspořádané paralelně s vektorem \mathbf{B}_0 vnějšího magnetického pole potřebnou energii a jejich orientace se změní na antiparalelní (obr. 3b). Výsledkem je zmenšení, vyrušení, nebo dokonce obrácení longitudinální magnetizace.



Obr. 3 – Účinek RF impulzu na orientaci a precesi protonů

1.5 Transverzální magnetizace

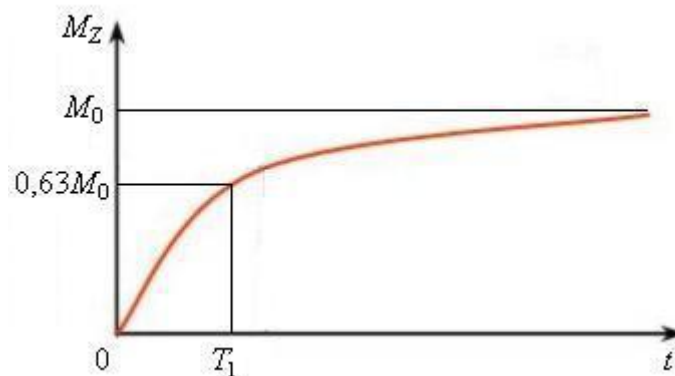
Dalším významným efektem RF impulzů je to, že všechny protony spolu začnou vykonávat precesní pohyb ve fázi (obr. 3c). Vzniká tak vektor T , který je kolmý na vektor longitudinální magnetizace, a proto se označuje jako transverzální magnetizace. RF impulz tedy způsobuje snížení longitudinální a vznik transverzální magnetizace. Vektor transverzální magnetizace T rotuje s kmitočtem rovným kmitočtu precese a tím vytváří elektrický proud, jímž je MR signál, jehož kmitočet je také shodný s precesním kmitočtem.

2. Relaxace a celkový magnetický moment

Okamžitě po vyslání RF impulsu se sníží longitudinální magnetizace a vznikne magnetizace transverzální. RF impuls je krátký a po jeho působení se systém snaží dostat do rovnovážného stavu, tedy do stavu, v jakém byl před vysláním RF impulsu. Longitudinální magnetizace se začne zesilovat (tzv. longitudinální relaxace) a transverzální začne mizet (tzv. transverzální relaxace).

2.1 Longitudinální relaxace – T_1

Po skončení RF impulsu se protony zbavují nadbytečné energie a vracejí se do paralelního uspořádání. Výsledkem je postupný nárůst longitudinální magnetizace v čase. Energie se postupně předává do okolí, kterému říkáme mřížka. Proto se tento typ relaxace nazývá relaxace spin-mřížka (spin-lattice).



Obr. 4 – Křivka průběhu relaxace T_1 v čase

Obr. 4 zobrazuje nárůst T_1 relaxace v čase po ukončení RF impulsu. Jako T_1 se také označuje časová konstanta, která udává, za jak dlouho nabude určitý materiál 63% své původní maximální relaxace. V rovnovážném stavu leží magnetizační vektor rovnoběžně s vnějším magnetickým polem \mathbf{B}_0 a je nazýván jako klidová magnetizace \mathbf{M}_0 . V tomto případě je z-tová složka magnetizace \mathbf{M}_z rovna \mathbf{M}_0 . Matematicky může být tento proces popsán zjednodušenou verzí Blochovy rovnice pro z-tovou složku [4], [5]:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \text{ po první derivaci získáme } M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right). \quad (4)$$

Pokud je magnetizace orientována podél záporné osy z , do svého původního stavu se vrací podél kladné osy z . Tuto situaci popisuje následující rovnice:

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right). \quad (5)$$

Relaxační čas T_1 je 2 až 12 krát delší než relaxační čas T_2 .

2.2 Transverzální relaxace – T_2

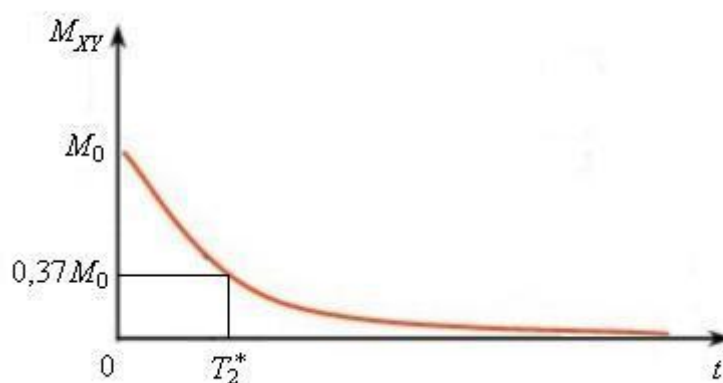
Ihned po ukončení působení RF impulsu se protony začnou rozfázovávat. To má za následek pokles transverzální magnetizace v čase. Příčiny tohoto procesu jsou v podstatě dvě:

- Vnější magnetické pole není úplně homogenní, což způsobuje odlišnosti v precesních kmitočtech jednotlivých protonů (podle vztahu (4)) – T_{2h} .
- Každý proton je jinak ovlivňován nehomogenitami magnetického pole ve svém okolí (různá struktura materiálu, různé distribuce molekul, různé vlastní magnetické pole) – T_{2m} . Výsledkem je opět jiný precesní kmitočet jednotlivých protonů.

Kombinace těchto dvou faktorů vede k rozpadu transverzální magnetizace. Souvislost těchto dvou faktorů vyjadřuje efektivní časová konstanta T_2^* .

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_{2h}} + \frac{1}{T_{2m}}, \quad (6)$$

kde T_{2h} označuje relaxační čas způsobený nehomogenitami magnetického pole a T_{2m} označuje relaxační čas způsobený molekulárními ději uvnitř materiálu.



Obr. 5 – Průběh transverzální relaxace v čase po ukončení RF impulsu

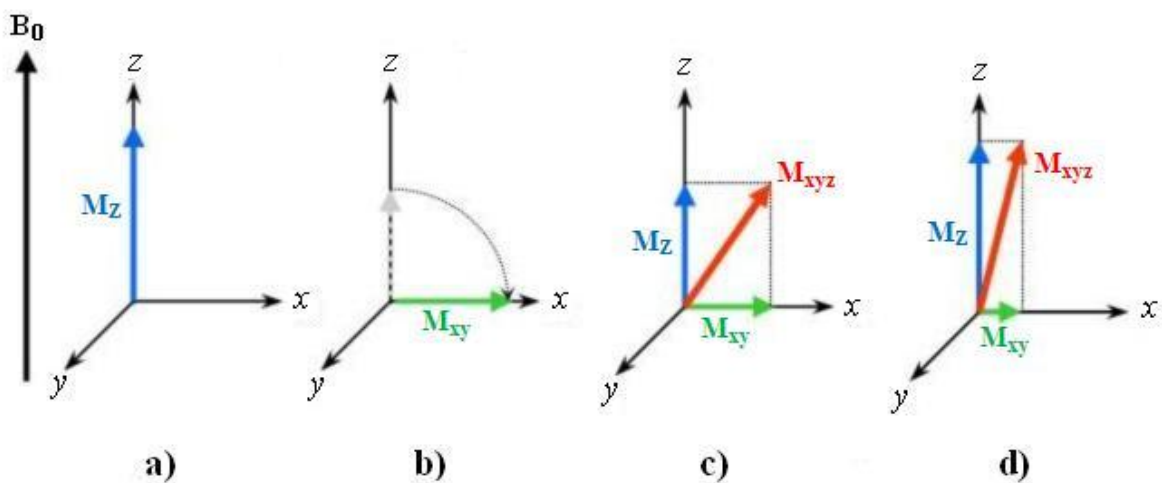
Transverzální relaxace se také nazývá jako relaxace spin-spin. Časová konstanta T_2 vyjadřuje, za jak dlouho klesne v určitém materiálu transverzální magnetizace na 37% své původní velikosti. Matematicky se tento proces dá opět vyjádřit zjednodušenou verzí Blochovy rovnice, a to:

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2}, \text{ po první derivaci } M_{xy} = M_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right). \quad (7)$$

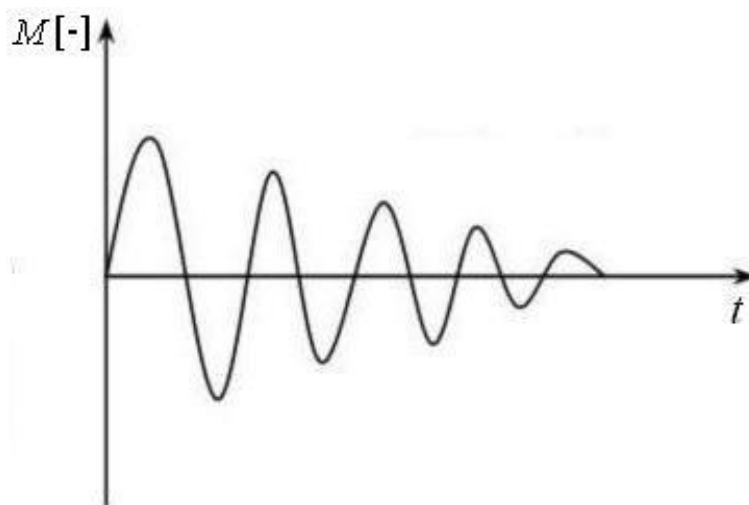
Relaxační čas T_2 je vždy menší nebo roven relaxačnímu času T_1 . Po skončení RF impulsu se vektor transverzální magnetizace \mathbf{M}_{xy} zmenšuje na nulu a pak začíná růst longitudinální magnetizace do okamžiku, dokud není vektor \mathbf{M}_0 orientován rovnoběžně s osou z [4], [5].

2.3 Celkový magnetický moment a FID signál

Po skončení RF impulzu probíhají relaxace T_1 i T_2 současně, ale jsou to dva na sobě nezávislé děje. Pokud použijeme 90° impulz, longitudinální magnetizace se překlopí do transverzální. Po skončení tohoto impulzu začne transverzální magnetizace klesat a longitudinální stoupat. Oba procesy vytváří jeden společný vektor, který tvoří celkový magnetický moment materiálu \mathbf{M}_{xyz} . Tento vektor rotuje Larmorovým kmitočtem a spirálovitě klesá od osy z k rovině xy . Opisuje tak vlastně tvar kužele. Tím, že tento magnetický vektor rotuje, je schopný vytvářet elektrický proud a indukovat tak požadovaný signál. Signál má stabilní kmitočet, který se rovná precesnímu kmitočtu, ale klesající intenzitu, protože se vektor odklání od transverzální roviny (obr. 7). Označuje se jako FID (Free Induction Decay) signál. Intenzita tohoto signálu je závislá na velikosti longitudinální i transverzální magnetizace.



Obr. 6 – Změny relaxací po aplikaci 90° RF impulzu. a) vektor magnetizace \mathbf{M}_z před aplikací 90° impulzu. b) překlopení vektoru magnetizace do roviny xy po aplikaci 90° impulzu. c) vektor transverzální magnetizace \mathbf{M}_{xy} se začne zmenšovat a vytváří se tak vektor celkové magnetizace \mathbf{M}_{xyz} . d) postupné zmenšování celkové magnetizace a zpětný nárůst longitudinální magnetizace \mathbf{M}_z .



Obr. 7 – Průběh FID signálu v čase

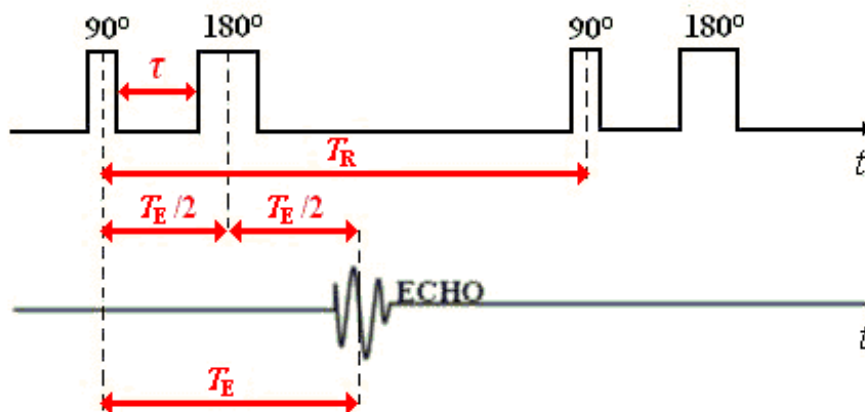
3. Měřicí sekvence

3.1 Metoda Saturation-Recovery

V sekvenci Saturation-Recovery (SR) jsou aplikovány pouze 90° impulzy. Když se do měřeného materiálu vyše 90° impulz, dojde k zániku longitudinální a k vzniku transverzální magnetizace. Po skončení tohoto impulzu se longitudinální magnetizace po určitém čase zcela obnoví. Když pak aplikujeme druhý 90° impulz, bude snímaný FID signál stejně velký. Pokud bude čas mezi dvěma impulzy T_R tak krátký, že se longitudinální magnetizace nestihne zcela obnovit, po druhém 90° impulzu bude FID signál slabší. Tímto způsobem se rozlišuje struktura zkoumaného materiálu. Úroveň obou FID signálů je ovlivněna velikostí klidové magnetizace M_0 . Úroveň druhého FID signálu je navíc ovlivněna relaxačním časem T_1 měřeného materiálu a časovým intervalem T_R mezi 90° impulzy. Delší čas T_1 nebo kratší čas T_R bude mít za následek menší intenzitu FID signálu.

3.2 Metoda spinového echa

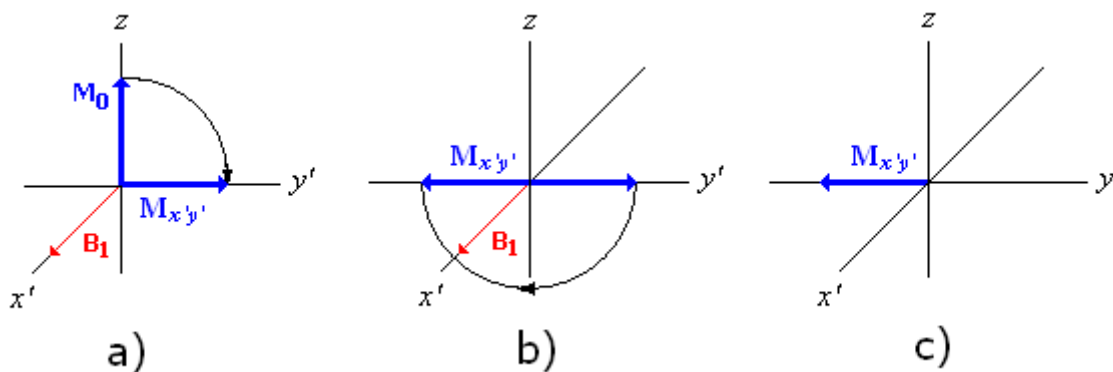
Metoda spinového echa (SE) je jedna ze základních měřících sekvencí. Tato sekvence se skládá z 90° a jednoho nebo více 180° impulzů. 90° impulz natočí vektor magnetizace do roviny xy a transverzální magnetizace se začne rozfázovávat. 180° impulz pak otočí magnetizaci o 180° kolem osy x a způsobuje vznik signálu zvaného echo.



Obr. 8 – Sekvence spinového echa

Efekty jednotlivých impulzů u metody spinového echa na vektory magnetizací jsou zobrazeny na obr. 9. V tomto zobrazení uvažujeme, že osy xy rotují Larmorovým kmitočtem kolem osy z po směru hodinových ručiček. Rotující osy označíme x' a y' . Magnetické momenty protonů rotujících Larmorovým kmitočtem kolem osy z se v tomto „rotačním“ zobrazení budou zdát nehybné. Rotovat v tomto zobrazení budou pouze precese, které budou mít opačný směr nebo jiný kmitočet.

Na obr. 9a) byl aplikován 90° impulz. Ten na chvíli vytvoří magnetický vektor \mathbf{B}_1 , který rotuje Larmorovým kmitočtem v rovině xy . V rotujícím celkovém přehledu bude tento vektor nehybný. Okamžitě po skončení 90° impulzu se magnetizace, která byla původně orientována podél osy z , sklopí do transverzální roviny. V tomto případě má transverzální magnetizace $\mathbf{M}_{x'y'}$ maximální velikost. Tato transverzální magnetizace vytváří FID signál, který se indukuje v přijímací cívice. Po určitém čase se protony začnou rozfázovávat a to způsobuje postupný pokles FID signálu.



Obr. 9 – Sekvence spinového echa. a) Magnetizace je pomocí RF impulzu otočena o 90° . b) Aplikace 180° impulzu podél osy x' . c) Generace spinového echa podél osy y'

Po 90° impulzu následuje za čas τ 180° impulz, který znovu vytvoří magnetický vektor \mathbf{B}_1 . Ten způsobí, že magnetické momenty jednotlivých protonů začnou precesně rotovat kolem směru \mathbf{B}_1 a výsledkem je překlopení vektoru magnetizace kolem osy x' (obr. 9b)). Po uplynutí času τ po skončení 180° impulzu (po čase 2τ po skončení 90° impulzu) se v přijímací cívice začne indukovat signál echa. Čas od středu 90° impulzu po střed echo signálu se označuje T_E (echo time). Čas od středu 90° impulzu po střed dalšího 90° impulzu (začátek další sekvence) se označuje T_R (time to repeat).

3.2.1 Hahnovo echo

Sekvence Hahnovo echo, nazývaná také Hahn spin-echo, se skládá z 90° a 180° impulzu. Tato metoda se používá např. pro změření relaxačního času T_2 . 90° impulz překlopí magnetizaci do roviny xy . Pak následuje prodleva τ , při níž se magnetizace mění vlivem chemických posunů v měřené látce a nehomogenit magnetického pole. Poté je aplikován 180° impulz, který invertuje magnetizaci (může být aplikován podél osy x' nebo y') [4]. Tento impulz následuje další prodleva τ , na jejímž konci je zachycen signál echa, a to v těchto možných směrech:

- podél osy y , pokud byl 180° impulz aplikován podél osy y
- podél osy $-y$, pokud byl 180° impulz aplikován podél osy x

3.2.2 Sekvence Carr – Purcell – Meiboom – Gill

Sekvence Carr – Purcell – Meiboom – Gill (CPMG) je téměř identická s klasickou sekvencí SE kromě toho, že 180° impulz je aplikován podél osy y' namísto osy x' , takže magnetizační vektor se překlápí kolem osy y' . Sekvence CPMG je velmi odolná vůči fázovým chybám v RF signálu.

3.2.3 Sekvence vícenásobného echa

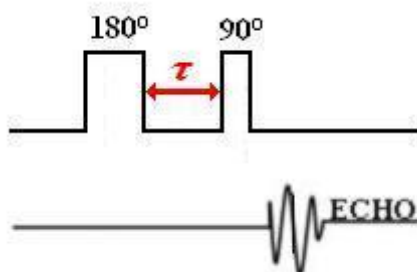
U sekvence vícenásobného echa se místo vyslání jednoho 180° impulzu vyše hned několik 180° impulzů za sebou, čímž se dosáhne několika echo signálů. V ideálním případě budou úrovně echo signálu odpovídat skutečnému relaxačnímu času T_2 a nebudou ovlivňovány nehomogenitami magnetického pole.

3.3 Metoda Inversion-Recovery

Metoda Inversion Recovery (IR) využívá 180° a 90° impulzů. Nejdříve se aplikuje 180° impulz, který otočí magnetizační vektor. Magnetizační vektor \mathbf{M}_0 je tak ze své maximální kladné hodnoty invertován do maximální záporné hodnoty $-M_0$ podél osy z (orientace protonů je antiparalelní). Po skončení 180° impulzu protony začnou relaxovat a magnetizační vektor se začne vracet do své původní rovnovážné polohy (antiparalelně orientované protony se začnou uspořádat paralelně). Část relaxační křivky T_1 je pro hodnoty $M_z > 0$ identická s relaxační křivkou po aplikování 90° impulzu (obr. 4). Po uběhnutí relaxačního času T_1 bude mít magnetizační vektor velikost rovnu $0,26M_0$ [4].

$$M_z = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right) . \quad (8)$$

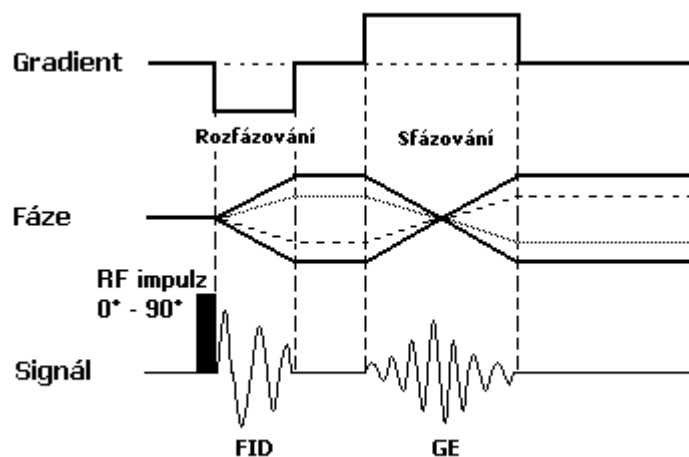
Magnetizační vektor, který je teď umístěn podél osy z , nemůže v přijímací cílce indukovat žádný signál. Proto se po uplynutí času T_1 (inversion time) aplikuje 90° impulz, který otočí magnetizační vektor z longitudinální do transverzální roviny. Velikost FID signálu závisí na velikosti magnetizačního vektoru, a ta zase závisí na čase T_1 .



Obr. 10 – Průběh sekvence Inversion Recovery

3.4 Metoda gradientního echa

Na rozdíl od metody spinového echa (SE), kde se používají 90° a 180° impulzy, metoda gradientního echa (GE) používá jeden RF impulz v součinnosti se záporným gradientem. Průběh GE je zobrazen na obr. 11.



Obr. 11 – Průběh gradientního echa

RF impulz může být u této sekvence v rozmezí 0° až 90° . Po skončení RF impulzu následuje záporný impulz gradientu, který způsobuje fázový rozptyl protonů. Když se tento gradientní impulz invertuje do kladných hodnot, protony se znovu zfázují a vytvoří signál zvaný gradientní echo [4].

Metoda gradientního echa se od metody spinového echa liší v několika aspektech:

- Protože u GE je použitý pouze jeden impulz, echo může být zaznamenáno mnohem rychleji (čas T_E je obvykle kratší u sekvence GE než u sekvence SE).
- Pokud je sekvence GE použita s excitací s malým sklápěcím úhlem, může být použit kratší opakovací čas T_R .
- Invertování gradientu zfázuje pouze ty protony, které byly rozfázovány gradientem. Obrazový kontrast v tomto případě není závislý na čase T_2 , ale na čase T_2^* .

Metoda GE je obecně používána pro velmi rychlé snímání.

4. Experimentální měření

Experimentální měření relaxačních časů vybraných vzorků proběhlo na MR tomografu 4,7T (200MHz) na Ústavu přístrojové techniky Akademie věd České republiky. Měřené vzorky byly tři, a to roztok modré skalice, listy gumovníku a jablko. U všech vzorků byly změřeny oba relaxační časy (T_1 i T_2). Relaxační čas T_1 jsme měřili metodou Inversion Recovery (IR) a relaxační čas T_2 byl změřen metodou Hahnova echa.

První vzorek (roztok vody a modré skalice) umístěný v baňce o průměru cca 45 mm byl vložen do tomografu a postupně jsem změřil úroveň FID signálu při různých časech. Tyto změřené hodnoty jsem pak zadal do programu Matlab, a ten vypočítal relaxační časy T_1 a T_2 podle vztahů (5), respektive (7), a vytvořil grafy, které znázorňují relaxační křivky T_1 a T_2 . Některé z naměřených hodnot jsem nakonec vyloučil, protože byly měřeny pro zbytečně dlouhé relaxační časy a ovlivňovaly přesnost výsledků a názornost grafů. Stejným způsobem probíhalo měření u dalších dvou vzorků, pouze s tím rozdílem, že jsem změnil rozmezí časových intervalů, při kterých jsem měřil. U jednoho ze vzorků (jablko) jsem musel zvýšit zesílení vř vysílače pro zesílení přijímaného signálu.

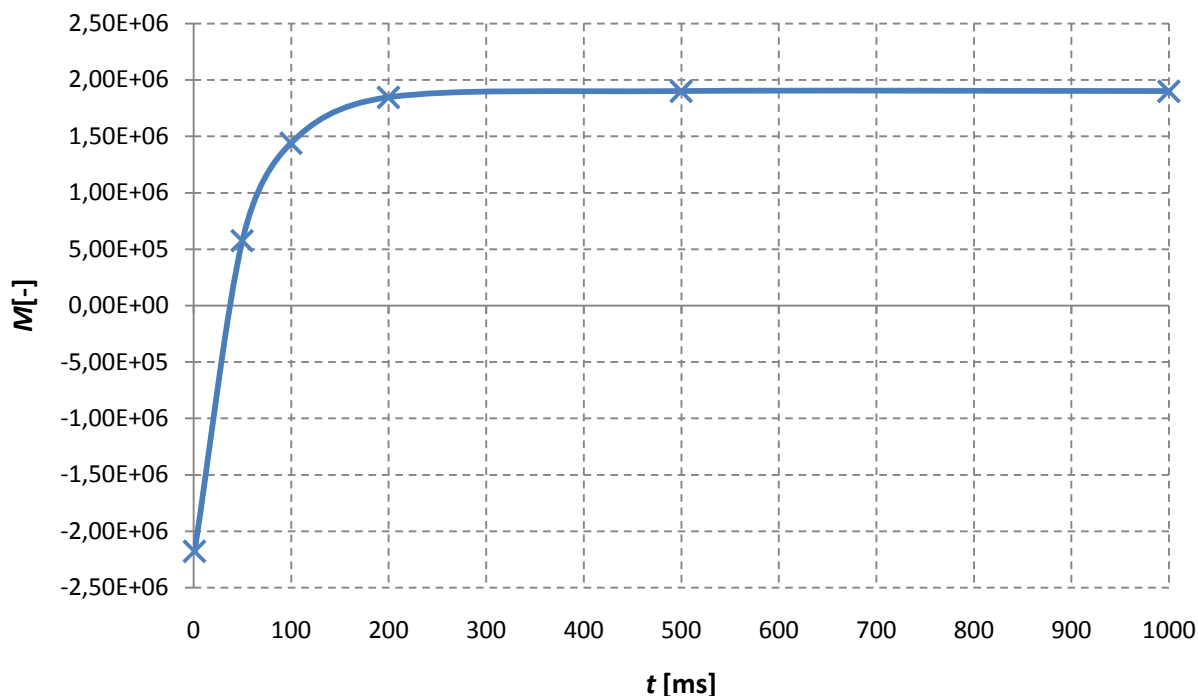
4.1 První vzorek

Prvním měřeným vzorkem byl roztok vody a modré skalice ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Měřili jsme úroveň vektoru magnetizace pro různé časové intervaly, v případě měření relaxační křivky T_1 byl interval v rozmezí od 1 ms do 10 s, v případě relaxační křivky T_2 byl interval v rozmezí od 10 ms do 1 s. V případě měření relaxační křivky T_1 ale nebyly do grafu zahrnuty všechny hodnoty kvůli jeho přehlednosti. Vynechané hodnoty jsou v tab. 1 vyznačeny červeně. Stejným způsobem jsem postupoval při vynášení hodnot T_2 v grafu na obr. 13. V tab. 1 jsou zaznamenány naměřené hodnoty úrovní vektoru magnetizace pro obě relaxační křivky. Při měření obou relaxačních křivek bylo nastaveno zesílení vř vysílače tomografu na 0 dB.

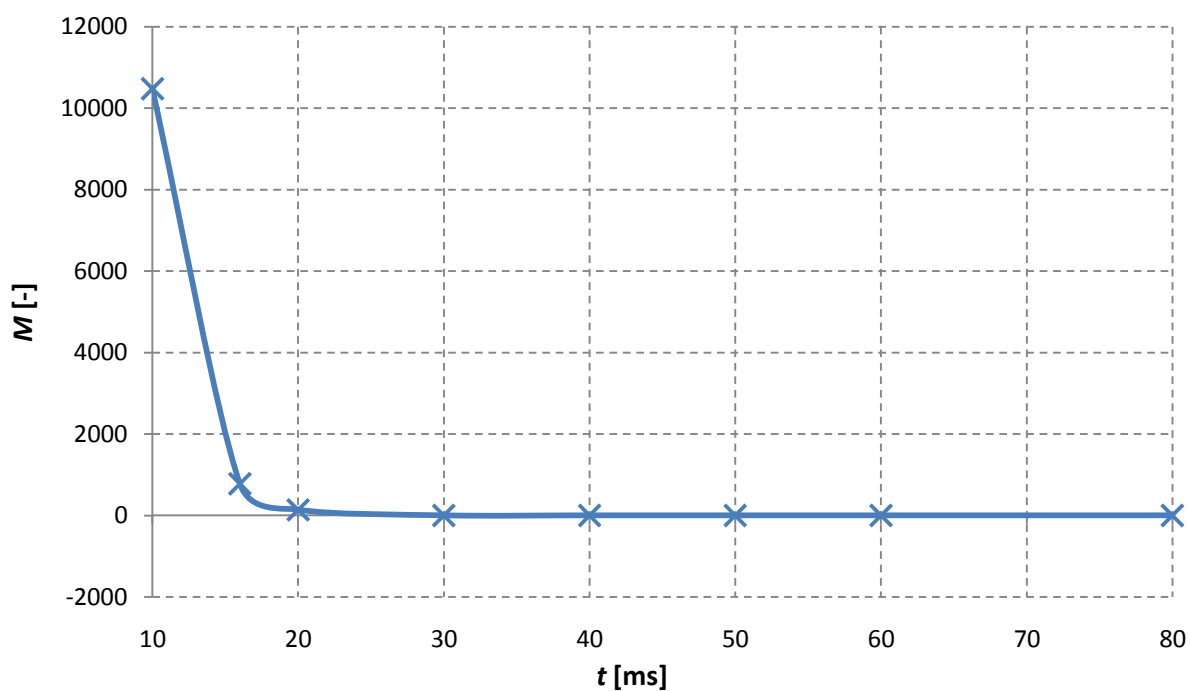
Tab. 1 – Naměřené hodnoty pro první vzorek – roztok modré skalice

T_1		T_2	
t	M	t	M
[ms]	$\times 10^6$ [-]	[ms]	[-]
1	-2,182	10	9300
10	-1,536	16	9200
20	-1,289	20	6900
50	1,387	30	7500
100	1,400	40	7200
200	1,459	50	6600
500	1,558	60	6200
1000	1,597	80	6000
10000	1,587	500	5600
		1000	280

Naměřené hodnoty jsem zpracoval v programovém prostředí Matlab. Vypočítal jsem relaxační časy vzorku a aproximační metodou nejmenších čtverců vytvořil grafy relaxačních křivek. Relaxační čas T_1 jsem počítal dle vztahu (5), jeho hodnota je **47,2 ms**. Relaxační čas T_2 jsem počítal dle vztahu (7), jeho hodnota je **2,7 ms**. V grafech na obr. 12 a obr. 13 jsou zobrazeny relaxační křivky roztoku modré skalice.



Obr. 12 – Relaxační křivka T_1 pro první vzorek (roztok modré skalice)



Obr. 13 – Relaxační křivka T_2 pro první vzorek

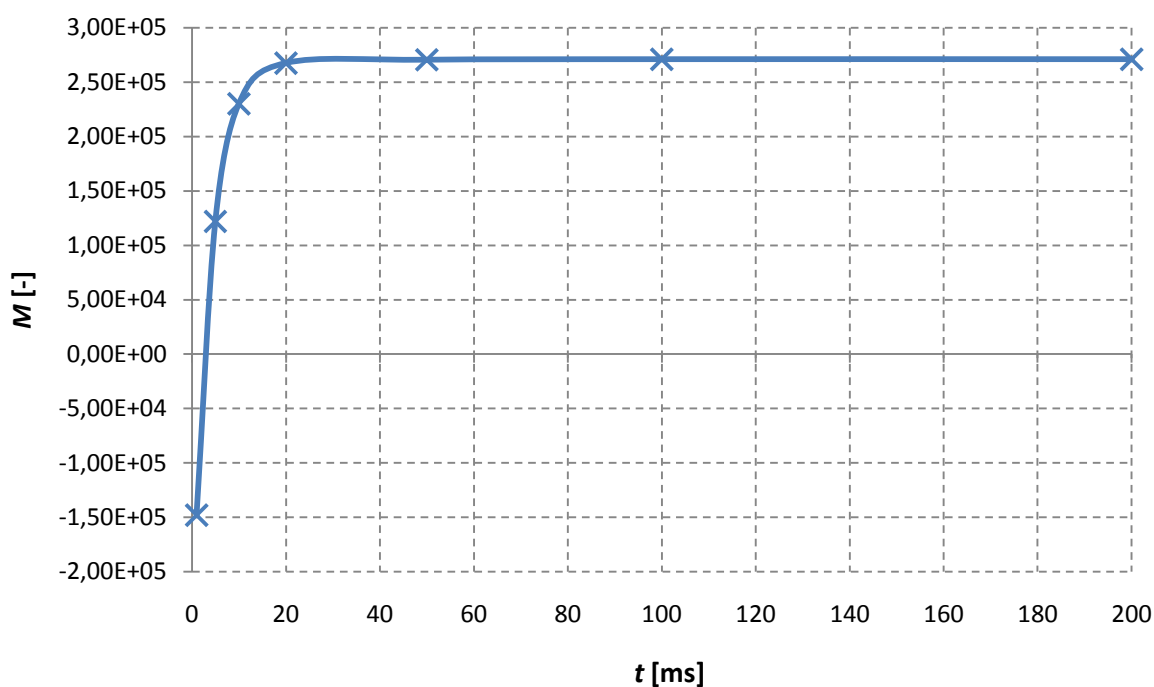
4.2 Druhý vzorek

Druhým měřeným vzorkem byly listy gumovníku. Měřil jsem opět úroveň vektoru magnetizace v různých časových intervalech. V případě měření relaxační křivky T_1 byl interval v rozmezí od 1 ms do 2 s, v případě relaxační křivky T_2 byl interval v rozmezí od 1 ms do 10 s. Hodnoty, které jsou v tab. 2 označeny červeně, nebyly z důvodu přehlednosti do grafu zaneseny. Při měření relaxační křivky T_1 bylo nastaveno zesílení vf vysílače tomografu na 12 dB, při měření relaxační křivky T_2 postačilo nulové zesílení, čili 0 dB.

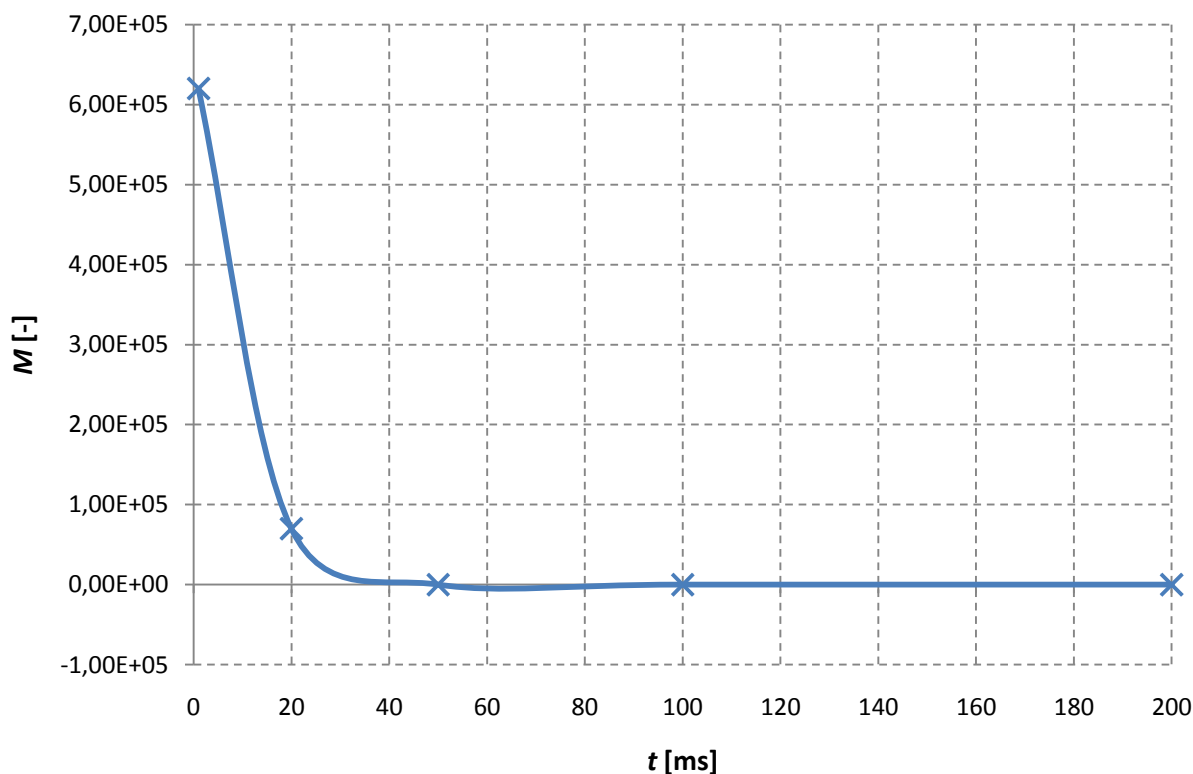
Tab. 2 – Naměřené hodnoty pro druhý vzorek - gumovník

T_1		T_2	
t	M	t	M
[ms]	$\times 10^5 [-]$	[ms]	[-]
1	-3,155	1	10000
5	2,160	20	2800
10	2,339	50	3200
20	2,342	100	2300
50	2,332	200	2000
100	2,359	500	1300
200	2,377	1000	840
500	2,472	2000	590
1000	2,546	5000	420
2000	2,600	10000	280

Naměřené hodnoty byly zpracovány v programovém prostředí Matlab. Relaxační čas T_1 byl počítán podle vztahu (5) a relaxační čas T_2 podle vztahu (7). Hodnoty relaxačních časů T_1 a T_2 vyšly u gumovníku stejné, a to **3,9ms**. Následující grafy zobrazují relaxační křivky tohoto vzorku.



Obr. 14 – Relaxační křivka T_1 pro druhý vzorek (listy gumovníku)



Obr. 15 – Relaxační křivka T_2 pro druhý vzorek

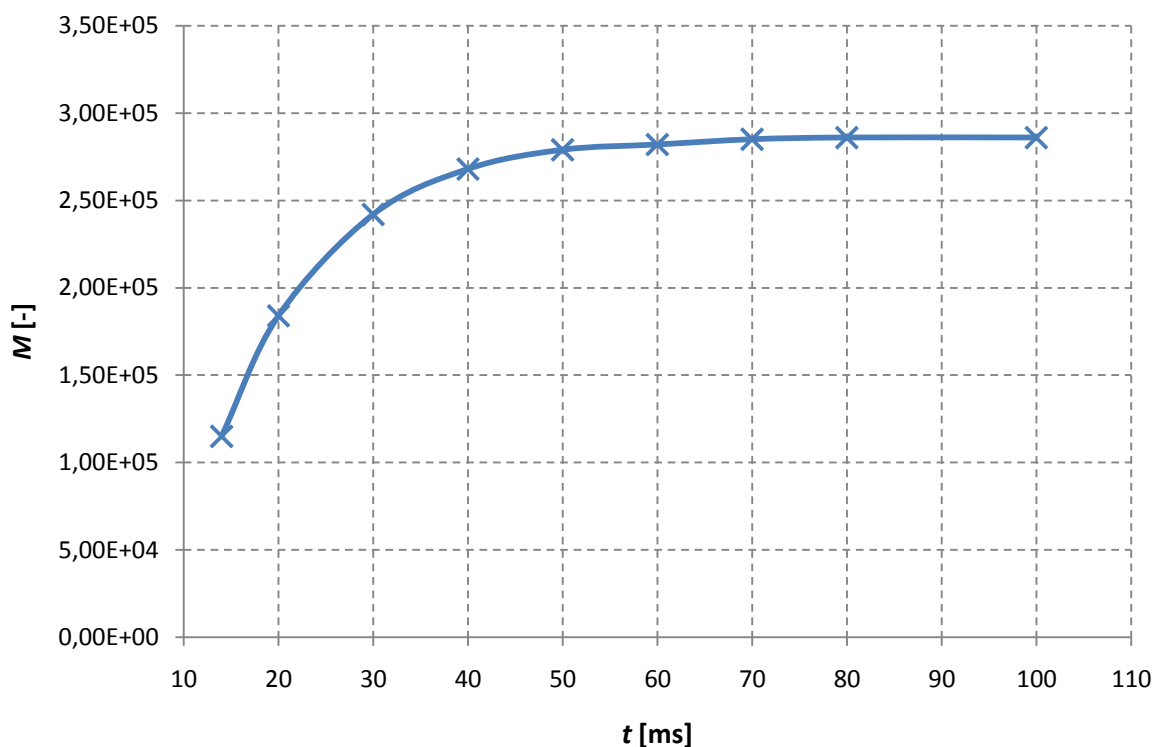
4.3 Třetí vzorek

Třetím měřeným vzorkem bylo jablko. Měřil jsem opět úroveň vektoru magnetizace pro různé časové intervaly, v případě měření relaxační křivky T_1 byl měřicí interval v rozmezí od 14 ms do 500 ms, v případě relaxační křivky T_2 byl interval v rozmezí od 14 ms do 200 ms. Při měření bylo nastaveno zesílení vf vysílače na 0 dB. Opět platí, že červeně označené hodnoty v tab. 3 nebyly zaneseny do grafu.

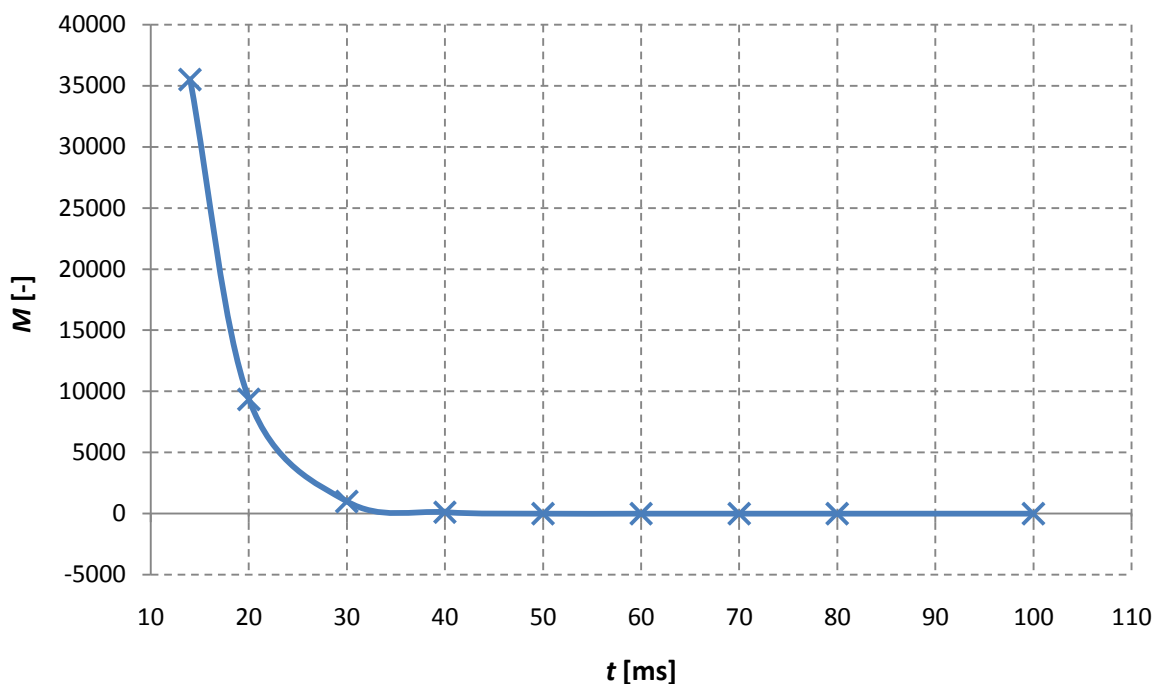
Tab. 3 – Naměřené hodnoty pro třetí vzorek - jablko

T_1		T_2	
t	M	t	M
[ms]	$\times 10^5$ [-]	[ms]	[-]
14	-2,86	14	28000
20	5,49	20	26000
30	5,43	30	20000
40	5,37	40	8300
50	5,36	50	3500
60	5,39	60	1700
70	5,37	70	956
80	5,31	80	570
100	5,16	100	360
200	3,71	200	190
500	3,91		

Z naměřených hodnot jsem pomocí skriptu v programovém prostředí Matlab zjistil, že relaxační čas T_1 činí v tomto případě **11,6ms** a relaxační čas T_2 činí **4,5ms**. Relaxační čas T_1 byl vypočítán podle vztahu (5) a relaxační čas T_2 podle vztahu (7). Relaxační křivky třetího vzorku jsou uvedeny v následujících grafech.



Obr. 16 – Relaxační křivka T_1 pro třetí vzorek (jablko)



Obr. 17 – Relaxační křivka T_2 pro třetí vzorek

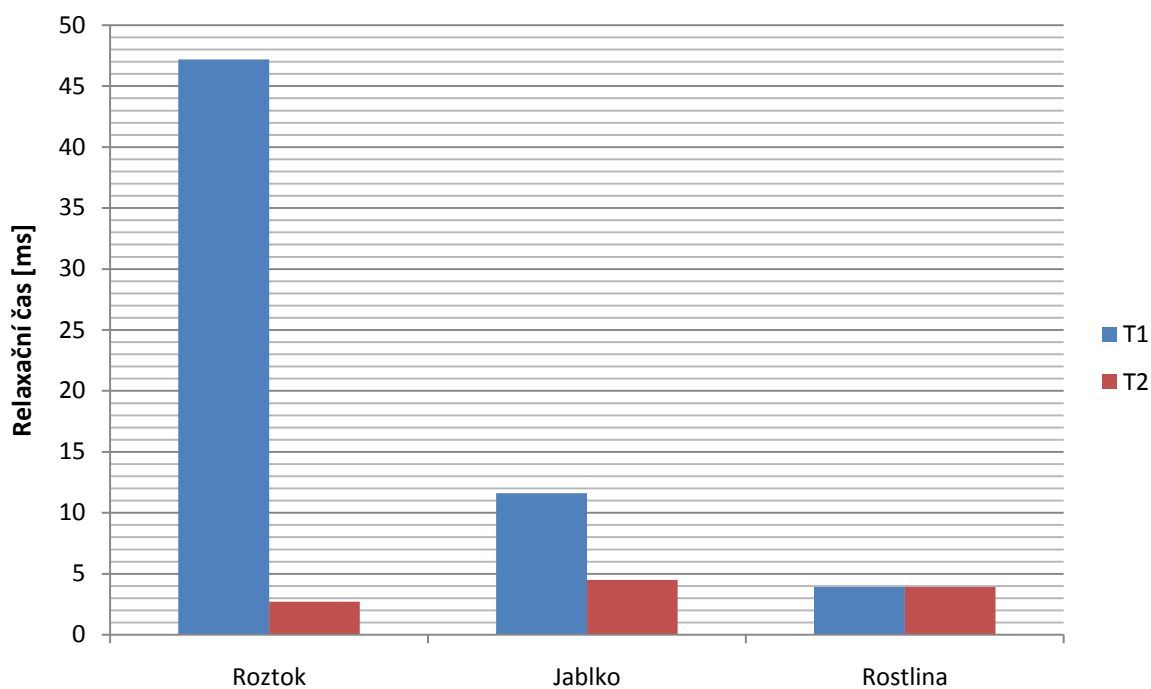
4.4 Zhodnocení naměřených hodnot

Měření probíhalo na tomografu 4,7 T na Ústavu přístrojové techniky AVČR. Byly vybrány tři vzorky, které se postupně vkládaly do tomografu a výše zmíněnými metodami se měřily jejich relaxační časy T_1 a T_2 .

V tab. 4 jsou uvedeny vypočítané relaxační časy jednotlivých vzorků a na obr. 18 jejich grafické znázornění. Z grafu lze vyzorovat, že nejvyšší relaxační čas T_1 má roztok modré skalice, poté následuje jablko a listy gumovníku. Velikost relaxačního času vlastně udává množství vodíku přítomného v měřeném vzorku. Čím vyšší podíl vodíku, tím vyšší relaxační čas. Výsledky měření tomuto předpokladu odpovídají, nejvyšší množství vodíku se dalo očekávat v roztoku modré skalice, nejnižší naopak v listech gumovníku.

Tab. 4 – Porovnání relaxačních časů všech měřených vzorků

	Roztok modré skalice	Jablko	Gumovník
T_1 [ms]	47,2	11,6	3,9
T_2 [ms]	2,7	4,5	3,9



Obr. 18 – Srovnání relaxačních časů měřených vzorků

5. Experimentální měření vodivých gelů

Náplní bakalářské práce bylo experimentální měření několika vzorků vodivých gelů pro výzkum lithium-polymerových (Li-Pol) baterií. Tyto baterie se postupně vyvíjely z lithium-iontových (Li-Ion) baterií, na rozdíl od nich je však elektrolyt umístěn v polymerové sloučenině, jako např. PEO (polyethylen oxid) nebo PAN (polyakrylnitril). Mezi výhody Li-Pol baterií patří nižší náklady na výrobu a jejich odolnost proti fyzickému poškození.

5.1 Složení vzorků

Měřeno bylo osm vzorků. První vzorek tvořil 10% roztok vody a chloridu sodného (NaCl) a byl určen jako referenční. Základ dalších vzorků tvořil chloristan sodný (NaClO_4), ke kterému se přidávaly postupně další sloučeniny, které jsou popsány níže.

- **NaClO_4 (Chloristan sodný)**

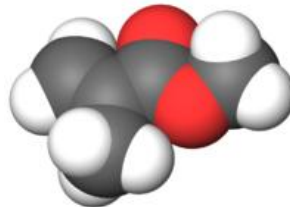
Chloristan sodný je bílá krystalická látka, která je schopná vázat na sebe molekuly vodíku H. Tato sloučenina vlastně tvoří elektrolyt, díky kterému se elektrony sodíku mohou pohybovat a vést elektrický proud.

- **PC (Polykarbonát)**

Patří do skupiny termoplastů. V měřených vzorcích má za úkol vytvořit gelovou strukturu, bez přítomnosti PC by se díky přítomnosti MMA stalo ze vzorku plexisklo (PMMA).

- **MMA (Methylmetakrylát)**

Organická bezbarvá tekutina, slouží jako základ pro výrobu polymethylmetakrylátů (plexiskla). Díky této látce se ve vzorku spojí dohromady řetězce všech sloučenin.



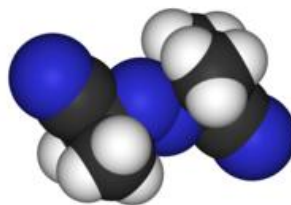
Obr. 19 – Molekulární struktura metylmetakrylátu

- **EDMA (Ethylendioxy-methylamfetamin)**

V měřených vzorcích ovlivňuje mechanické vlastnosti gelu. Podle množství, které se do vzorku přimíchá, bude mít výsledný gel odlišnou elasticitu.

- **AIBN (Azobisisobutyronitril)**

Bílá krystalická látka (toxická), slouží jako iniciátor polymerizace.



Obr. 20 – Molekulární struktura azobisisobutyronitrilu

- **SA (SuperACRYL)**

Sloučenina tvořená z PC a MMA.

Seznam měřených vzorků gelů:

1. H₂O + 10%NaCl (voda + chlorid sodný)
2. NaClO₄ + PC (chloristan sodný + polykarbonát)
3. NaClO₄ + PC + MMA (chloristan sodný + polykarbonát + metylmetakrylát)
4. NaClO₄ + PC + MMA + EDMA (chloristan sodný + polykarbonát + metylmetakrylát + ethylendioxy-methylamfetamin)
5. NaClO₄ + PC + MMA + AIBN (chloristan sodný + polykarbonát + metylmetakrylát + azobisisobutyronitril)
6. NaClO₄ + PC + MMA + EDMA + AIBN (chloristan sodný + polykarbonát + metylmetakrylát + ethylendioxy-methylamfetamin + azobisisobutyronitril)
7. NaClO₄ + PC + MMA + SuperACRYL (chloristan sodný + polykarbonát + metylmetakrylát + superacryl)
8. NaClO₄ + PC + MMA + SuperACRYL

5.2 Průběh měření

Měření bylo realizováno opět na Ústavu přístrojové techniky Akademie věd České republiky. Pomocí MR tomografu byl měřen relaxační čas atomů sodíku ²³Na v různých časech.

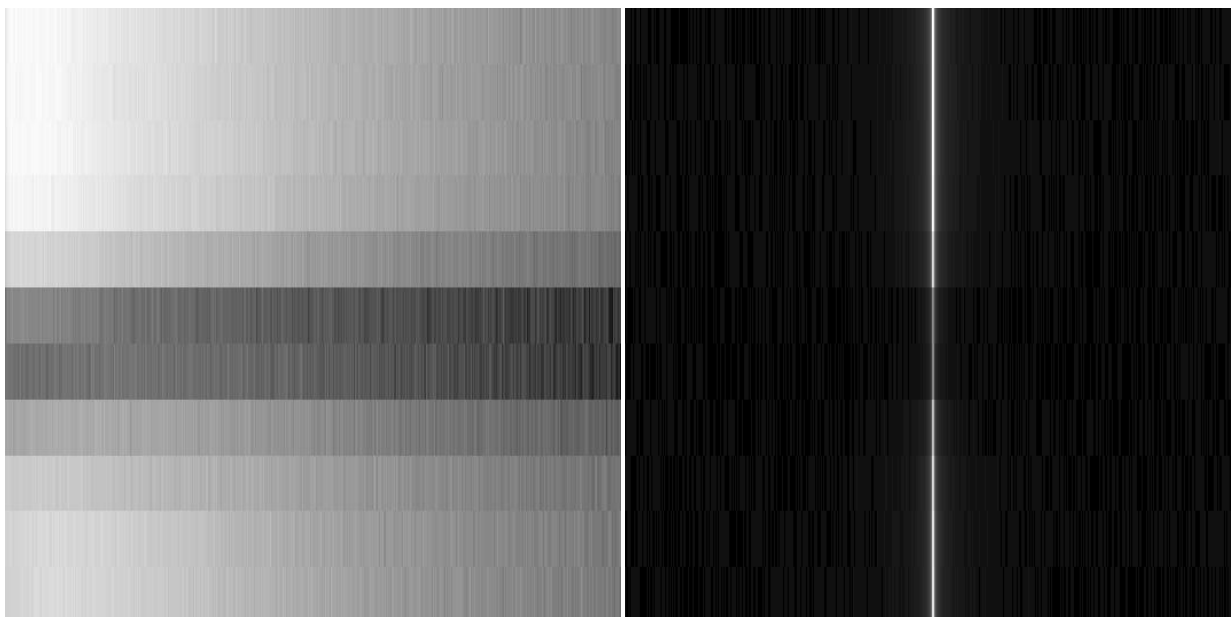
- Vzorek 1 (H₂O + 10% NaCl) byl referenční a byl tedy měřen pouze jedenkrát, a to na začátku měření (v čase 0 minut).
- Vzorek 2 (NaClO₄ + PC) byl měřen na začátku a na konci měření (po 180 minutách), celou dobu byl vystaven pokojové teplotě.
- Vzorky 3, 4 a 5 (NaClO₄ + PC + MMA, NaClO₄ + PC + MMA + EDMA a NaClO₄ + PC + MMA + AIBN) byly změřeny taktéž na začátku a na konci měření (po 180 minutách), byly ale celou dobu zahřívány při teplotě cca 60°C.
- Vzorky 6 a 7 (NaClO₄ + PC + MMA + EDMA + AIBN a NaClO₄ + PC + MMA + SuperACRYL) byly měřeny po 30 minutách, tedy v časech 0, 30, 60, 90, 120, 150 a 180min. Po celou dobu experimentu byly vzorky zahřívány při teplotě 60°C, před vložením vzorků do tomografu byly tyto umístěny na magnetickou míchačku a po zchlazení na pokojovou teplotu byly měřeny.
- Vzorek 8 (NaClO₄ + PC + MMA + SuperACRYL) byl také měřen po 30 minutách, nebyl ale zahříván, celou dobu tuhl na magnetické míchačce při pokojové teplotě.

U každého vzorku byly měřeny oba relaxační časy. Měření relaxačních časů T_1 probíhalo metodou Inversion Recovery (IR), měření relaxačních časů T_2 metodou Hahnova Echa (HE) a metodou pološířky.

5.3 Zpracování naměřených hodnot

Zpracovávání výsledků probíhalo za pomoci programů Marevisi a Matlab. V programu Marevisi sloužil k úpravě obrazových dat získaných z tomografu.

Při analyzování relaxačního času T_1 se do programu Marevisi načetla obrazová data z tomografu pořízená metodou Inversion Recovery (IR) (obr. 21a). Jednotlivé vodorovné pruhy označují časy, ve kterých byl do vzorku vyslán magnetický impuls (v případě metody IR byly tyto časy 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 a 2000ms). Poté se provedla rychlá Fourierova transformace (FFT) a odstranila se komplexní složka (obr. 21b). Takto upravená data jsem dále zpracovával programem Matlab, který v každém proužku (tedy v každém měřeném čase) našel maximální hodnotu koeficientu. Získaná data byla využita k výpočtu relaxačního času T_1 pomocí rovnice (5) a k vykreslení relaxační křivky.



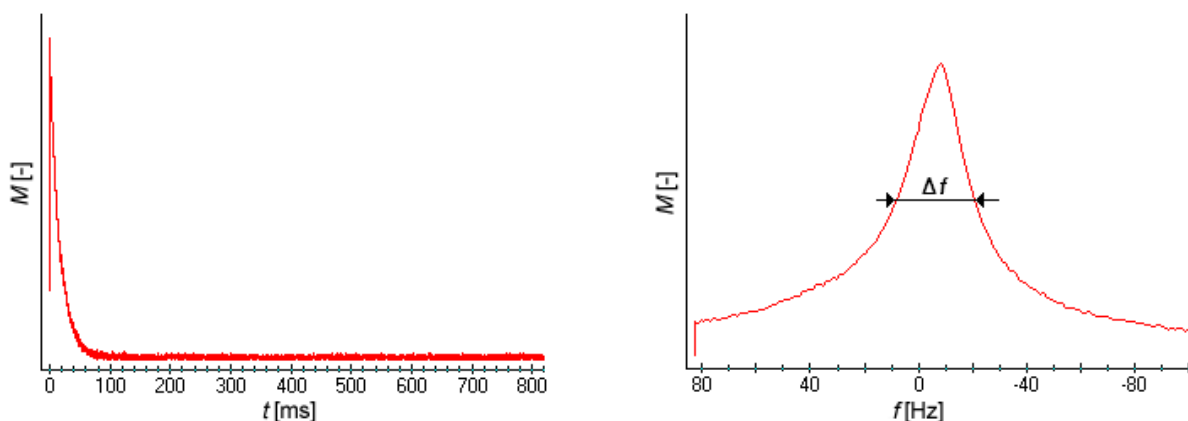
Obr. 21 – Analýza obrazových dat programem Marevisi pro vzorek 1 v čase 0 min. a) před provedením FFT. b) po provedení FFT

Analyzování obrazových dat pořízených metodou Hahnova echa probíhalo podobně jako v prvním případě, pouze s tím rozdílem, že s obrazovými daty nebyla prováděna FFT. V tomto případě byly měřicí impulzy vysílány v časech 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 30, 50, 100 a 150 ms. Ke zjištění relaxačního času T_2 a vytvoření relaxační křivky byla použita rovnice (7).

Relaxační čas T_2 byl měřen ještě jednou metodou, a to metodou pološířky. Tomografem byl vyslán pouze jeden impulz a snímala se klesající úroveň FID signálu. Naměřený signál jsem zpracovával opět pomocí programu Marevisi. Pomocí FFT jsem převedl signál z časové oblasti do kmitočtového spektra, zjistil maximální úroveň signálu a poté zjistil šířku pásma v polovině maximální úrovně signálu (obr. 22). Získanou hodnotu jsem dosadil do vzorce (9). Z této rovnice jsem získal hledaný relaxační čas T_2 .

$$\Delta f \cdot \pi = \frac{1}{T_2}, \quad (9)$$

kde Δf je šířka měřeného pásma a T_2 hledaný relaxační čas.



Obr. 22 – Určování relaxačního času T_2 metodou pološířky pro vzorek 1 v čase 0 min. a) signál v časové oblasti b) kmitočtové spektrum signálu

5.4 Výsledky měření

5.4.1 Relaxační časy T_1

Výše uvedeným způsobem byly zjištěny relaxační časy a relaxační křivky jednotlivých vzorků gelů. U každého vzorku byl měřen relaxační čas T_1 metodou Inversion Recovery (IR) a relaxační čas T_2 metodami Hahnova Echa a pološířkou. V tab. 5 jsou uvedeny úrovně signálů a relaxační časy T_1 měřené metodou IR. Tyto hodnoty byly získány pomocí rovnice

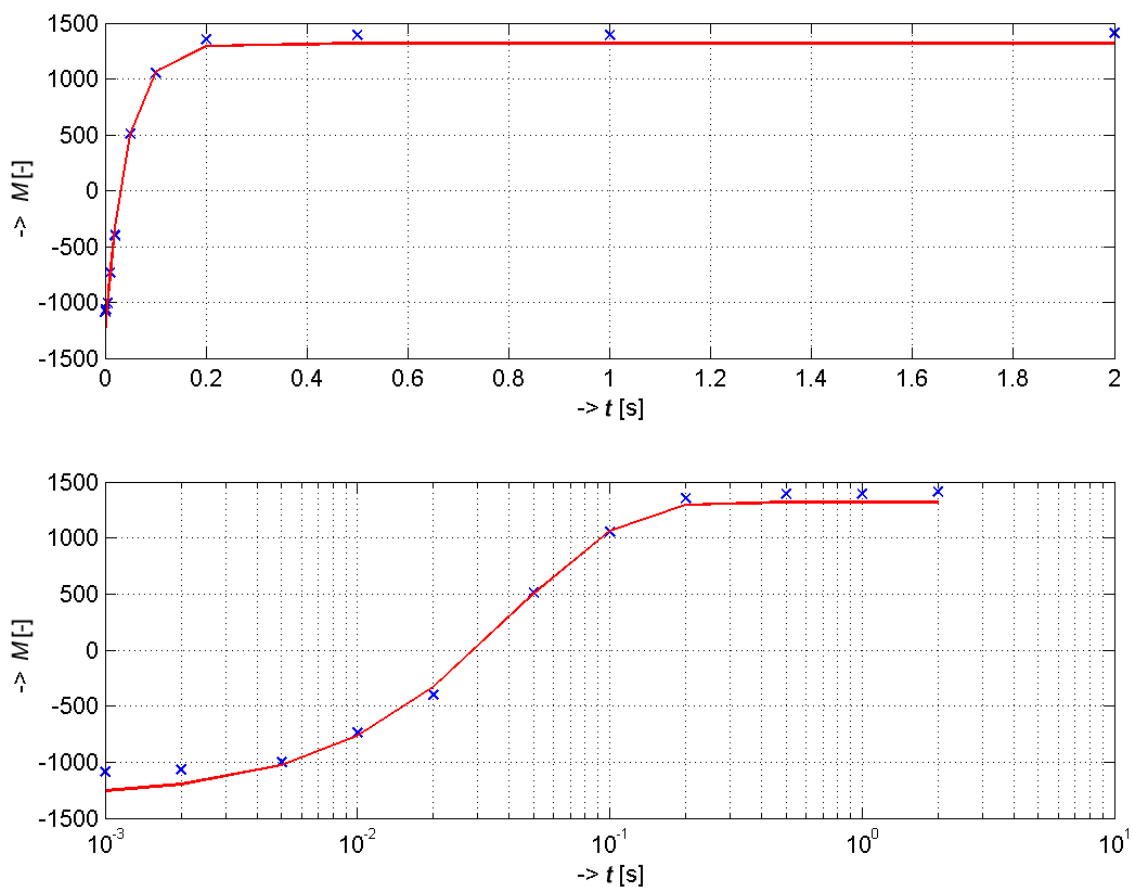
$$k = M \cdot \left(1 - 2 \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right), \quad (10)$$

kde M označuje úroveň magnetizace, t označuje čas měřicí sekvence a T_1 relaxační čas v sekundách. V tab. 5 jsou pro lepší přehlednost relaxační časy T_1 uvedeny v milisekundách.

Tab. 5 - Úrovně signálů a relaxační časy T_1

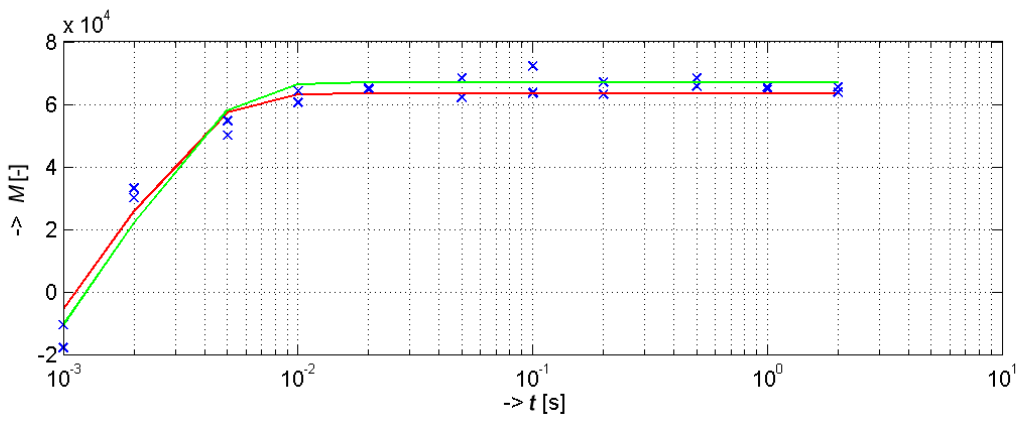
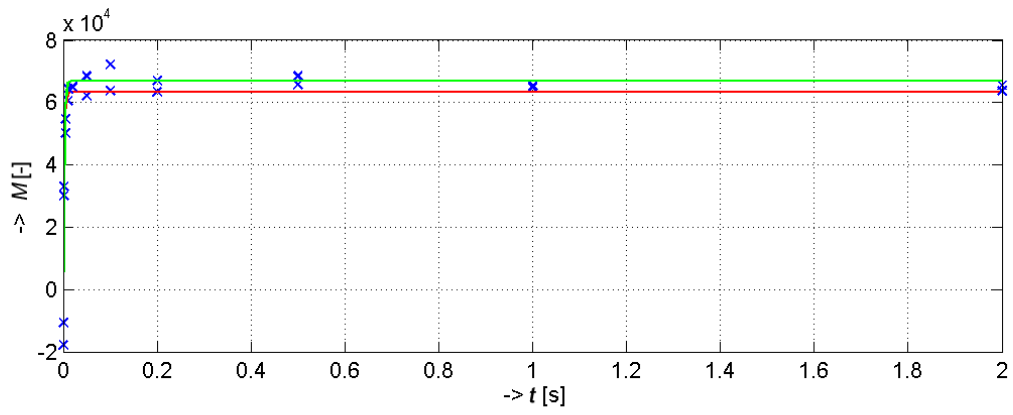
Vzorek		Čas měření [min]						
		0	30	60	90	120	150	180
1	M [-]	1317,9	-	-	-	-	-	-
	T_1 [ms]	42,60	-	-	-	-	-	-
2	M [-]	63450	-	-	-	-	-	66996
	T_1 [ms]	1,70	-	-	-	-	-	1,80
3	M [-]	162480	-	-	-	-	-	162860
	T_1 [ms]	5,50	-	-	-	-	-	6,10
4	M [-]	154180	-	-	-	-	-	124880
	T_1 [ms]	5,30	-	-	-	-	-	6,10
5	M [-]	138960	-	-	-	-	-	3686,9
	T_1 [ms]	5,10	-	-	-	-	-	0,36
6	M [-]	155170	4581,5	3995,1	4169,4	4253	5074,9	3624
	T_1 [ms]	5,10	0,39	1,80	1,90	1,90	0,41	0,03
7	M [-]	106200	34745	33852	22662	9787,8	6886,5	4381
	T_1 [ms]	4,30	1,70	1,80	1,60	1,70	1,80	1,90
8	M [-]	100190	76995	59419	50916	41491	36275	32268
	T_1 [ms]	3,90	2,50	2,20	2,10	1,90	1,90	1,80

Výše uvedené hodnoty jsou lépe vidět v následujících grafech, které vyjadřují relaxační křivky pro všechny časy, ve kterých byly vzorky měřeny. Na obr. 23 je zobrazena relaxační křivka T_1 referenčního vzorku ($H_2O+NaCl$). Tento vzorek byl změřen pouze jednou, a to v čase 0 minut.

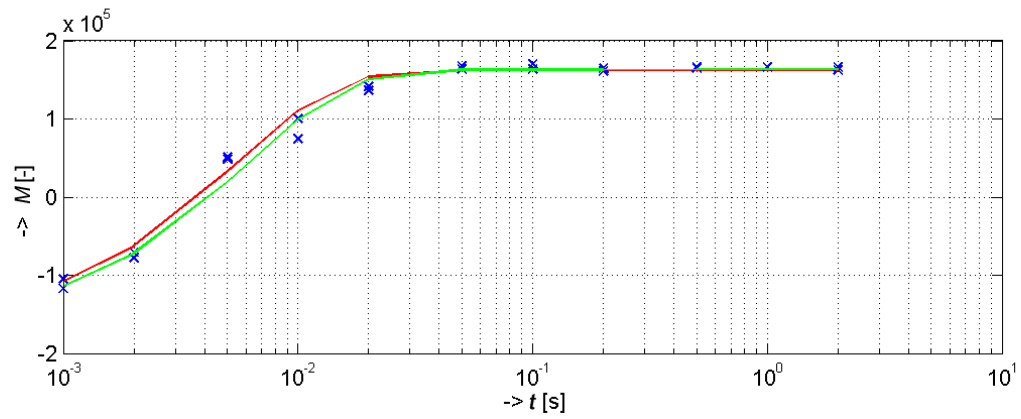
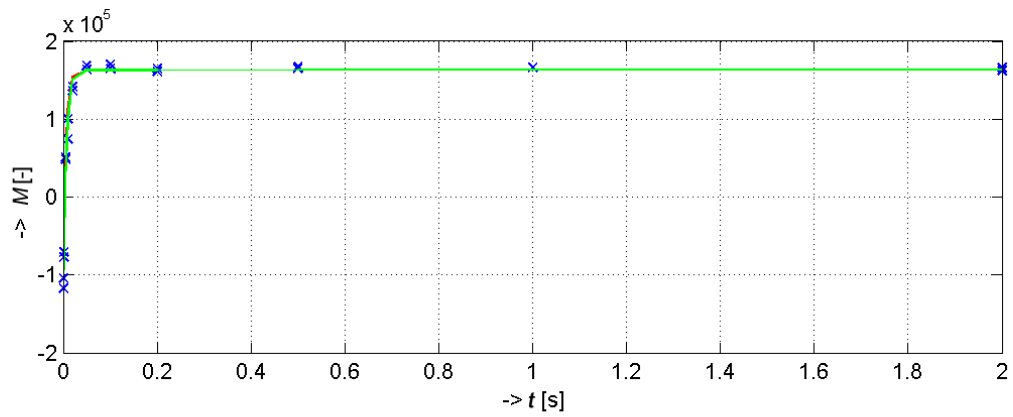


Obr. 23 – Relaxační křivka T_1 pro vzorek 1 (referenční). a) lineární časová osa, b) log. časová osa

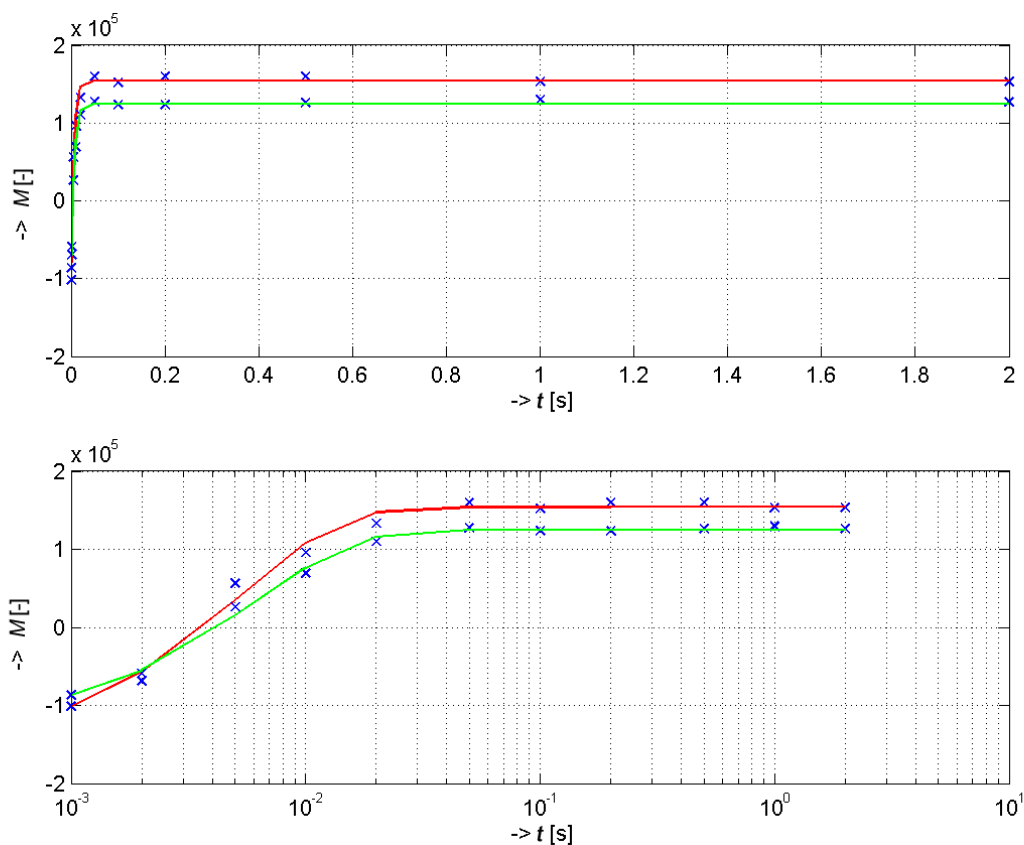
Relaxační křivky vzorků 2, 3 a 4 ($NaClO_4+PC$, $NaClO_4+PC+MMA$ a $NaClO_4+PC+MMA+EDMA$), které jsou zobrazeny na obr. 24, obr. 25 a obr. 26 jsou si velmi podobné. Červené křivky zobrazují průběh relaxace v čase 0 minut, zelené křivky v čase 180 minut. Z grafů je patrné, že se průběh relaxace ani po 3 hodinách tuhnutí vzorků nezměnil, což dokazují také relaxační časy T_1 , které jsou u vzorků 3 a 4 v čase 180 minut totožné (6,1 ms). U vzorku 2 se relaxační čas T_1 změnil také jen nepatrně, a to z 1,7 ms na 1,8 ms.



Obr. 24 – Relaxační křivky T_1 pro vzorek 2 v čase 0 min (červená) a 180 min (zelená)

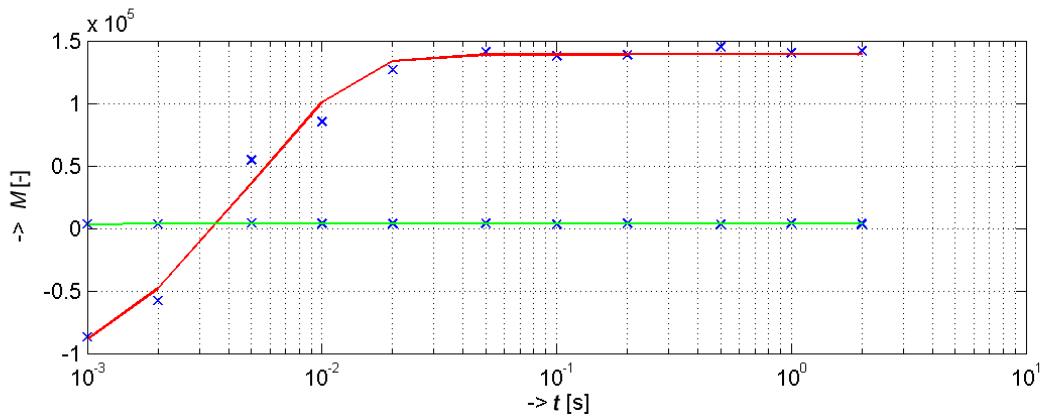
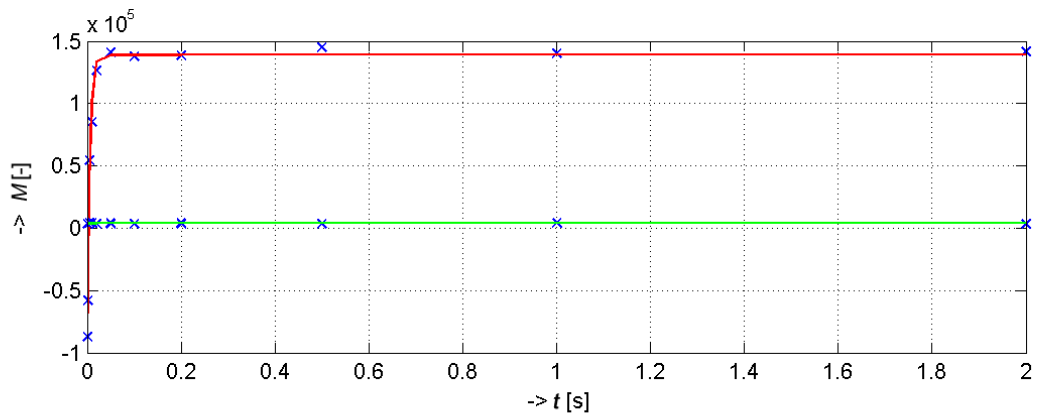


Obr. 25 – Relaxační křivky T_1 pro vzorek 3 v čase 0 min (červená) a 180 min (zelená)

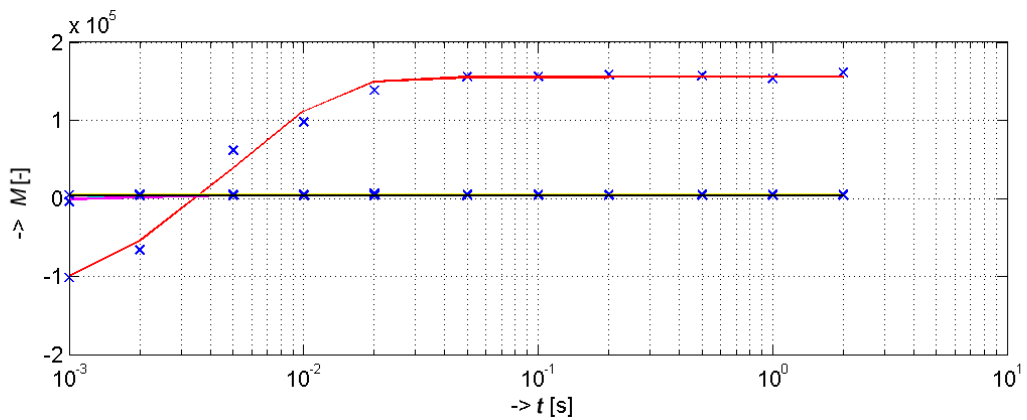
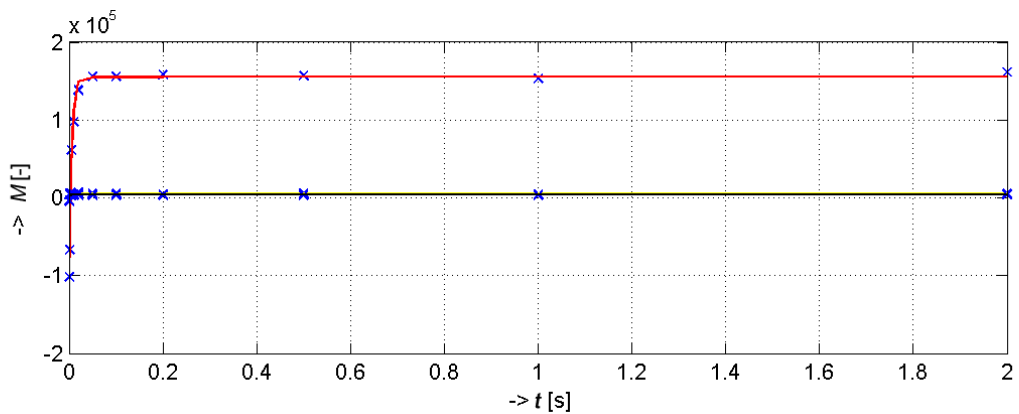


Obr. 26 – Relaxační křivky T_1 pro vzorek 4 v čase 0 min (červená) a 180 min (zelená)

Na obr. 27 a obr. 28 jsou zobrazeny relaxační křivky vzorků 5 a 6 ($\text{NaClO}_4 + \text{PC} + \text{MMA} + \text{AIBN}$ a $\text{NaClO}_4 + \text{PC} + \text{MMA} + \text{EDMA} + \text{AIBN}$). Zatímco na začátku měření (v čase 0 minut) oba vzorky relaxují s časem T_1 5,1 ms, už po 30 minutách tvrdnutí klesá relaxační čas vzorku 6 na 0,4 ms. U vzorku 5 tuto hodnotu neznáme, protože v čase 30 minut nebyl měřen. Po 3 hodinách tuhnutí ale mají oba vzorky téměř totožné relaxační časy, a to 0,36 ms u vzorku 5 a 0,03 ms u vzorku 6. Příčinou prudkého poklesu času T_1 během prvních 30 minut tuhnutí je zřejmě iniciátor polymerizace AIBN, díky kterému vzorky zpolymerizovaly, a to zřejmě způsobilo, že klesla pohyblivost atomů sodíku. Relaxační čas T_1 u vzorku 5 se však nedá označit za důvěryhodný, protože v průběhu měření byl tento vzorek neúmyslně přiveden do varu a struktura vzorku tohoto gelu tak mohla být poškozena. Tomuto předpokladu by nasvědčoval velmi malý relaxační čas po 180 minutách měření. Možnou příčinou varu by mohlo být smíchání MMA s ostatními sloučeninami. MMA má za normálních okolností bod varu cca při 101°C a smícháním s ostatními sloučeninami mohl jeho bod varu klesnout na nižší teplotu.

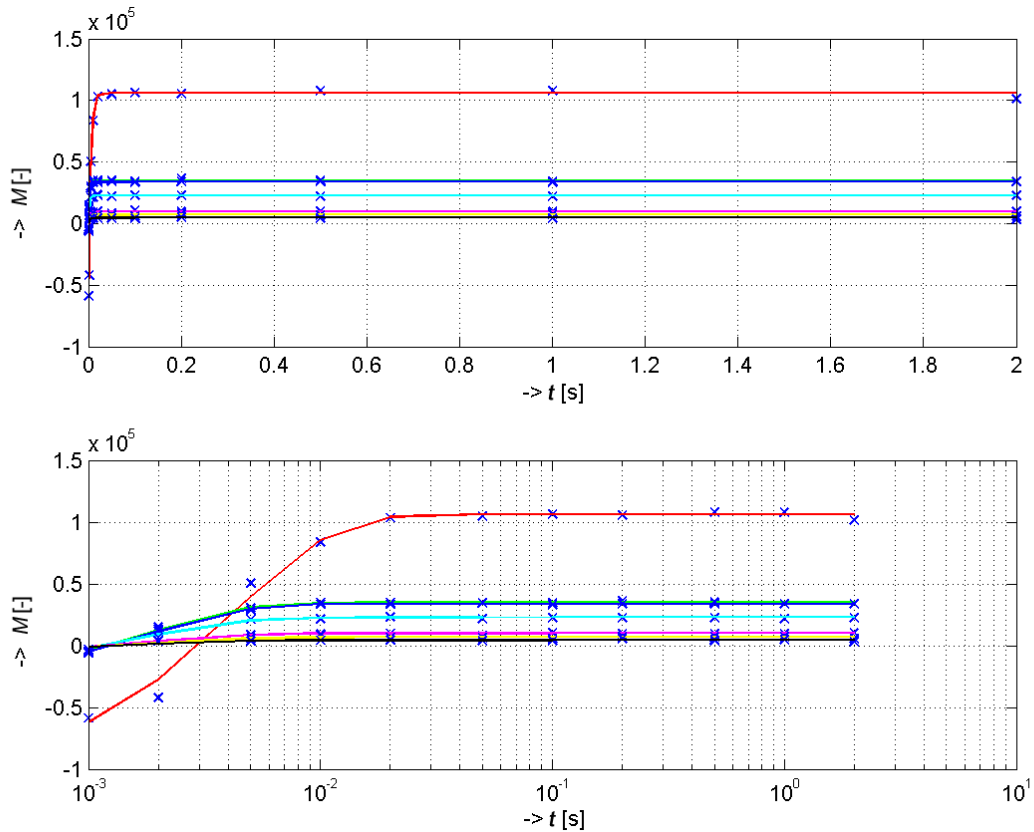


Obr. 27 – Relaxační křivky T_1 pro vzorek 5 v čase 0 min (červená) a 180 min (zelená)

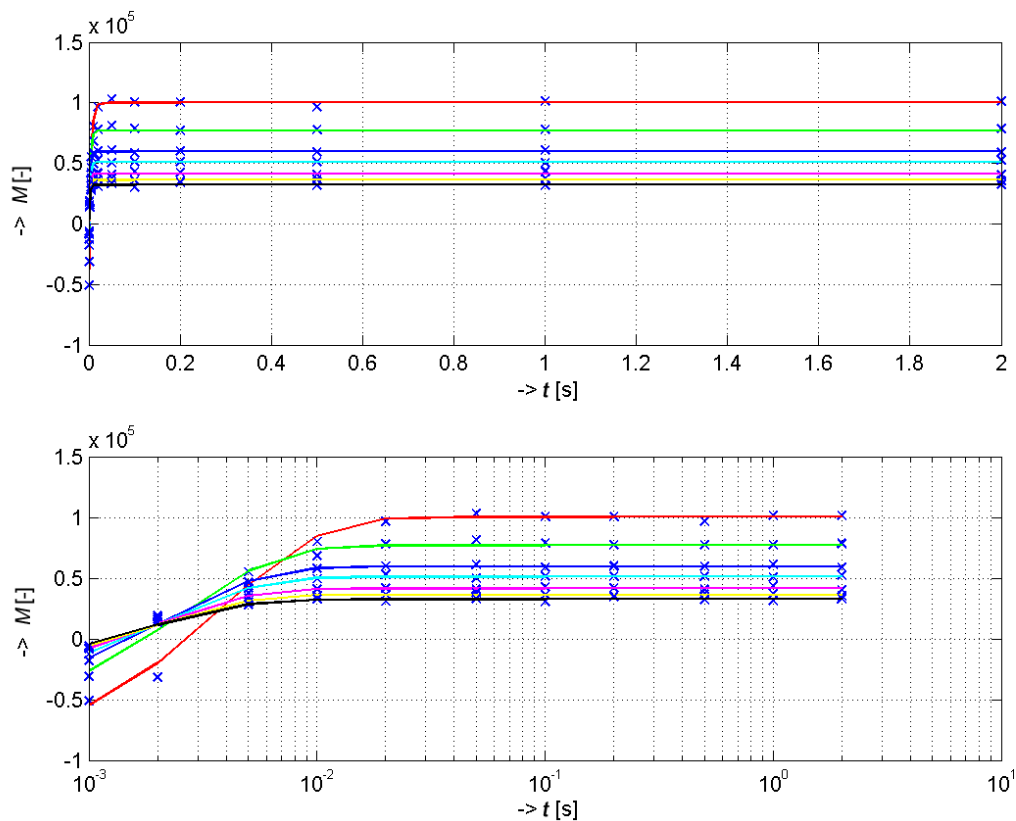


Obr. 28 – Relaxační křivky T_1 pro vzorek 6 v časech 0 min (červená), 30 min (zelená), 60 min (modrá), 90 min (azurová), 120 min (purpurová), 150 min (žlutá) a 180 min (černá)

Vzorky 7 a 8, jejichž relaxační křivky T_1 jsou vidět na obr. 29 a obr. 30, byly totožné ($\text{NaClO}_4+\text{PC}+\text{MMA}+\text{SuperACRYL}$), ovšem vzorek 7 byl po dobu 3 hodin zahříván při teplotě 60°C a vzorek 8 zahříván nebyl. Z grafů je patrné, že zahřívání mělo na vzorek 7 vliv v podobě rychlejšího poklesu relaxačních časů T_1 v závislosti na době tuhnutí. Zatímco u vzorku 7 se snížil T_1 během prvních 30 minut z 4,3 ms na 1,7 ms a pak zůstal konstantní, u vzorku 8 probíhal pokles pomaleji a po celou dobu měření.



Obr. 29 – Relaxační křivky T_1 pro vzorek 7 v časech 0 min (červená), 30 min (zelená), 60 min (modrá), 90 min (azurová), 120 min (purpurová), 150 min (žlutá) a 180 min (černá)



Obr. 30 – Relaxační křivky T_1 pro vzorek 8 v časech 0 min (červená), 30 min (zelená), 60 min (modrá), 90 min (azurová), 120 min (purpurová), 150 min (žlutá) a 180 min (černá)

5.4.2 Relaxační časy T_2

V tab. 6 jsou uvedeny úrovně signálů a relaxační časy T_2 měřené metodou Hahnova Echa. Tyto hodnoty byly získány pomocí rovnice

$$k = M \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right), \quad (10)$$

kde M označuje úroveň magnetizace, t označuje čas měřicí sekvence a T_2 relaxační čas v sekundách. V tab. 6 jsou relaxační časy T_2 uvedeny v milisekundách kvůli lepší přehlednosti.

Tab. 6 – Úrovně signálů a relaxační časy T_2 změřené Hahnovým Echem

Vzorek		Čas měření [min]						
		0	30	60	90	120	150	180
1	$M [-]$	538	-	-	-	-	-	-
	T_2 [ms]	15,4	-	-	-	-	-	-
2	$M [-]$	5082	-	-	-	-	-	3958
	T_2 [ms]	1,7	-	-	-	-	-	1,9
3	$M [-]$	1582	-	-	-	-	-	1137
	T_2 [ms]	3,4	-	-	-	-	-	3,6
4	$M [-]$	1477	-	-	-	-	-	1076
	T_2 [ms]	3,4	-	-	-	-	-	3,6
5	$M [-]$	1386	-	-	-	-	-	420
	T_2 [ms]	3,2	-	-	-	-	-	1,3
6	$M [-]$	1442	246520	24435	4310	67598	155360	3234
	T_2 [ms]	3,4	0,5	0,63	0,9	0,55	0,52	0,9
7	$M [-]$	2391	29744	19011	29359	34889	23036	5203
	T_2 [ms]	2,5	1,0	1,1	0,9	0,75	0,71	0,84
8	$M [-]$	2493	3920	5914	7802	11836	14244	25582
	T_2 [ms]	2,4	1,9	1,6	1,4	1,2	1,2	1,0

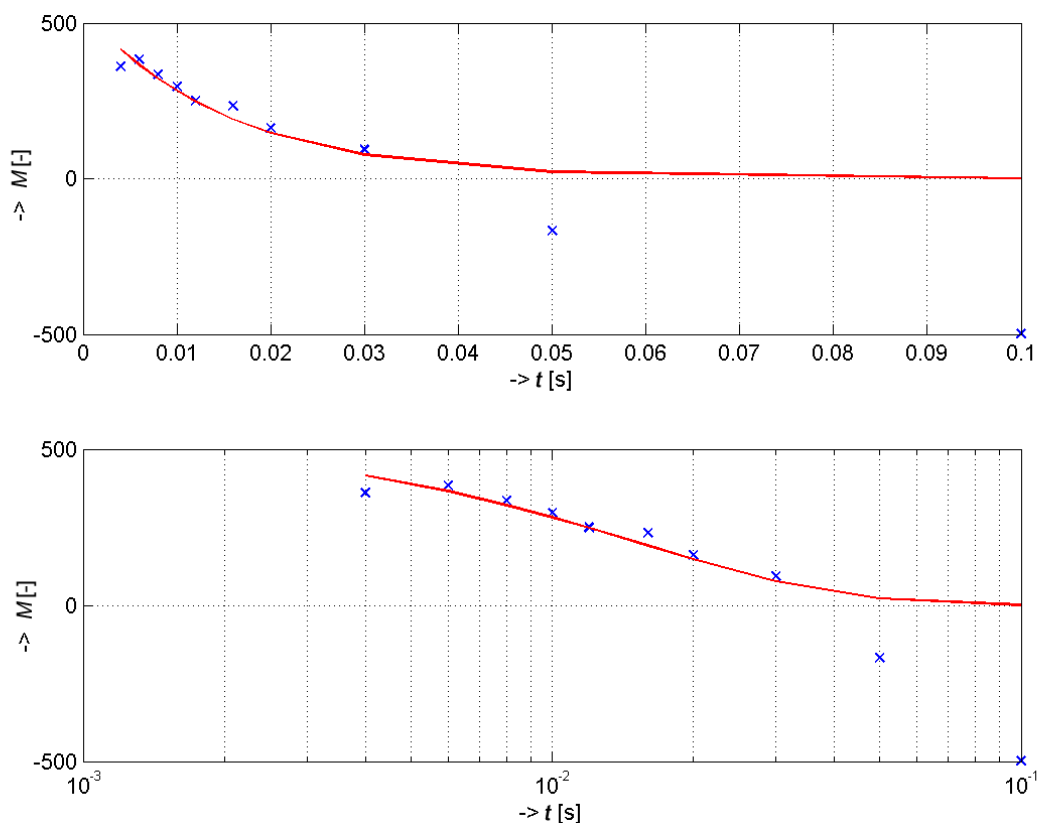
V tab. 7 jsou uvedeny relaxační časy T_2 změřené metodou pološířky. Tyto časy byly získány pomocí vztahu (9).

Tab. 7 - Relaxační časy T_2 změřené metodou pološířky

Vzorek		Čas měření [min]						
		0	30	60	90	120	150	180
1	T_2 [ms]	10,10	-	-	-	-	-	-
2	T_2 [ms]	1,53	-	-	-	-	-	1,55
3	T_2 [ms]	3,45	-	-	-	-	-	4,24
4	T_2 [ms]	3,33	-	-	-	-	-	3,10
5	T_2 [ms]	3,54	-	-	-	-	-	0,00
6	T_2 [ms]	3,57	0,22	0,55	0,40	0,40	0,46	0,62
7	T_2 [ms]	2,32	0,81	0,78	0,56	0,47	0,51	0,50
8	T_2 [ms]	2,24	1,98	1,91	1,85	1,81	1,72	1,62

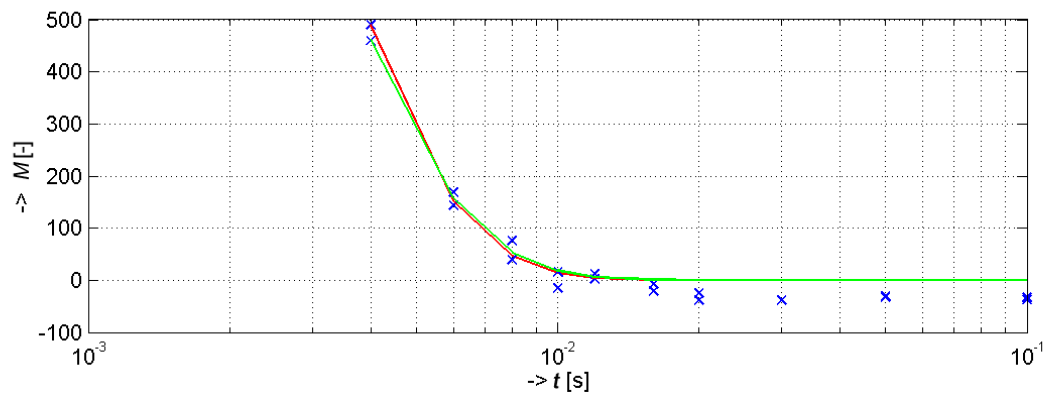
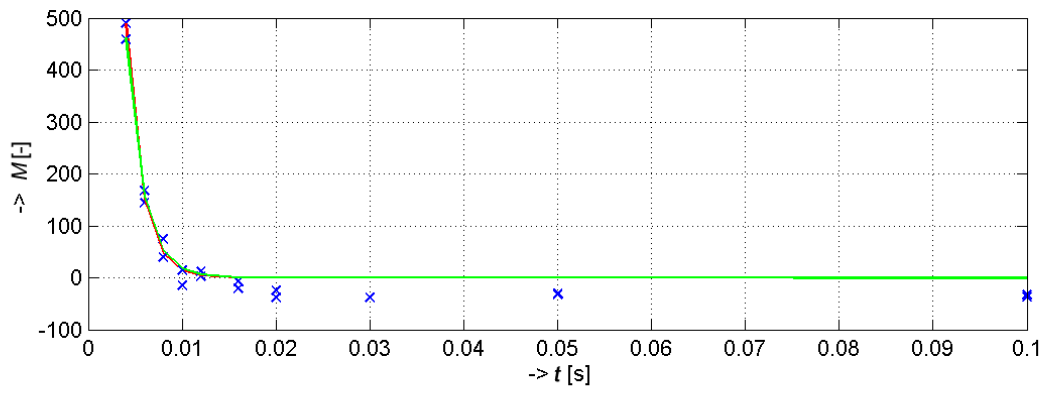
Výše uvedené hodnoty relaxačních časů T_2 jsou uvedeny na následujících grafech. Grafy se ovšem vztahují pouze k relaxačním časům měřeným metodou HE. Grafy relaxačních časů T_2 změřených metodou pološířky by nám neposkytovaly žádné užitečné informace o průběhu relaxace, proto zde nejsou zahrnuty.

Na obr. 31 je zobrazena relaxační křivka T_2 referenčního vzorku ($H_2O + 10\%NaCl$). Vzorek byl měřen pouze jednou, a to na začátku měření (v čase 0 min). Relaxační čas T_2 změřený metodou HE činil 15,4 ms, T_2 změřený metodou pološířky činil 10,1 ms.

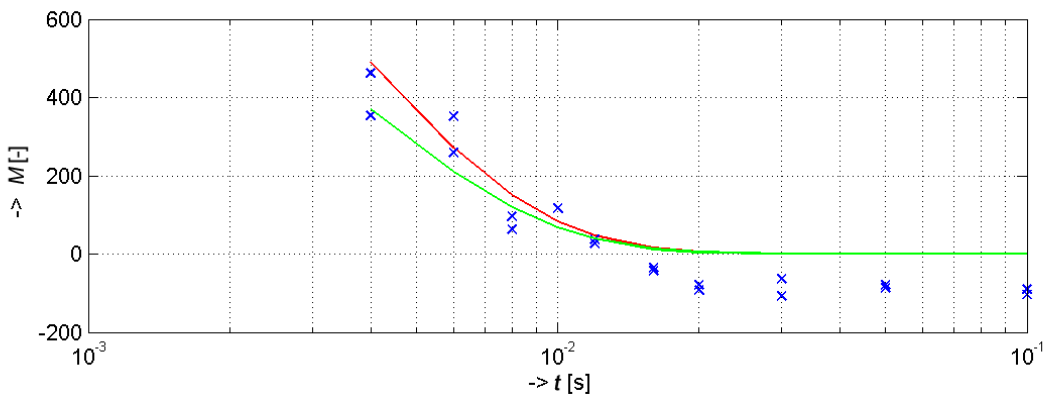
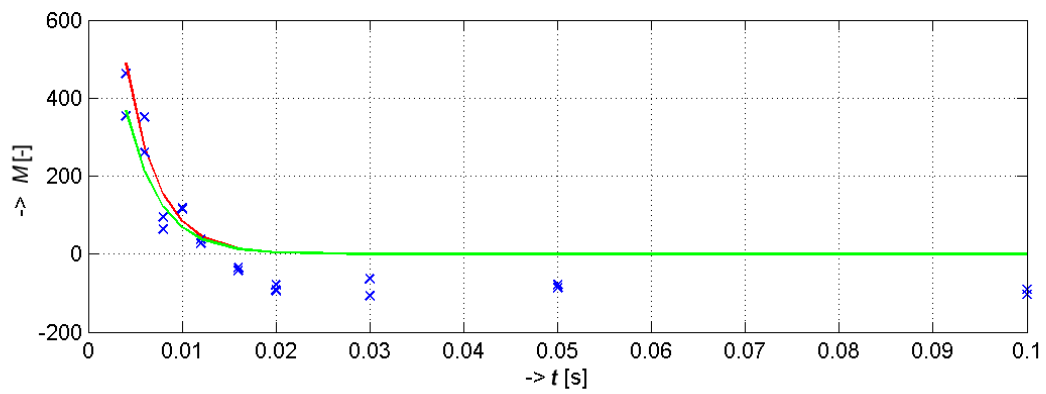


Obr. 31 - Relaxační křivka T_2 pro vzorek 1 (referenční). a) lineární časová osa, b) log. časová osa

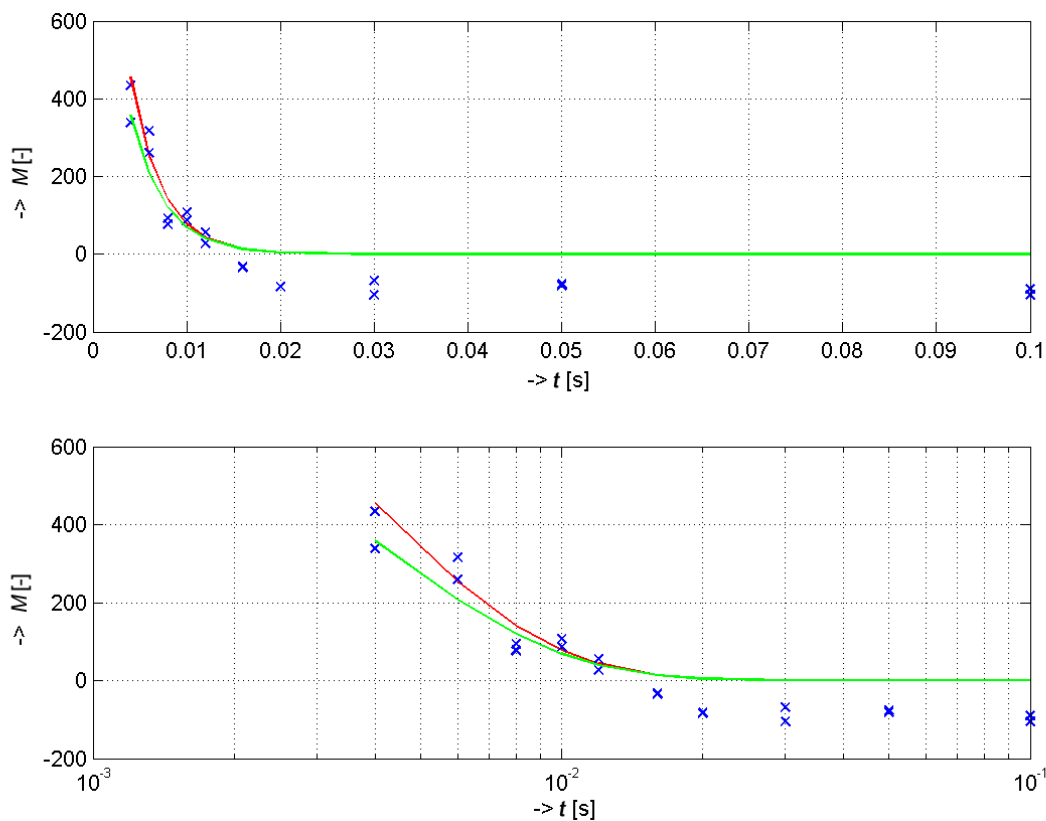
Stejně jako v případě relaxačních křivek T_1 jsou si i relaxační křivky T_2 vzorků 2, 3 a 4 (NaClO_4+PC , $\text{NaClO}_4+\text{PC}+\text{MMA}$ a $\text{NaClO}_4+\text{PC}+\text{MMA}+\text{EDMA}$) velmi podobné, zejména u vzorků 3 a 4. Grafy těchto vzorků jsou zobrazeny na obr. 32, obr. 33 a obr. 34. Relaxace vzorku 2 se po 180 minutách změnila jen minimálně, a to z 1,7 ms na 1,9 ms (změřeno metodou HE), časy zjištěné metodou pološířky jsou identické (1,5 ms). U vzorků 3 a 4 jsou relaxační časy T_2 změřené metodou HE identické na začátku (3,4 ms) i na konci měření (3,6 ms). Metodou pološířky byly pro vzorek 3 zjištěny časy 3,45 ms a 4,24 ms (pro časy 0 minut a 180 minut), pro vzorek činily tyto relaxační časy T_2 3,33 ms a 3,1 ms (pro 0 minut a 180 minut).



Obr. 32 – Relaxační křivky T_2 pro vzorek 2 v čase 0 min (červená) a 180 min (zelená)

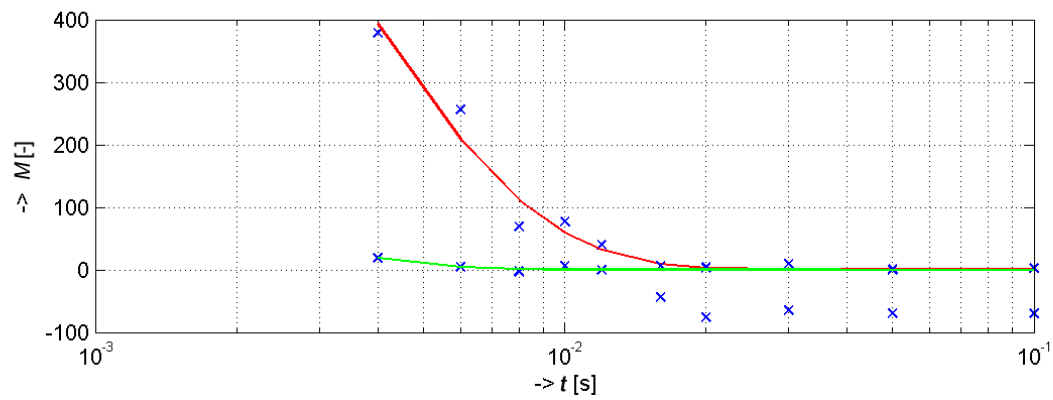
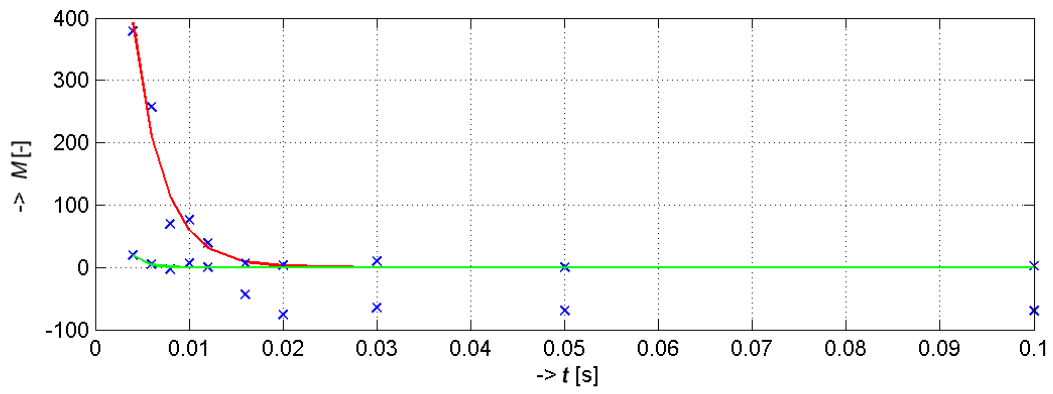


Obr. 33 – Relaxační křivky T_2 pro vzorek 3 v čase 0 min (červená) a 180 min (zelená)

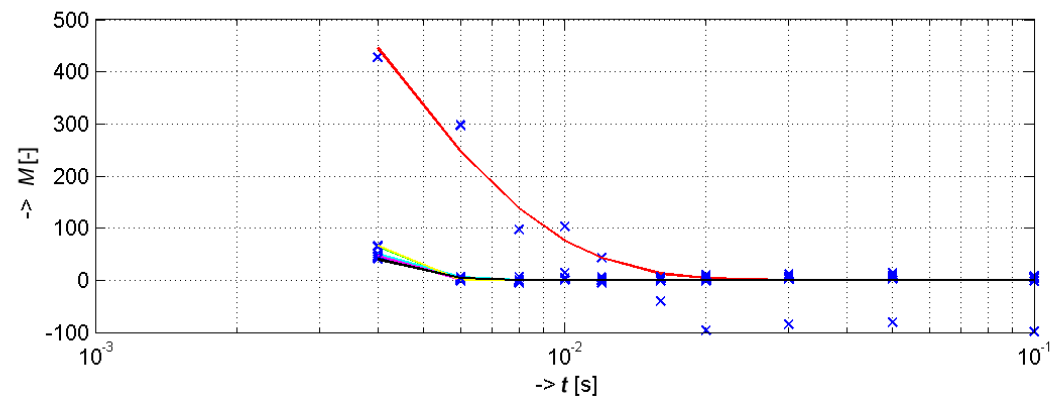
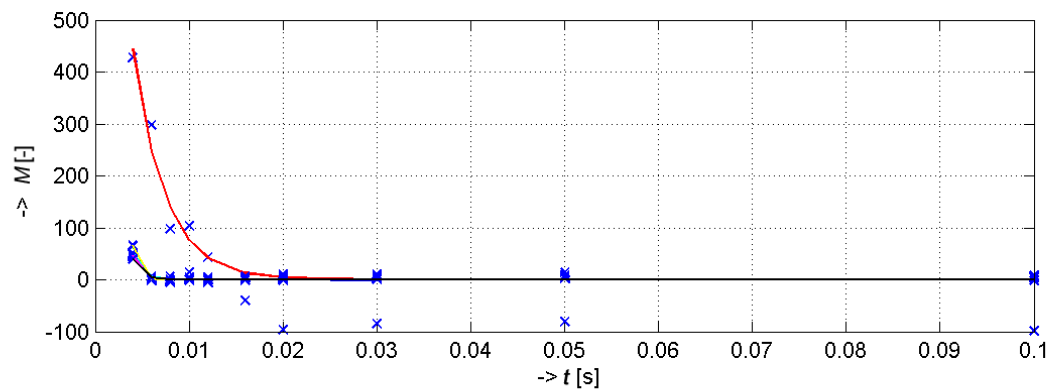


Obr. 34 – Relaxační křivky T_2 pro vzorek 4 v čase 0 min (červená) a 180 min (zelená)

U vzorku 5 (obr. 35) je hodnocení relaxační křivky T_2 v čase 180 minut diskutabilní. Jak už bylo zmíněno při hodnocení relaxační křivky T_1 , tento vzorek byl zřejmě poškozen varem. V čase 0 minut činil relaxační čas T_2 změřený metodou HE 3,2 ms, zatímco v čase 180 minut 1,3 ms. Čas T_2 pořízený metodou pološířky činil v čase 0 minut 3,54 ms, v čase 180 minut se relaxační čas nepodařilo zjistit kvůli nízké hodnotě vektoru magnetizace a vysoké hodnotě šumu v měřeném signálu. Relaxační křivky T_2 vzorku 6 (obr. 36) vyjadřují stejnou situaci jako křivky T_1 . Tuhnutí vzorku proběhlo rychle, prakticky během prvních 30 minut měření, což mělo za následek pokles relaxačního času T_2 z 3,57 ms na 0,22 ms. Poté relaxační čas T_2 zůstal ve zhruba stejných hodnotách. Tento pokles, jak již bylo uvedeno u relaxačních časů T_1 , zřejmě způsobuje u vzorku 5 i 6 iniciátor polymerizace AIBN.

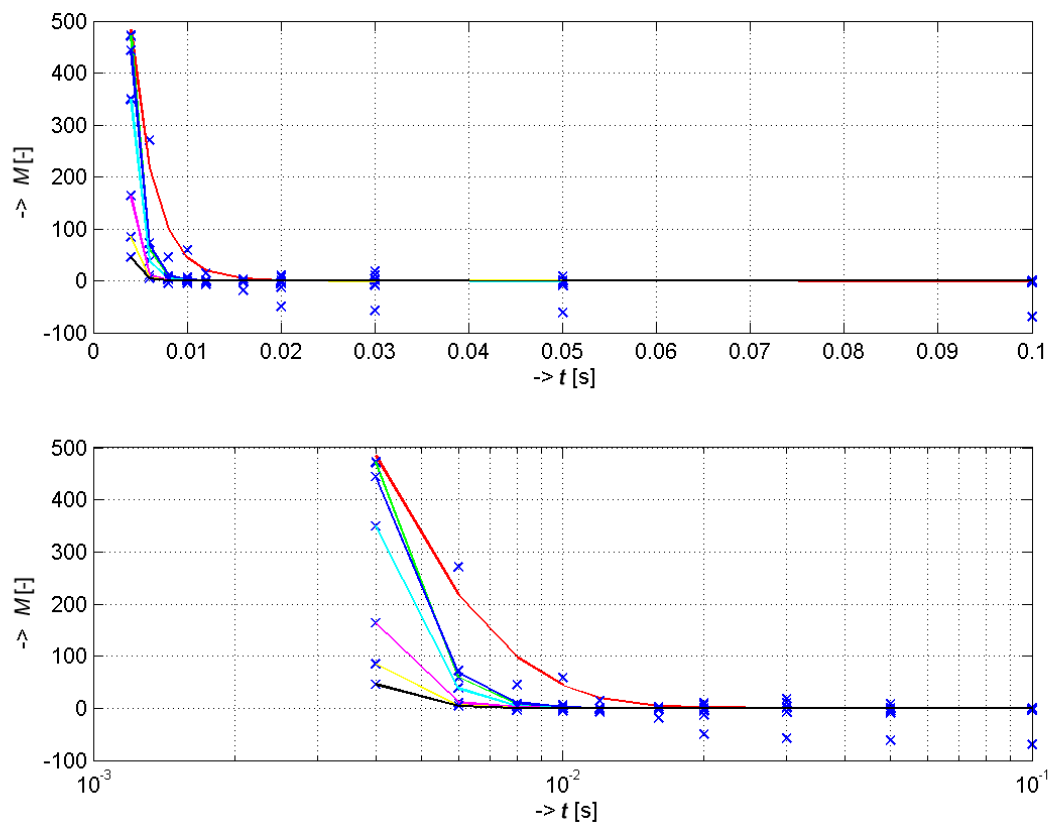


Obr. 35 – Relaxační křivky T_2 pro vzorek 5 v čase 0 min (červená) a 180 min (zelená)

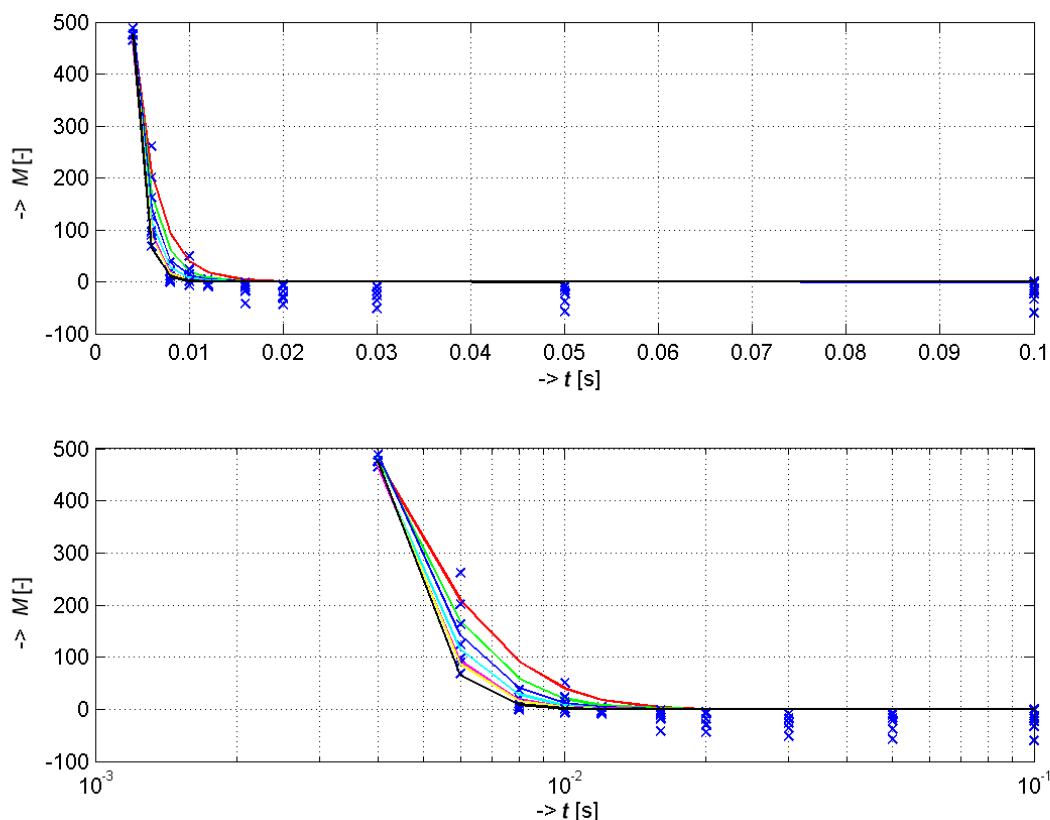


Obr. 36 – Relaxační křivky T_2 pro vzorek 6 v časech 0 min (červená), 30 min (zelená), 60 min (modrá), 90 min (azurová), 120 min (purpurová), 150 min (žlutá) a 180 min (černá)

Relaxační křivky T_2 vzorků 7 a 8 ($\text{NaClO}_4+\text{PC}+\text{MMA}+\text{SuperACRYL}$) jsou vidět na obr. 37 a obr. 38. Oba vzorky měly stejné složení, ale vzorek 7 byl na rozdíl od vzorku 3 hodiny zahříván při teplotě 60°C za účelem rychlejšího vytvrnutí vzorku. Z grafů je patrné, že urychlení tuhnutí u vzorku 7 mělo za následek nižší hodnoty vektoru magnetizace (slabší měřený signál) v časech delších než 90 minut. U vzorku 8, který tuhl 3 hodiny při pokojové teplotě, jsou zejména hodnoty vektoru magnetizace v čase 0 minut na stejné úrovni. Relaxační čas T_2 vzorku 7 změřený metodou HE činil v čase 0 minut 2,5 ms a v čase 180 minut 0,84 ms. Metodou pološířky jsme zjistili relaxační časy 2,32 ms a 0,5 ms. Relaxační čas T_2 vzorku 8 změřený metodou HE činil v čase 0 minut 2,4 ms a v čase 180 minut 1 ms. Metodou pološířky jsme zjistili relaxační časy 2,24 ms a 1,62 ms.



Obr. 37 – Relaxační křivky T_2 pro vzorek 7 v časech 0 min (červená), 30 min (zelená), 60 min (modrá), 90 min (azurová), 120 min (purpurová), 150 min (žlutá) a 180 min (černá)

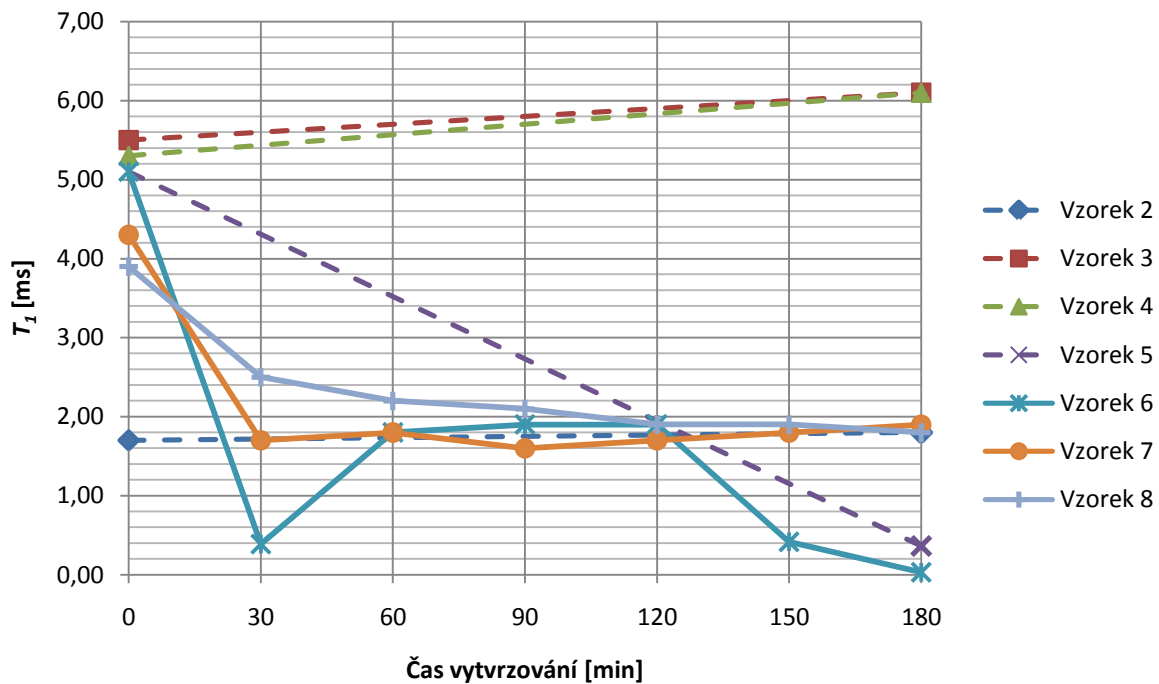


Obr. 38 – Relaxační křivky T_2 pro vzorek 8 v časech 0 min (červená), 30 min (zelená), 60 min (modrá), 90 min (azurová), 120 min (purpurová), 150 min (žlutá) a 180 min (černá)

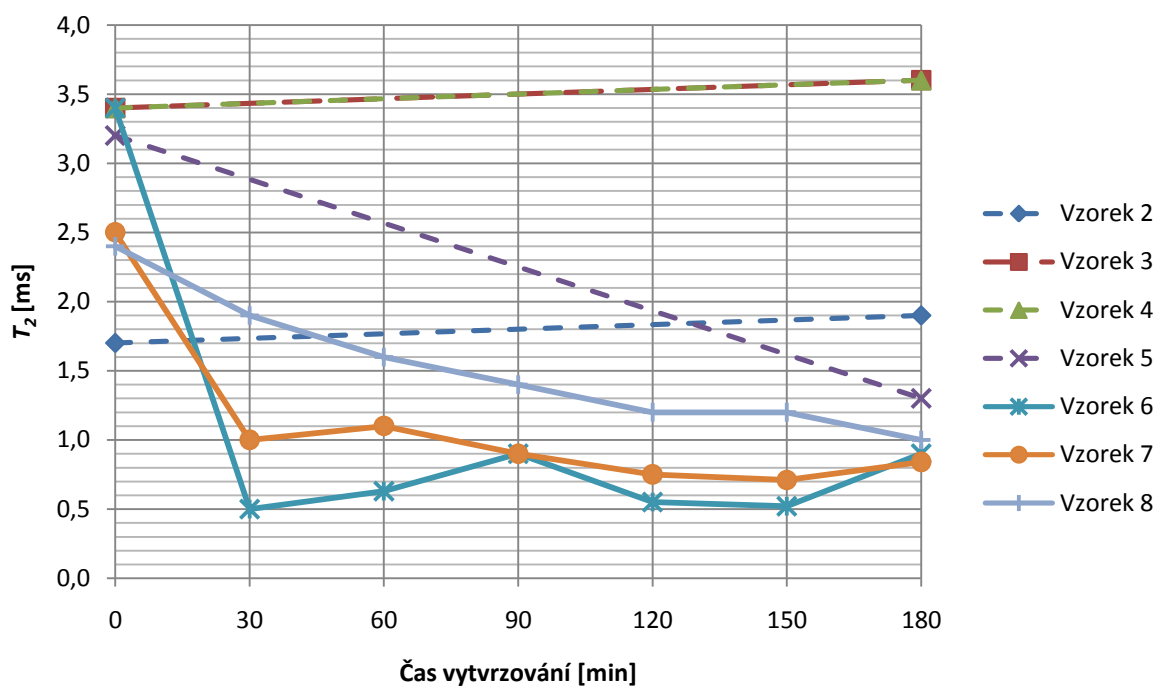
5.4.3 Porovnání relaxačních časů

Na obr. 39 a obr. 40 jsou zobrazeny grafy naměřených relaxačních časů T_1 , resp. T_2 , v závislosti na délce vytvrzování vzorků gelů. Graf na obr. 40 je vyneseno z hodnot naměřených metodou HE. Výsledky naměřené metodou pološířky se s hodnotami zjištěnými metodou HE shodovaly, takže není nutné vynášet graf pro každou metodu zvlášť. Mimo jiné to svědčí o správnosti naměřených relaxačních časů T_2 . Relaxační časy T_1 byly u všech vzorků podle teoretických předpokladů vyšší než relaxační časy T_2 .

Měření dále dokázala, že 3 hodiny dlouhé tuhnutí za vyšších teplot nemělo u vzorků 2 až 4 žádný vliv na relaxační časy a tím pádem ani na pohyblivost atomů sodíku v těchto vzorcích. Ve vzorcích 5 a 6 byl výsledek opačný, po 3 hodinách tuhnutí oba relaxační časy výrazně klesly a to dokazuje, že pohyblivost atomů sodíku klesla také. Vzhledem k tomu, že v obou těchto vzorcích byl přítomný iniciátor polymerizace AIBN, dá se říct, že tato sloučenina má na pohyblivost atomů, a tím i na schopnost elektrolytu vést elektrony, velký vliv. U vzorku 7 je situace podobná, zde je ale iniciátor polymerizace přítomný ve sloučenině SuperAcryl. Vzorek 8 měl stejné složení jako vzorek 7 ($\text{NaClO}_4 + \text{PC} + \text{MMA} + \text{SuperACRYL}$), ale nebyl vytvrzován při teplotě 60°C , nýbrž při pokojové teplotě. Pokles obou relaxačních časů je zde postupný bez výraznějších skoků. Výraznější výkyvy v naměřených hodnotách u vzorku 6 mohly být zapříčiněny tím, že vzorek byl při vkládání do tomografu nedostatečně ochlazený a byl tedy měřen při vyšší teplotě než bylo požadováno.



Obr. 39 - Velikosti relaxačních časů T_1 v závislosti na době vytvrzování



Obr. 40 - Velikosti relaxačních časů T_2 v závislosti na době vytvrzování

Závěr

Nukleární magnetická rezonance je dnes jednou z nepostradatelných diagnostických pomůcek v lékařství. Její hlavní vlastností je, že dokáže neinvazivní metodou pořizovat snímky různých částí těla, a za pomoci počítačové techniky se pak dají tyto snímky použít pro 3D rekonstrukci lidského těla. Kromě toho je NMR hojně používaná technika pro zkoumání struktur různých biologických i anorganických materiálů.

Bakalářská práce je zaměřena na měření relaxačních časů. O délce těchto časů rozhoduje právě struktura a složení zkoumaného materiálu. V teoretické části jsou uvedeny základní principy NMR na atomové úrovni (konkrétně na atomu vodíku), dále z hlediska makromolekulárního a nakonec jsou rozebrány měřicí sekvence, které se pro NMR experimenty používají.

Praktická část bakalářské práce má dvě části. V první části byl měřen vodík H ve třech vzorcích, kterými byl roztok modré skalice, listy gumovníku a jablko. Relaxační časy T_1 vycházely podle předpokladů vyšší než relaxační časy T_2 . Doba relaxace se shodovala i s předpokládaným množstvím vodíku ve vzorku. Roztok modré skalice měl relaxační čas T_1 nejvyšší, pak následovalo jablko a listy gumovníku. Relaxační časy T_2 těchto vzorků byly velmi podobné.

Druhá část praktického oddílu bakalářské práce se zabývá měřením vzorků vodivých gelů, které se zkoumají za účelem využití v lithium-polymerových akumulátorech (u těchto vzorků byl měřen výskyt sodíku ^{23}Na). U všech osmi vzorků (včetně jednoho referenčního) byly změřeny relaxační časy T_1 (metodou Inversion Recovery) a T_2 (metodou Hahnova Echa a metodou pološířky) v různých časových rozestupech, mezi kterými byly některé vzorky zahřívány, aby se urychlilo jejich tuhnutí.

Vzorky 2, 3 a 4 si byly v průběžích relaxačních křivek velmi podobné, dá se říct, že 3 hodiny dlouhé tuhnutí nemělo na jejich relaxační časy žádný výraznější účinek, časy T_1 i T_2 se po 180 minutách změnily pouze minimálně.

Na vzorky 5 a 6 ale mělo tuhnutí naopak výrazný vliv, i když u vzorku 5 se to nedá určit jednoznačně. Jak již bylo zmíněno, v tomto vzorku zřejmě během měření došlo k chemickým reakcím vlivem vysoké teploty, které ovlivnily měření. Po 180 minutách tuhnutí se relaxační čas T_1 i T_2 tohoto vzorku výrazně zkrátil. Podobná situace nastala i u vzorku 6, kde se projevila nízká doba relaxace už po 30 minutách (vzorek 5 nebyl po 30 minutách měřen, nemůžeme tedy určit, jestli byl tento vzorek po této době ve stejném stavu jako vzorek 6). Možným vysvětlením by ale mohla být přítomnost iniciátoru polymerizace AIBN ve vzorcích 5 a 6, protože u vzorků, ve kterých AIBN přítomný nebyl, k tomuto rapidnímu snížení relaxačních časů nedošlo.

Vzorky 7 a 8 měly stejné složení, vzorek 7 byl zahříván a vzorek 8 nikoliv. U obou těchto vzorků klesaly oba relaxační s dobou tuhnutí, u vzorku 7 rychleji, u vzorku 8 pomaleji.

Seznam použité literatury

- [1] Wikipedia.org, <http://www.wikipedia.org>
- [2] HALLIDAY D., ROESNICK R., WALKER J.: Fyzika: Moderní fyzika. Vysoké učení technické v Brně, VUTIUM, Brno 2003
- [3] HORNAK J.P.: The Basics of NMR. <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>, 1997-99
- [4] DRASTICH A.: Medical Imaging Systems. Vysoké učení technické v Brně, Brno 2000
- [5] NMR course: <http://www.chem.queensu.ca/facilities/NMR/nmr/webcourse/index.htm>